Κονδύλης Παναγιώτης

Λατζώνης Πολυνίκης

ΧΗΜΕΙΑ

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ1

2019 - 2020

1. Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση
2. Θερμοχημεία
3. Χημική κινητική
4. Χημική ισορροπία
5. Οξέα - βάσεις και ιοντική ισορροπία

Κονδύλης Παναγιώτης Λατζώνης Πολυνίκης

Χ Η Μ Ε Ι Α

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ1

Χημεία Γ΄ Λυκείου

Τεύχος Γ1

Παναγιώτης Γ. Κονδύλης, Ph.D.
6945-891908
pkondylis@hotmail.com

Πολυνίκης Δ. Λατζώνης
6944-735073
polyneices@gmail.com

Ιούλιος 2019

http://chemistrytopics.xyz/

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

«Παίζοντας» σωστά με τη Χημεία...

Ίσως να σας αρέσει η μουσική ή ίσως ένα συναρπαστικό άθλημα, όπως το ποδόσφαιρο ή η ιστιοσανίδα. Δε μπορείτε, όμως, ποτέ να μάθετε πιάνο πηγαίνοντας στο Μέγαρο μουσικής για ν' ακούσετε ένα κονσέρτο, ούτε μπορείτε να μάθετε να παίζετε ποδόσφαιρο βλέποντας τηλεόραση...

Με παρόμοιο τρόπο δεν μπορείτε να μάθετε Χημεία βλέποντας απλά κάποιον άλλον (π.χ. τον καθηγητή σας, στον πίνακα) να «κάνει» Χημεία. Ούτε διαβάζοντας αποσπασματικά ένα βιβλίο ή τις σημειώσεις σας. Όλα αυτά δεν είναι αρκετά, αν δεν μπορείτε να «κάνετε» Χημεία μόνοι σας.

Αυτό, όμως, απαιτεί εξάσκηση σε συνεχή βάση και βέβαια ότι χρειάζεται να γίνεται σε συνεχή βάση απαιτεί αυτοπειθαρχία μέχρις ότου να γίνει συνήθεια.

Μπορεί κανείς εύκολα να πελαγώσει αν δεν βρίσκει τις γενικές αρχές σε κάθε ένα κεφάλαιο. Μαθαίνοντας κανείς τα γενικά χαρακτηριστικά και κανόνες σε κάθε θέμα, το πώς δηλαδή αυτό «δουλεύει» σε γενικές γραμμές, τον απελευθερώνει από την απομνημόνευση καθεμίας ερώτησης θεωρίας, καθεμίας εφαρμογής ξεχωριστά. Δένει όλες τις ιδέες μαζί και δεν «χάνεται» στις επιμέρους λεπτομέρειες.

Πολλοί μαθητές παλεύουν με τη Χημεία γιατί δε στέκονται στο πως συνδέονται τα διάφορα επιμέρους θέματα ενός κεφαλαίου το ένα με το άλλο, με το πώς οι ιδέες συνδέονται και κάθε μία άσκηση, κάθε ένα πρόβλημα το βλέπουν σαν μοναδικό. Παρατηρείστε για παράδειγμα πώς όλα τα άτομα έχουν ορισμένες βασικές αρχές στην ηλεκτρονιακή τους δόμηση ή πώς όλα τα οξέα και οι βάσεις συμπεριφέρονται ανάλογα στα υδατικά τους διαλύματα.

Μετά τη θεωρία και τις ερωτήσεις μαθαίνουμε να λύνουμε ασκήσεις και προβλήματα. «Μα πώς θα μπορέσω να το κάνω αυτό;» μπορεί να αναφωνήσει κάποιος, που ποτέ του δεν έχει καταλάβει τις ασκήσεις και τα προβλήματα της Χημείας. Η απάντηση είναι απλή: Δουλεύοντας τα παραδείγματα των ερωτήσεων, των ασκήσεων και των προβλημάτων! Θα υπάρχουν στα πλαίσια αυτού του βιβλίου αρκετά για να μην πλήξετε.

Μπορείτε, λοιπόν, να ακολουθήσετε το εξής μονοπάτι εργασίας: Διαβάστε ένα τμήμα ύλης (θεωρία), διαβάστε προσεκτικά τα παραδείγματα και στη συνέχεια πολεμήστε τις ασκήσεις και τα προβλήματα προς λύση (δεν είναι άλυτα, μπορούν να λυθούν από όλους τους προσεκτικούς αναγνώστες), που έχουν σχέση με το αντικείμενο που διαβάσατε. Οι ασκήσεις και τα προβλήματα θα σας βοηθήσουν να καταλάβετε, αν φτάσατε με επιτυχία στον προορισμό σας, μετά από κάθε κεφάλαιο.

Και μην ξεχνάτε ότι στη μάχη αυτή της γνώσης το βιβλίο είναι ο οδηγός, αλλά ο καθηγητής σας είναι ο μεγάλος σας σύμμαχος. Ζητείστε τη βοήθειά του, αν «κολλήσετε» σε ένα πρόβλημα ή μία άσκηση και δεν θυμάστε κάποια άλλη παρόμοια λυμένη. Γενικά, δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό να χάσει κανείς δυσανάλογα πολύ χρόνο σε μία άσκηση, αν δεν «βγαίνει». Εκτός, αν δεν το βλέπει κανείς σαν υποχρέωση, αλλά 'just for having fun'... Γιατί:

Η Χημεία μπορεί να γίνει διασκέδαση, ένα χόμπι. Αν το καταλάβετε αυτό, θα είναι το καλύτερο μάθημα από όλα.

Οι συγγραφείς

Στον Γιώργο, στον Δημήτρη, στον Παναγιώτη ...

... και στους μαθητές μας, που η περιέργεια και ο ενθουσιασμός τους μας δίνουν ιδέες
και οι ερωτήσεις τους συχνά μας διδάσκουν τη διδακτική της Χημείας ...

Περιεχόμενα

1 Διαμοριακές δυνάμεις

1. Οι χημικοί δεσμοί 1
2. Δίπολα μόρια - Διπολική ροπή 2
3. Διαμοριακές δυνάμεις 3
4. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου 4
5. Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London 5
6. Δεσμός υδρογόνου 7
7. Σύγκριση της ισχύος των διαφόρων δεσμών 9
8. Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες της ύλης 10
9. Συμπληρωματικά θέματα (1) 11
10. Συμπληρωματικά θέματα (2): Άλλες επιδράσεις των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες των υγρών 11

Ερωτήσεις και Ασκήσεις 13
Χημεία και τέρατα 17
Φύλλα εργασίας 18

2 Ώσμωση και ωσμωτική πίεση

1. Εισαγωγή 21
2. Περιγραφή του φαινομένου της ώσμωσης 22
3. Ωσμωτική πίεση 22
4. Από τι εξαρτάται η ωσμωτική πίεση διαλύματος - Νόμος van't Hoff 23
5. Εφαρμογές της ώσμωσης 23
6. Μεθοδολογία προβλημάτων στην ωσμωτική πίεση 24

Παραδείγματα ασκήσεων και προβλημάτων 25
Ερωτήσεις - Ασκήσεις - Προβλήματα 30
Χημεία και τέρατα 33
Φύλλα εργασίας 34

3 Θερμοχημεία

1. Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις 37
2. Ενθαλπία αντίδρασης (ΔΗ) 38
3. Από τι εξαρτάται η ενθαλπία αντίδρασης (ΔΗ); 40
4. Νόμος (αρχή) Lavoisier - Laplace 41
5. Νόμος του Hess 41

Παραδείγματα ασκήσεων και προβλημάτων 44
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 49
Χημεία και τέρατα 33
Φύλλα εργασίας 54

4 Χημική κινητική (1) - Ορισμός ταχύτητας αντίδρασης

1. Τι είναι η χημική κινητική 57
2. Θεωρία των συγκρούσεων 57
3. Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης 58
4. Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης 59
5. Καμπύλες αντίδρασης 61
6. Γραφικός υπολογισμός της μέσης και της στιγμιαίας ταχύτητας 63

Παραδείγματα ασκήσεων 64
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 71
Χημεία και τέρατα 75
Φύλλα εργασίας 76

5 Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης - Καταλύτες

1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης 79
2. Καταλύτες 81
3. Πως ερμηνεύεται η δράση των καταλυτών 82
4. Ένζυμα ή βιοκαταλύτες 84

Παραδείγματα ασκήσεων 84
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 89
Χημεία και τέρατα 93
Φύλλα εργασίας 94

6 Χημική κινητική - Νόμος ταχύτητας

1. Απλές και πολύπλοκες αντιδράσεις - Μηχανισμός αντίδρασης 97
2. Νόμος ταχύτητας αντίδρασης 98

3. Μεθοδολογία ασκήσεων: Μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων 100

Λυμένα προβλήματα 101
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 106
Χημεία και τέρατα 110
Φύλλα εργασίας 111
Επαναληπτικό διαγώνισμα (1): Διαμοριακές δυνάμεις - Θερμοχημεία - Χημική κινητική ... 113

7 Χημική ισορροπία - Απόδοση αντίδρασης

1. Μονόδρομες ή ποσοτικές αντιδράσεις 117
2. Αμφίδρομες αντιδράσεις - Χημική ισορροπία 117
3. Βασικά χαρακτηριστικά μιας χημικής ισορροπίας 119
4. Απόδοση μιας χημικής αντίδρασης 121

Παραδείγματα ασκήσεων 123
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 127
Χημεία και τέρατα 131
Φύλλα εργασίας 132

8 Χημική ισορροπία - Αρχή Le Chatelier

1. Εισαγωγή 135
2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας 136
3. Η συγκέντρωση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 136
4. Η πίεση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 137
5. Η θερμοκρασία ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας 139
6. Εισαγωγή αδρανούς αερίου σε μία χημική ισορροπία 140
7. Επίδραση καταλύτη στη θέση μιας χημικής ισορροπίας 140

Παραδείγματα ασκήσεων 141
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 145
Χημεία και τέρατα 149
Φύλλα εργασίας 150

9 Χημική ισορροπία - Σταθερά χημικής ισορροπίας

1. Νόμος χημικής ισορροπίας 153
2. Παραδείγματα του νόμου Χ.Ι. - Μονάδες της K_c 154
3. Επίδραση ενός καταλύτη στη σταθερά μιας χημικής ισορροπίας 155
4. Μεθοδολογία: Υπολογισμοί με βάση τη σταθερά K_c 156
5. Μεθοδολογία: Μετατόπιση της θέσης της Χ.Ι. 156
6. Προς ποια κατεύθυνση εξελίσσεται αντίδραση; 157

7. Μεθοδολογία: Προβλήματα Χ.Ι. με βάση την Αρχή Le Chatelier 158
8. Μεταβολή της απόδοσης με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας αντιδρώντος 159

Παραδείγματα ασκήσεων και γενικών προβλημάτων 160
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 170
Χημεία και τέρατα 178
Φύλλα εργασίας 179
Επαναληπτικό διαγώνισμα (2): Χημική ισορροπία 185
Επαναληπτικό διαγώνισμα (3): Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση - Θερμοχημεία - Χημική κινητική - Χημική ισορροπία 189
Επαναληπτικό διαγώνισμα (4): Διαμοριακές δυνάμεις - Ώσμωση - Θερμοχημεία - Χημική κινητική - Χημική ισορροπία 193

10 Οξέα και Βάσεις κατά Brönsted - Lowry

1. Υδατικά διαλύματα ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων 197
2. Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius 199
3. Θεωρία Brönsted - Lowry 200
4. Ισχύς των οξέων σε σχέση με την ισχύ των συζυγών τους βάσεων 202
5. Αμφιπρωτικές ουσίες (αμφολύτες) 202
6. Ιοντισμός και διάσταση ηλεκτρολυτών σε υδατικά διαλύματα 203
7. Βαθμός ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη 204
8. Η περίπτωση των αλάτων 204
9. Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή 205
10. Επαγωγικό φαινόμενο 207

Παρατηρήσεις 209
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 209
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 214
Χημεία και τέρατα 217
Φύλλα εργασίας 218

11 Ιοντισμός του νερού - pH

1. Η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού 221
2. Ουδέτερα, όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα 222
3. Τι είναι το pH ενός (υδατικού) διαλύματος; 222
4. Σχέση μεταξύ pH και pOH 224

Παρατηρήσεις για ασκήσεις και προβλήματα 224
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 226
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 232
Φύλλα εργασίας 235

12 Διαλύματα ασθενών οξέων και βάσεων

1. Η σταθερά ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών 239
2. Από τι εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b; 240
3. Νόμος αραίωσης του Ostwald 240
4. Υπολογισμός του pH σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης 242
5. Σχέση μεταξύ K_a και K_b σε ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης 243
6. Περίπτωση διπρωτικών οξέων 244

Παρατηρήσεις για τη λύση προβλημάτων 245
Παραδείγματα ερωτήσεων, ασκήσεων και προβλημάτων 247
Παραδείγματα προβλημάτων 251
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 256
Χημεία και τέρατα 262
Φύλλα εργασίας 263

13 Διαλύματα αλάτων - Εξουδετέρωση

1. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν ουδέτερο pH 269
2. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν βασικό pH 269
3. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν όξινο pH 270
4. Διαλύματα αλάτων από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις 271
5. Περίπτωση όξινων αλάτων 271
6. Υδρόλυση εφυδατωμένων ιόντων 272
7. Αντίδραση εξουδετέρωσης 272

Μεθοδολογία για τη λύση προβλημάτων 273
Παραδείγματα ερωτήσεων, ασκήσεων και προβλημάτων 277
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 286
Χημεία και τέρατα 290
Φύλλα εργασίας 291

14 Επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.); 295
2. Άλλες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.) 296

Μεθοδολογία για τη λύση ασκήσεων 298
Παραδείγματα ερωτήσεων, ασκήσεων και προβλημάτων 300
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 310
Φύλλα εργασίας 315

15 Ρυθμιστικά διαλύματα

1. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα; 319
2. Από τι αποτελούνται τα ρυθμιστικά διαλύματα; 319
3. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος - Εξίσωση Henderson - Hasselbalch 320
4. Πώς παρασκευάζονται τα ρυθμιστικά διαλύματα; 321
5. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων που περιέχουν HA/A^- 323
6. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων, που περιέχουν B/BH^+ 323
7. Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος 324
8. Χρήσεις ρυθμιστικών διαλυμάτων 324

Μεθοδολογία ασκήσεων ρυθμιστικών διαλυμάτων 325
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 328
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 336
Χημεία και τέρατα 342
Φύλλα εργασίας 343

16 Πρωτολυτικοί δείκτες - Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

1. Τι είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες; 347
2. Περιοχή χρωματικής αλλαγής ενός πρωτολυτικού δείκτη 347
3. Ποιές οι χρήσεις των δεικτών; 348
4. Γενικά για τις ογκομετρικές αναλύσεις 349
5. Καμπύλη ογκομέτρησης 350
6. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση (αλκαλιμετρία) 350
7. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ (οξυμετρία) 353
8. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση 353
9. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ 356

Μεθοδολογία ασκήσεων 356
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 357
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 364
Χημεία και τέρατα 370
Φύλλα εργασίας 371

17 Προβλήματα διερευνήσεων με βάση το pH - Επαναληπτικά προβλήματα

Γενικά 377
Παραδείγματα διερευνήσεων και επαναληπτικών προβλημάτων 380
Προβλήματα με διερευνήσεις και επαναληπτικά προβλήματα 387
Χημεία και τέρατα 392
Επαναληπτικό διαγώνισμα (5): Ιοντική ισορροπία 393

Επαναληπτικό διαγώνισμα (6): Ιοντική ισορροπία 397
Επαναληπτικό διαγώνισμα (7): Χημική και ιοντική ισορροπία 401

Απαντήσεις 405

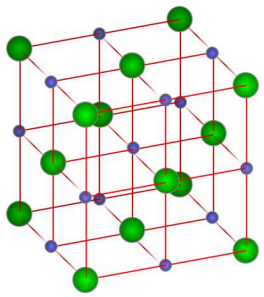
1
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

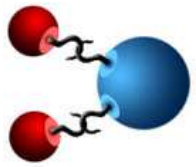
1. Οι χημικοί δεσμοί

Ηλεκτραρνητικότητα κατά Pauling είναι η τάση των ατόμων των στοιχείων να έλκουν περισσότερο ή λιγότερο τα κοινά ζεύγη των ηλεκτρονίων. Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο είναι το **F**, ακολουθούμενο κατά σειρά από το **O** και το **N**. Γενικά τα περισσότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία βρίσκονται επάνω και δεξιά στο περιοδικό πίνακα (εξαιρούνται τα ευγενή αέρια που έχουν ηλεκτραρνητικότητα 0).

Κανόνας της οκτάδας: Τα άτομα έχουν την τάση να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους τους με οκτώ ηλεκτρόνια (εκτός αν είναι η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια), ώστε να αποκτήσουν τη δομή ευγενούς αερίου.



Κρυσταλλικό πλέγμα NaCl

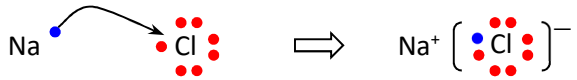


Μοντέλο ομοιοπολικού δεσμού

Οι χημικοί δεσμοί περιγράφουν τον τρόπο σύνδεσης των σωματιδίων (ατόμων ή και ιόντων) σε μια χημική ένωση και διακρίνονται στις εξής δύο βασικές κατηγορίες: α) στον ιοντικό (ή ετεροπολικό) δεσμό και β) στον ομοιοπολικό δεσμό (πολικό ή μη πολικό).

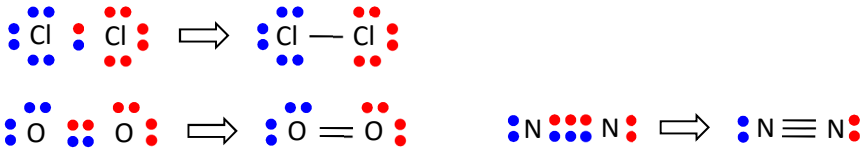
Ο **ιοντικός (ετεροπολικός) δεσμός** προκύπτει με τη μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα μέταλλο σε ένα αμέταλλο με στόχο την απόκτηση δομής ευγενούς αερίου στην εξωτερική στιβάδα (κανόνας της οκτάδας). Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ιόντων (κατιόντων και ανιόντων) που συνδέονται μεταξύ τους με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (δυνάμεις Coulomb).

Περίπτωση NaCl. Το Na είναι μέταλλο της 1ης ομάδας του περιοδικού πίνακα με ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική στιβάδα, ενώ το Cl είναι αμέταλλο της 17ης ομάδας με επτά ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα:



Ο δεσμός στην περίπτωση αυτή δεν αντιστοιχεί στο σχηματισμό μορίων, καθόσον οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις δεν περιορίζονται μόνο μεταξύ ενός συγκεκριμένου ιόντος Na^+ και ενός ιόντος Cl^-, αλλά ασκούνται σε όλες τις κατευθύνσεις, σχηματίζοντας μία επαναλαμβανόμενη διάταξη σε τρεις διαστάσεις (ηλεκτρικά ουδέτερο κρυσταλλικό πλέγμα).

Σε αντίθεση με τον ιοντικό δεσμό, ο **ομοιοπολικός δεσμός** οδηγεί στο σχηματισμό «ανεξάρτητων» σωματιδίων, των μορίων. Αυτό γίνεται με αμοιβαία συνεισφορά μονήρων (μοναχικών) ηλεκτρονίων μεταξύ αμετάλλων, με στόχο και πάλι την απόκτηση δομής ευγενούς αερίου. Σχηματίζονται έτσι 1, 2 ή και 3 κοινά ζευγών ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων στο μόριο (απλός, διπλός ή και τριπλός ομοιοπολικός δεσμός, αντίστοιχα):



Σε μόρια όπως το Cl_2 (το H_2, το F_2 κτλ.) τα δύο άτομα συνδέονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό διαθέτοντας ένα κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων. Τα δύο άτομα Cl έχουν προφανώς την ίδια ηλεκτραρνητικότητα, με αποτέλεσμα το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων να έλκεται εξίσου από τους πυρήνες των δύο ατόμων. Στην περίπτωση αυτή ο ομοιοπολικός δεσμός χαρακτηρίζεται ως <u>μη πολικός ομοιοπολικός δεσμός</u>.

Τα ηλεκτρόνια ενός δεσμού δεν παραμένουν σε σταθερή απόσταση από τους δύο πυρήνες, παρά μόνο κατά μέσο όρο. Για το λόγο αυτό είναι καλύτερα να αναφερόμαστε στον όρο ηλεκτρονιακό νέφος.

Στο μόριο του HCl, όμως, το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων είναι μετατοπισμένο προς την πλευρά του πιο ηλεκτραρνητικού ατόμου Cl, με αποτέλεσμα αυτό να εμφανίζει «μικρή» περίσσεια αρνητικού φορτίου (δ^-). Αντίστοιχα, στο άτομο του H εμφανίζεται μικρή «περίσσεια» θετικού φορτίου (δ^+):

$$H^{\delta^+} — Cl^{\delta^-}$$

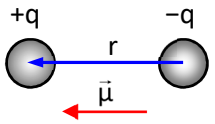
Ο ομοιοπολικός δεσμός σε τέτοιες περιπτώσεις χαρακτηρίζεται ως <u>πολικός (ή πολωμένος) ομοιοπολικός δεσμός</u>. Λέμε ότι το μόριο του HCl είναι δίπολο μόριο.

2. Δίπολα μόρια - Διπολική ροπή

Είδαμε ότι στο μόριο του HCl εμφανίζεται ένα θετικό (δ^+) και ένα αρνητικό κέντρο δ^-). Έτσι, το μόριο χαρακτηρίζεται ως ηλεκτρικό δίπολο, που αντιστοιχεί σε ένα θετικό και ένα αρνητικό φορτίο ίσου μέτρου, σε ορισμένη μεταξύ τους απόσταση r. Μέτρο της πολικότητας ενός μορίου αποτελεί η διπολική ροπή, ένα διανυσματικό μέγεθος από το θετικό προς το αρνητικό κέντρο, το μέτρο του οποίου δίνεται από τη σχέση:

$$\boxed{\mu = \delta \cdot r}$$

όπου δ το στοιχειώδες φορτίο (δ^+ ή δ^-) και r η απόσταση μεταξύ των δύο στοιχειωδών φορτίων (πόλων).



Ηλεκτρικό δίπολο. Η μονάδα της διπολικής ροπής στο SI είναι το 1 C·m(Coulomp επί μέτρα). Η συνηθισμένη όμως μονάδα διπολικής ροπής είναι το 1 D (Debye) = $3{,}34 \cdot 10^{-30}$ C·m.

Συμβατικά η διπολική ροπή περιγράφεται με φορά από το αρνητικό φορτίο προς το θετικό φορτίο **αν και στη χημεία προτιμάται παραδοσιακά το αντίθετο διάνυσμα**.

Θεωρούμε τώρα τα <u>διατομικά μόρια</u>, δηλαδή αυτά που αποτελούνται από δύο μόνο άτομα. Αν τα άτομα αυτά είναι του ίδιου στοιχείου, η ηλεκτραρνητικότητα θα είναι ίδια με αποτέλεσμα ο δεσμός να είναι μη πολικός, η διπολική ροπή να είναι μηδέν και το μόριο να χαρακτηρίζεται μη πολικό (ή άπολο μόριο). Για παράδειγμα το O_2, το Cl_2 κτλ. χαρακτηρίζονται ως μη πολικά μόρια (διπολική ροπή μηδέν). <u>Αν, όμως, το διατομικό μόριο αποτελείται από διαφορετικά στοιχεία, τότε το μόριο χαρακτηρίζεται ως πολικό</u> και μάλιστα τόσο περισσότερο, όσο η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ των 2 ατόμων είναι μεγαλύτερη (η διπολική ροπή στα διατομικά μόρια είναι κατά προσέγγιση ανάλογη με τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα δύο άτομα που απαρτίζουν το δεσμό):

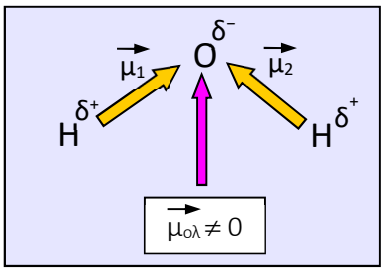
$$H^{\delta^+} — F^{\delta^-} \qquad\qquad H^{\delta^+} — Cl^{\delta^-}$$

Σε ένα μη διατομικό μόριο (τριατομικό, τετρατομικό κτλ.) εμφανίζονται περισσότεροι από ένας ομοιοπολικοί δεσμοί. Κάθε δεσμός (ανεξάρτητα αν είναι απλός, διπλός ή και τριπλός) παράγει μία διπολική ροπή. <u>Η ολική διπολική ροπή καθορίζεται από το διανυσματικό άθροισμα όλων των επιμέρους διπολικών ροπών.</u>

CO_2	HI	H_2O
μ = 0	μ = 0,38 D	μ = 1,84 D
άπολο μόριο	λίγο πολικό μόριο	πολικό μόριο

Παραδείγματα διπόλων και μη διπόλων μορίων

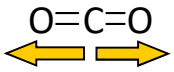
1) Το μόριο του νερού είναι ένα τριατομικό μη γραμμικό μόριο στο οποίο η γωνία H−O−H είναι περίπου 105°. Καθώς οι δεσμοί O−H είναι πολωμένοι, οι δύο επιμέρους διπολικές ροπές θα δίνουν διανυσματικό άθροισμα $\mu_{ολ} \neq 0$, με αποτέλεσμα το μόριο να εμφανίζεται ως δίπολο:



Δε μπορείτε να ξέρετε τη γεωμετρία κάθε μορίου. Θα περιοριστείτε σε αυτά που θα αναφέρουμε!

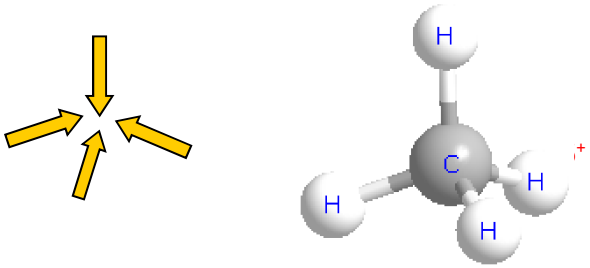
Η **διπολική ροπή** ενός μορίου εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα άτομα του δεσμού καθώς και τη γεωμετρία του μορίου.
'Ετσι, υπάρχουν μόρια, όπως του CO_2, που ενώ έχουν πολωμένους δεσμούς συνολικά δεν εμφανίζουν διπολική ροπή καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται (δίνουν διανυσματικό άθροισμα ίσο με το 0).

2) Αντίθετα με το μόριο του νερού, το μόριο του CO_2 έχει γραμμική γεωμετρία. Έτσι, αν και διαθέτει δύο (διπλούς) πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς παρουσιάζει μηδενική διπολική ροπή (μη δίπολο μόριο):

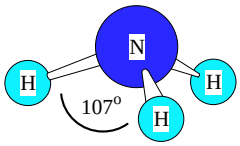


$\vec{\mu}_{ολ} = 0$

3) Στο μεθάνιο (CH_4) υπάρχουν 4 πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί C−H σε σχήμα τετραέδρου (ο C είναι πιο ηλεκτραρνητικός από το H), αλλά το μόριο εμφανίζεται άπολο καθώς, λόγω συμμετρίας του μορίου, η συνολική διπολική ροπή είναι μηδέν:



$\vec{\mu}_{ολ} = 0$



Η ερώτηση της ημέρας: Το μόριο της αμμωνίας (NH_3) είναι ή όχι δίπολο μόριο;

Γενικά, όλοι οι **υδρογονάνθρακες** (ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και υδρογόνο) είναι **άπολα** μόρια ή μόρια με πολύ μικρή διπολική ροπή.

Στιγμιαία δίπολα

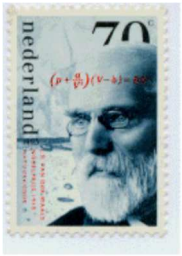
Υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται από το ένα ιόν ή από ένα μόνιμο δίπολο μόριο, το ηλεκτρονιακό νέφος ενός διπλανού μη μόνιμου διπόλου μορίου μπορεί να διαταραχθεί στιγμιαία με αποτέλεσμα την παροδική εμφάνιση (επαγόμενης) διπολικής ροπής. Η έκταση της διαταραχής εξαρτάται από το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους του μη διπόλου μορίου. Στις περιπτώσεις αυτές μιλάμε για στιγμιαία δίπολα.

3. Διαμοριακές δυνάμεις

Οι χημικοί δεσμοί συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο. Αλλά ποιες δυνάμεις συγκρατούν τα μόρια μεταξύ τους;

Ας παρακολουθήσουμε ένα υγρό σώμα σε ανοικτό δοχείο. Στην υγρή φάση θα πρέπει να υπάρχουν κάποιες δυνάμεις που συγκρατούν (περιορίζουν) τα μόρια κάτω από την επιφάνεια του υγρού. Οι δυνάμεις αυτές λέγονται διαμοριακές και απαιτούν ενέργεια (π.χ. θερμική) για να «σπάσουν».

Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτρομαγνητικής φύσης που επενεργούν μεταξύ μορίων ή και μεταξύ τελείως διαφορετικών περιοχών ενός μεγαλομορίου (π.χ. μιας πρωτεΐνης). Οι δυνάμεις αυτές αντιμάχονται τη θερμική κίνηση των μορίων που τείνουν ν' απομακρύνουν τα μόρια μεταξύ τους και ο συνδυασμός τους καθορίζει τη φυσική κατάσταση του σώματος (στερεό, υγρό ή αέριο). Με την αύξηση της θερμοκρασίας τα μόρια του υγρού προσλαμβάνουν ενέργεια και περνάνε στην αέρια φάση (με το φαινόμενο της εξάτμισης) στην οποία τα μόρια πρακτικά δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.



J.D. Van der Waals (1837-1923). Ολλανδός φυσικός. Τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 1910. Το 1873 θεώρησε την ύπαρξη των διαμοριακών δυνάμεων για να εξηγήσει τις αποκλίσεις των πραγματικών αερίων από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Για το λόγο αυτό οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ διπόλου - διπόλου, διπόλου - μη διπόλου και μη διπόλων μορίων αναφέρονται γενικώς ως δυνάμεις Van der Waals.

Οι διαμοριακές δυνάμεις μπορούν να ταξινομηθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες:

- Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London
- Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
- Δεσμός υδρογόνου

δυνάμεις van der Waals

ΙΣΧΥΣ

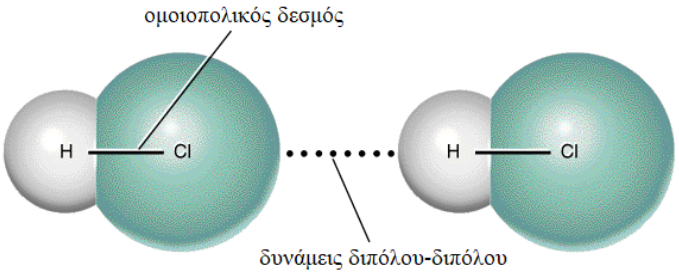
Οι διαμοριακές δυνάμεις παίζουν σημαντικό ρόλο στις φυσικές ιδιότητες ενός σώματος, π.χ. στο σημείο βρασμού, στο ιξώδες ή στη τάση ατμών. Γενικά, όσο ισχυρότερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο «ευκολότερα» υγροποιείται ένα αέριο σώμα, δηλαδή τόσο μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει.

Οι δύο πρώτες από τις παραπάνω κατηγορίες διαμοριακών δυνάμεων (δυνάμεις διασποράς ή London και δυνάμεις διπόλου – διπόλου) αλλά και οι δυνάμεις διπόλου – μη διπόλου χαρακτηρίζονται ως **δεσμοί van der Waals**, ενώ ο δεσμός υδρογόνου εντάσσεται λόγω της ειδικής σημασίας του σε ξεχωριστή κατηγορία.

Ο διμεθυλαιθέρας (CH_3OCH_3) είναι ένα σχετικά πολικό μόριο (μ = 1,3 D) με M_r = 46 και σημείο βρασμού περίπου −25°C. Στο αιθανονιτρίλιο (CH_3CN, M_r = 41) η διπολική ροπή είναι πιο μεγάλη (μ = 3,9 D). Έτσι οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι μεγαλύτερες και το σημείο βρασμού ανεβαίνει θεαματικά στους 82°C.

4. Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Όταν δύο πολικά μόρια πλησιάζουν αρκετά μεταξύ τους με κατάλληλο προσανατολισμό αναπτύσσεται μία ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης μεταξύ των ετερώνυμα φορτισμένων άκρων, του θετικού πόλου του ενός και του αρνητικού πόλου του άλλου. Με τον τρόπο αυτό το σύστημα των δύο μορίων αποκτά μικρότερη ενέργεια, και άρα μεγαλύτερη σταθερότητα. Ας δούμε σχηματικά τις διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου για την περίπτωση του HCl (οι διαμοριακές δυνάμεις έχουν σημαντικά μικρότερη ισχύ από τον ομοιοπολικό δεσμό που αναπτύσσεται μεταξύ των ατόμων H και Cl):

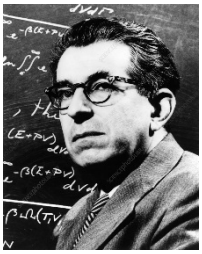


Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου αναφέρονται ως δυνάμεις Keesom προς τιμή του Ολλανδού φυσικού Willem Hendrik Keesom (1876-1956) που έκανε τη μαθηματική περιγραφή των δεσμών αυτών το 1921. Η ενέργεια των δυνάμεων διπόλου - διπόλου κυμαίνεται τυπικά μεταξύ 5 και 160 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ενδομοριακός και αρκετά ισχυρός. Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου είναι διαμοριακές και αρκετά ασθενέστερες. Με τη μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση, οι διαμοριακοί δεσμοί εξασθενίζουν σημαντικά, ο ενδομοριακός (ομοιοπολικός) δεσμός, όμως, παραμένει άθικτος.

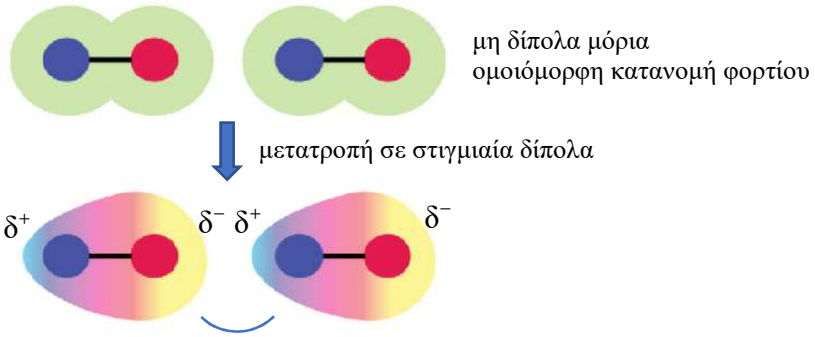
Οι διαμοριακές αυτές δυνάμεις στο μόριο του HCl χαρακτηρίζονται ως δυνάμεις διπόλου - διπόλου και η ισχύς τους εξαρτάται γενικά από τη διπολική ροπή του μορίου.

5. Δυνάμεις διασποράς ή δυνάμεις London



Fritz Wolfgang London. Γερμανός φυσικός, γεννημένος το 1900 στο Breslau που τώρα είναι στην Πολωνία. Μετανάστευσε στην Αμερική το 1939 και έγινε Αμερικανός πολίτης. Ασχολήθηκε με τη θεωρητική φυσική, αλλά και με θέματα χημείας. Πέθανε στην Αμερική το 1954.

Πρόκειται για ασθενείς δυνάμεις που αναπτύσσονται κυρίως μεταξύ μη διπόλων μορίων, στα οποία δεν εμφανίζεται μόνιμη διπολική ροπή. Η διαμοριακή έλξη στην περίπτωση αυτή εξηγείται με τη θεώρηση του στιγμιαίου διπόλου, που οφείλεται στην παροδική ανισοκατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους ενός μη διπόλου μορίου (ή και ατόμου) προς το ένα άκρο του. Οι δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των στιγμιαίων αυτών διπόλων εξηγούν την ύπαρξη υγρής κατάσταση σε μη δίπολα μόρια ή και άτομα και ονομάζονται δυνάμεις διασποράς (γιατί δεν έχουν μίας ορισμένη κατεύθυνση) ή δυνάμεις London:



Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δυνάμεις διασποράς (London) εμφανίζονται σε όλα τα μόρια ανεξάρτητα αν είναι δίπολα ή όχι εμφανίζονται όμως αποκλειστικά στην περίπτωση μη πολικών μορίων.

Εφαρμογή 1

Τα μόρια των στοιχείων, π.χ. H_2, O_2, N_2, αλλά και τα άτομα των ευγενών αερίων (He, Ne, Ar κτλ.) υγροποιούνται πολύ δύσκολα. Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;

Όλα τα παραπάνω μόρια δεν έχουν διπολική ροπή (άπολα μόρια) και οι διαμοριακές τους δυνάμεις είναι δυνάμεις διασποράς. Οι δυνάμεις αυτές είναι πολύ ασθενείς και οι ενώσεις που τις παρουσιάζουν έχουν γενικά χαμηλά σημεία βρασμού (δύσκολα υγροποιούνται).

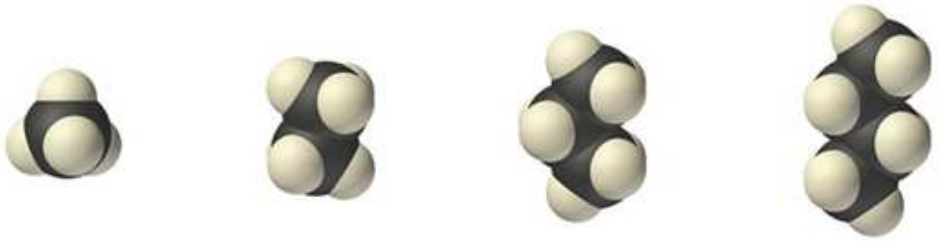
Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς εξαρτάται από:

1) Τη σχετική μοριακή μάζα (M_r). Η πιθανότητα σχηματισμού στιγμιαίου διπόλου σε ένα μη δίπολο μόριο αυξάνεται με το μέγεθος του μορίου (αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας, M_r), με αποτέλεσμα την αύξηση των δυνάμεων διασποράς και τελικά την αύξηση στο σημείο βρασμού του στοιχείου ή της χημικής ένωσης:

Αλογόνα	M_r	σ.β. (ºC)
F_2	38	−188
Cl_2	71	−35
Br_2	160	+59
I_2	254	+184

Εφαρμογή 2

Δίνονται τα σημεία βρασμού του μεθανίου (CH_4), του αιθανίου (CH_3CH_3), του προπανίου ($CH_3CH_2CH_3$) και του βουτανίου ($CH_3CH_2CH_2CH_3$).



Μεθάνιο	Αιθάνιο	Προπάνιο	Βουτάνιο
CH_4	CH_3CH_3	$CH_3CH_2CH_3$	$CH_3CH_2CH_2CH_3$
σ.β. −161,5ºC	σ.β. −88,6ºC	σ.β. −42,1ºC	σ.β. −0,5ºC

Να εξηγήσετε τις σχετικές τιμές των σημείων βρασμού των παραπάνω υδρογονανθράκων.

Οι 4 παραπάνω ενώσεις είναι υδρογονάνθρακες που είναι μη πολικές ενώσεις και διαμοριακά εμφανίζουν δυνάμεις διασποράς. Από το CH_4 προς το $CH_3CH_2CH_2CH_3$ αυξάνεται η σχετική μοριακή μάζα και επομένως και η ισχύς των δυνάμεων αυτών και τελικά αυξάνεται το σημείο βρασμού των ενώσεων.

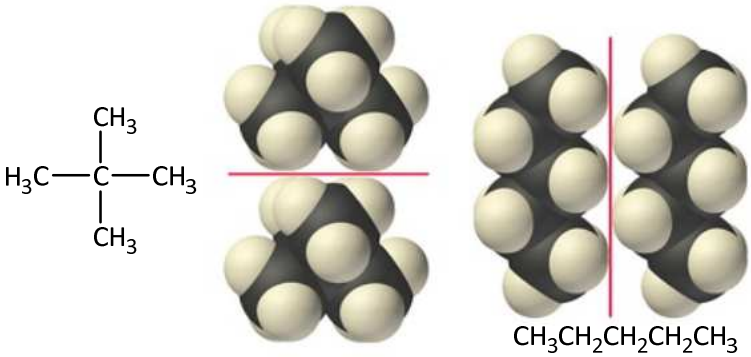
2) Από το σχήμα του μορίου. Ας δούμε πρώτα ένα παράδειγμα. Το βουτάνιο έχει την ίδια μοριακή μάζα με το μεθυλοπροπάνιο (M_r = 58). Και οι δύο είναι μη πολικές ενώσεις και μεταξύ των μορίων τους εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς. Τα σημεία βρασμού τους, όμως, διαφέρουν αισθητά (0ºC, έναντι −12ºC). Γιατί;

Γενικά, τα πιο «γραμμικά» μη πολικά μόρια (δηλαδή χωρίς ή με λιγότερες διακλαδώσεις στο συντακτικό τους τύπο) έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια «επαφής» μεταξύ των μορίων, με αποτέλεσμα να αναπτύσσονται ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερα σημεία βρασμού.

$CH_3CH_2CH_2CH_3$
βουτάνιο (M_r = 58),

$CH_3CH(CH_3)CH_3$
μεθυλοπροπάνιο (M_r = 58)

Ας δούμε και ένα άλλο παράδειγμα: το σημείο βρασμού του πεντανίου συγκριτικά με το σημείο βρασμού του ισομερούς του 2,2-διμεθυλοπροπανίου.



Το πεντάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, δεξιά στο σχήμα) είναι ένα μάλλον γραμμικό μόριο, σε αντίθεση με το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο (αριστερά στο σχήμα), το οποίο παρουσιάζεται μάλλον σφαιρικό. Και τα δύο μόρια έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα (M_r = 72), όμως το πεντάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού (36ºC έναντι 10ºC), λόγω ισχυρότερων δυνάμεων διασποράς.

Δυνάμεις διασποράς αναπτύσσονται και στην περίπτωση πολικών μορίων στα οποία όμως υπερτερούν οι πιο ισχυρές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

Εφαρμογή 3

Τα αέρια NO και O_2 έχουν παραπλήσιες μοριακές μάζες, αλλά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στα σημεία βρασμού τους (–152°C έναντι –219 °C, αντίστοιχα). Να δώσετε μία εξήγηση για αυτή τη διαφορά.

Τα δύο μόρια έχουν παρόμοιες σχετικές μοριακές μάζες (32 και 30 αντίστοιχα), όμως το NO είναι πολικό μόριο, ενώ το O_2 μη πολικό. Επομένως, στο NO εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου, ενώ στο O_2 οι αρκετά πιο ασθενείς δυνάμεις διασποράς, γι' αυτό και το τελευταίο έχει μικρότερο σημείο βρασμού.

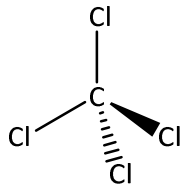
Το Cl_2 είναι μη πολικό μόριο, ενώ το HCl είναι πολικό. Θα περιμέναμε, λοιπόν, το HCl να έχει μεγαλύτερο σ.β. από το Cl_2, πράγμα που δε συμβαίνει καθώς το HCl έχει σ.β.= −85°C, ενώ το Cl_2 έχει σ.β.= −35°C). Το γεγονός αυτό εξηγείται από τη μεγάλη διαφορά στα μεγέθη των μορίων (M_r Cl_2 = 71, M_r HCl = 36,5) με αποτέλεσμα τις μεγάλες διαφορές στις δυνάμεις διασποράς οι οποίες και υπερκαλύπτουν τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου!

Εφαρμογή 4

Το $CHCl_3$ (χλωροφόρμιο) και ο CCl_4 (τετραχλωράνθρακας) είναι δύο υγρά σώματα με σχετικές μοριακές μάζες 118,5 και 156, αντίστοιχα. Τα σημεία βρασμού τους είναι 61°C και 77°C, αντίστοιχα. Να δώσετε μία εξήγηση για αυτή τη διαφορά.

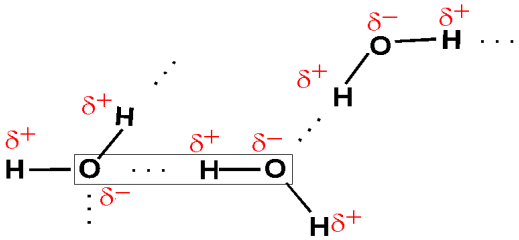
Το $CHCl_3$ είναι πολικό μόριο, λόγω της σημαντικής ηλεκτραρνητικότητας των 3 ατόμων Cl και διαμοριακά αναπτύσσονται οι σχετικά ισχυρές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

Από την άλλη πλευρά, το CCl_4 είναι ένα τετραεδρικό μη πολικό μόριο, αν και διαθέτει τέσσερις πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς, καθώς οι διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται (όπως π.χ. στο CH_4) με αποτέλεσμα μεταξύ των μορίων του να αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς που γενικά είναι ασθενέστερες. Γιατί, παρόλα αυτά έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού; Το CCl_4 έχει σημαντικά μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα με αρκετά περισσότερα ηλεκτρόνια στο μόριό του. Οι δυνάμεις διασποράς παρουσιάζονται αυξημένες και υπερκαλύπτουν τη διαφορά σε σχέση με τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου.



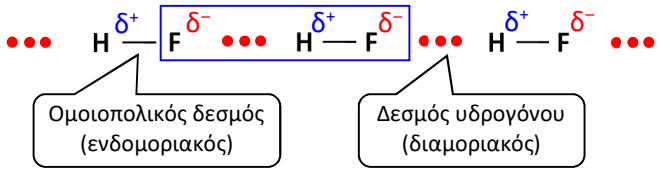
6. Δεσμός υδρογόνου

Η ιδιαιτερότητα στις ιδιότητες του H_2O οφείλεται στο είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζει. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές αναπτύσσεται μεταξύ του ατόμου Η ενός μορίου H_2O και του ατόμου Ο διπλανού μορίου H_2O, έχει δε την ικανότητα να επεκτείνεται και σε περισσότερα μόρια σχηματίζοντας «δίκτυο». Ο διαμοριακός αυτός δεσμός ονομάζεται δεσμός ή γέφυρα υδρογόνου, είναι ηλεκτροστατικής φύσης και συμβολίζεται με τρεις τελείες ανάμεσα στα μόρια H_2O που τον σχηματίζουν:



Ο (διαμοριακός) δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται και σε άλλες περιπτώσεις, γενικότερα δε σε μόρια στα οποία άτομο Η είναι ομοιοπολικά ενωμένο με άτομο F, O ή N (ισχυρά ηλεκτραρνητικά άτομα με μικρό μέγεθος).

Τα άτομα αυτά έλκουν σε σημαντικό βαθμό προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού και το $H^{\delta+}$ που προκύπτει συνδέεται διαμοριακά με άτομο F, O, N διπλανού μορίου. Έτσι, δεσμός υδρογόνου εμφανίζεται και στις περιπτώσεις του HF, της NH_3 κτλ.:



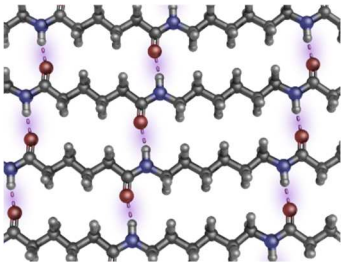
Απόδειξη της ύπαρξης των δεσμών υδρογόνου είναι τα αξιοσημείωτα υψηλά σημεία βρασμού, που παρουσιάζουν οι ενώσεις στις οποίες εμφανίζεται, καθώς οι διαμοριακές αυτές αλληλεπιδράσεις είναι σχετικά ισχυρές και απαιτείται σημαντική ενέργεια για τη διάσπασή της και τη μετατροπή της υγρής στην αέρια κατάσταση. Ας θεωρήσουμε, για παράδειγμα, το υδροφθόριο (HF) σε σχέση με τα άλλα υδραλογόνα (HCl, HBr, HI):

Υδραλογόνα	M_r	σ.β. (°C)
HF	20	+19,5
HCl	36,5	−85,5
HBr	81	−67
HI	128	−35

Όλα τα προηγούμενα μόρια είναι πολικά. Από το HCl προς το HI παρατηρούνται φυσιολογικά όλο και μεγαλύτερα σημεία βρασμού, καθώς η σχετική μοριακή μάζα μεγαλώνει. Το HF, όμως, αν και διαθέτει τη μικρότερη σχετική μοριακή μάζα παρουσιάζει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού καθώς στην περίπτωση αυτή εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου.

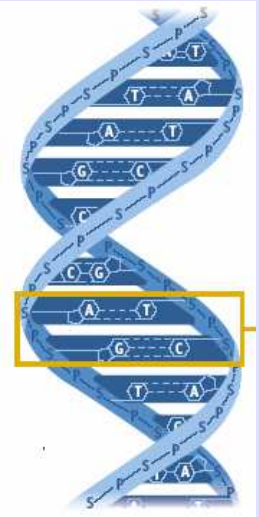
Ο δεσμός υδρογόνου είναι ένα χρήσιμο θεωρητικό «εργαλείο» που εξηγεί και άλλες ιδιαιτερότητες σε χαρακτηριστικές φυσικοχημικές ιδιότητες διαφόρων μορίων. Μπορεί να εξηγήσει (μερικά τουλάχιστον) γιατί το HF είναι ασθενές οξύ (δεν ιοντίζεται πλήρως), ενώ τα άλλα υδραλογόνα (HCl, HBr, HI) είναι ισχυρά (ιοντίζονται πλήρως). Η μετατροπή ενός μορίου HF σε ιόντα (H^+ και F^-) απαιτεί αρχικά το «σπάσιμο» των δεσμών υδρογόνου με άλλα μόρια HF. Αυτό «κοστίζει» κάτι παραπάνω από ενεργειακή άποψη, πράγμα που δε συμβαίνει με τα μόρια HCl, HBr, HI στα οποία δεν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου.

Μερικές συνέπειες του δεσμού υδρογόνου είναι και οι εξής: **α)** Το υψηλό σημείο βρασμού του νερού και το γεγονός ότι ο πάγος επιπλέει στο νερό. **β)** Οι αλκοόλες έχουν υψηλότερο σημείο βρασμού από τους ισομερείς τους αιθέρες, στους οποίους δεν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου. **γ)** Τα πρώτα μέλη των αλκοολών και των καρβοξυλικών οξέων έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. **δ)** Η ιδιαίτερα σταθερή δομή των πρωτεϊνών και της διπλής έλικας του DNA. **ε)** Η μεγάλη αντοχή του νάιλον (nylon).



Σχηματική αναπαράσταση των δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στις πολυμερικές αλυσίδες του νάιλον (nylon).

Η Χημεία της… ζωής!



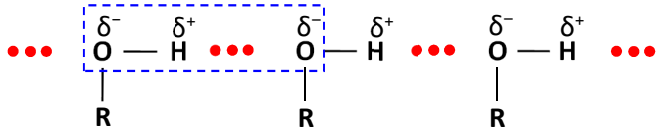
Οι δύο έλικες του DNA συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου (2 δεσμοί υδρογόνου μεταξύ αδενίνης και θυμίνης και 3 δεσμοί υδρογόνου μεταξύ κυτοσίνης και γουανίνης).

Εφαρμογή 5

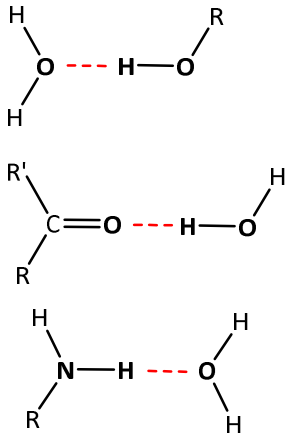
α) Το σημείο βρασμού της αιθανόλης, CH_3CH_2OH, είναι πολύ μεγαλύτερο από το σημείο βρασμού του διμεθυλαιθέρα, CH_3OCH_3 (78,5°C, έναντι −24,8°C), αν και οι δύο ενώσεις έχουν τον ίδιο τύπο, C_2H_6O, και άρα το ίδιο M_r. Να εξηγηθεί η μεγάλη διαφορά στα σημεία βρασμού των δύο αυτών ενώσεων.

β) Να εξηγηθεί γιατί τόσο η CH_3OH όσο και ο CH_3OCH_3 διαλύονται στο νερό.

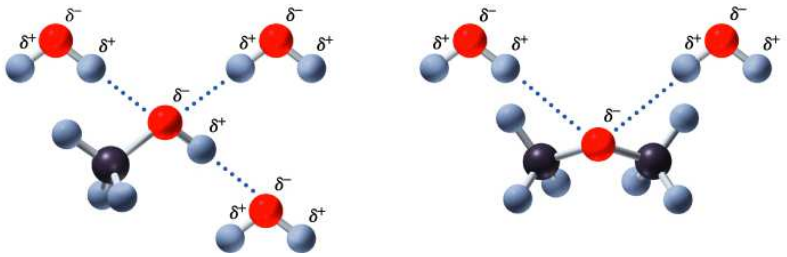
α) Στην περίπτωση της υγρής αιθανόλης έχουμε δεσμό O–H με αποτέλεσμα να εμφανίζονται διαμοριακές αλληλεπιδράσεις που αποδίδονται στο δεσμό υδρογόνου. Τέτοια περίπτωση δεν υπάρχει στον διμεθυλαιθέρα που δεν διαθέτει στο μόριό του δεσμό O–H. Ως αποτέλεσμα, το σημείο βρασμού της αιθανόλης ανεβαίνει σημαντικά καθώς απαιτείται σημαντικό ποσό ενέργειας για τη διάσπαση των δεσμών υδρογόνου και τη μετάβαση από την υγρή στην αέρια φάση:



Οι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται και μεταξύ διαφορετικών μορίων, όπως φαίνεται και στα παρακάτω παραδείγματα:



β) Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας διαλύονται στο νερό γιατί σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού κάνοντας έτσι πιο εύκολη τη διάλυση. Ειδικά η αιθανόλη παρουσιάζει «άπειρη» διαλυτότητα στο νερό καθόσον είναι πιο πολική ένωση:



Εφαρμογή 6

Τα μόρια των ενώσεων που ακολουθούν έχουν τα ίδια άτομα άνθρακα και τα δύο πρώτα από αυτά και το ίδιο μήκος. Να εξηγήσετε τις διαφορές στα σημεία βρασμού των ενώσεων αυτών.

Ένωση	σ.β. (ºC)
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	36
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117
$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$	108

Το μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει η μεσαία ένωση (1-βουτανόλη), καθώς και «ευθύγραμμο» σχήμα έχει και σχηματίζει διαμοριακά δεσμό υδρογόνου. Δεσμό υδρογόνου σχηματίζει και η τελευταία ένωση (2-μεθυλο-1-προπανόλη), αλλά λόγω της διακλάδωσης σχηματίζει ασθενέστερες δυνάμεις διασποράς. Το πρώτο μόριο σχηματίζει αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς που είναι ασθενείς και για το λόγο αυτό παρουσιάζει το μικρότερο σημείο βρασμού (οι υδρογονάνθρακες είναι μη πολικές ενώσεις).

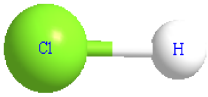
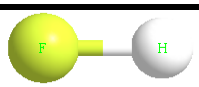
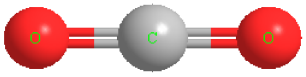
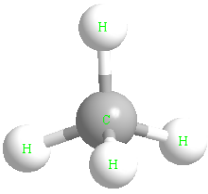
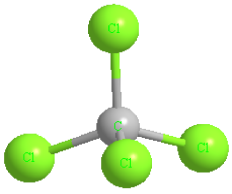
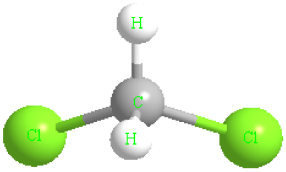
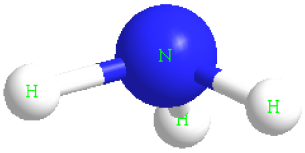
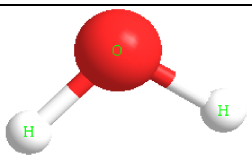
7. Σύγκριση της ισχύος των διαφόρων δεσμών

Η ισχύς κάποιου δεσμού (ενδομοριακού ή διαμοριακού) εμφανίζεται μέσω της ενέργειας που απαιτείται για τη διάσπασή του. Ακολουθεί ένας πίνακας σχετικής ισχύος των χημικών δεσμών και των διαμοριακών δυνάμεων:

Χημικοί δεσμοί	ιοντικός (ιόντος - ιόντος)	$NaCl$, MgF_2
	ομοιοπολικός	H−Cl, Cl−Cl
	ιόντος - διπόλου μορίου	$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$
Διαμοριακοί δεσμοί	υδρογόνου	H−F ··· H−F
	διπόλου - διπόλου	H−Cl - - - H−Cl
	διασποράς (London)	Cl−Cl - - - Cl−Cl

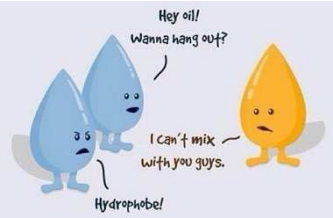
ΙΣΧΥΣ

Παρατίθεται στη συνέχεια πίνακας με τα βασικά παραδείγματα διαμοριακών δυνάμεων:

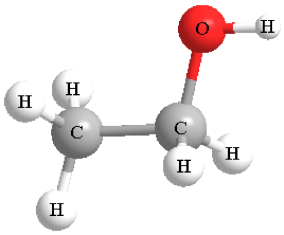
Cl_2 μ = 0 (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 HCl (HBr, HI) μ ≠ 0 (δίπολο μόριο) δυνάμεις διπόλου - διπόλου	 HF μ ≠ 0 (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου
 CO_2 μ = 0 (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 CH_4 μ = 0 (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς	 CCl_4 μ = 0 (μη δίπολο μόριο) δυνάμεις διασποράς
 CH_2Cl_2 μ ≠ 0 (δίπολο μόριο) δυνάμεις διπόλου - διπόλου	 NH_3 μ ≠ 0 (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου	 H_2O μ ≠ 0 (δίπολο μόριο) δεσμός υδρογόνου

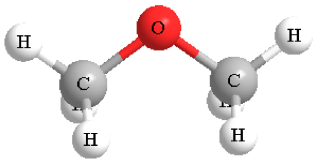
8. Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες της ύλης

Η θεώρηση των διαμοριακών δυνάμεων βοήθησε σημαντικά στην εξήγηση των διαφόρων ιδιοτήτων της ύλης. Αναφέρουμε μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα:



1) **Διαλυτότητα**. Το H_2O διαλύει πολύ εύκολα πολικές ενώσεις (π.χ. την αιθανόλη, CH_3CH_2OH), ή ιοντικές ενώσεις (π.χ. το NaCl), λόγω της πολικότητάς του, αλλά και του μικρού μεγέθους των μορίων του. Δε διαλύει, όμως, τις μη πολικές ενώσεις όπως το CH_4 ή το CCl_4. Αντίθετα, το εξάνιο που είναι μη πολική ένωση διαλύει το μεθάνιο, CH_4, ή τον τετραχλωράνθρακα, CCl_4, αλλά δε μπορεί να διαλύσει πολικές ενώσεις, όπως το NaCl ή το νερό. Γενικά, οι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες, ενώ οι μη πολικές ενώσεις προτιμούν τους μη πολικούς διαλύτες («τα όμοια διαλύουν όμοια»).



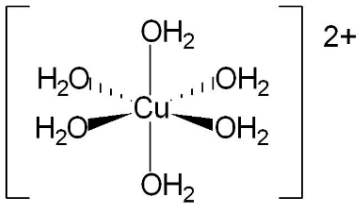


2) **Σημείο βρασμού.** Για ενώσεις με ίδιο ή παραπλήσιο M_r, όσο αυξάνεται η ισχύς των δεσμών τόσο αυξάνεται και το σημείο βρασμού, καθώς τα μόρια είναι πιο δύσκολο να «διαχωριστούν» και να περάσουν στην αέρια φάση. Π.χ. το σημείο ζέσεως της αιθανόλης, CH_3CH_2OH, είναι πολύ μεγαλύτερο του διμεθυλαιθέρα, CH_3OCH_3 (78ºC, έναντι −25°C). Τα δύο μόρια έχουν το ίδιο μοριακό τύπο, C_2H_6O και την ίδια M_r, αλλά στην πρώτη περίπτωση έχουμε δεσμούς υδρογόνου, ενώ στη δεύτερη, διπόλου - διπόλου.

9. Συμπληρωματικά θέματα (1)

Δεσμοί ιόντος - διπόλου μορίου. Όταν το ιόν Cu^{2+} βρεθεί σε υδατικό διάλυμα σχηματίζει με τα πολικά μόρια νερού σύμπλοκο ιόν του τύπου $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ στο οποίο το ιόν Cu^{2+} είναι ενωμένο με 6 περιφερειακά μόρια H_2O, μέσω των ηλεκτραρνητικών ατόμων οξυγόνου.

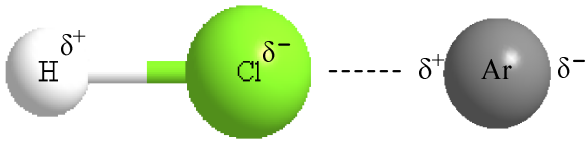
Η αμμωνία αντιδρά με ιόντα Cu^{2+} σχηματίζοντας το σύμπλοκο ιόν $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ στο οποίο εμφανίζονται δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου.



Τέτοιοι δεσμοί μεταξύ ενός ιόντος και ενός πολικού μορίου ονομάζονται ιόντος - διπόλου, η ισχύς τους είναι μεγαλύτερη από αυτή των δεσμών υδρογόνου, εξαρτάται δε από το μέγεθος και το φορτίο των ιόντων καθώς και από τη διπολική ροπή του μορίου.

Δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου διπόλου (δυνάμεις Debye). Ας υποθέσουμε ότι σε ένα δοχείο έχουμε δύο αέρια, το υδροχλώριο (HCl) και το αργό (Ar). Ξέρουμε ότι το HCl είναι δίπολο, ενώ το Ar, όχι, καθώς το αρνητικό φορτίο των ηλεκτρονίων του είναι ομοιόμορφα κατανεμημένο γύρω από τον πυρήνα. Όταν με τη διαρκή κίνηση ένα άτομο Ar έρχεται κοντά με ένα πολικό μόριο HCl, τα ηλεκτρόνιά του μπορούν να «προσανατολιστούν» προς το άτομο του Cl (δ^-) παράγοντας έτσι στιγμιαία μία μικρή διπολική ροπή (στιγμιαίο δίπολο):

Οι δυνάμεις διπόλου - στιγμιαίου (ή επαγομένου) διπόλου μπορούν, μεταξύ άλλων, να εξηγήσουν και το λόγο για τον οποίο ένα μη πολικό μόριο μπορεί να διαλυθεί σε ένα πολικό διαλύτη (π.χ. το O_2 στο νερό).



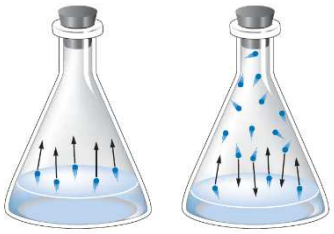
Με τη διαταραχή αυτή στο άτομο του Ar αναπτύσσεται μία πολύ ασθενής δύναμη μεταξύ των δύο συστημάτων που χαρακτηρίζεται ως δύναμη διπόλου - στιγμιαίου διπόλου και μπορεί να ενσωματωθεί στις δυνάμεις van der Waals.

10. Συμπληρωματικά θέματα (2): Άλλες επιδράσεις των διαμοριακών δυνάμεων στις ιδιότητες των υγρών

1. Ιξώδες. Το μέγεθος αυτό περιγράφει την αντίσταση ενός υγρού στη ροή (π.χ. το μέλι έχει μεγάλο ιξώδες). Όσο ισχυρότερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων ενός υγρού, το υγρό εμφανίζεται όλο και πιο παχύρευστο, με μεγαλύτερο δηλαδή ιξώδες. Π.χ. το H_2O έχει μεγαλύτερο ιξώδες από το εξάνιο, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (γιατί;). Γενικά, το ιξώδες των υγρών μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

2. Επιφανειακή τάση. Τα μόρια της επιφανείας ενός υγρού δέχονται δυνάμεις μόνο από τα άλλα επιφανειακά μόρια και όχι προς όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα την ύπαρξη περισσότερων μορίων υγρού ανά μονάδα επιφανείας του υγρού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός είδος επιφανειακού «υμένα» που κάνει δύσκολη τη μετακίνηση διαμέσου της επιφανείας του υγρού, σε σχέση με τη μετακίνησή του όταν είναι τελείως βυθισμένο. Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται με το όρο επιφανειακή τάση και αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων.

3. Τάση ατμών ενός υγρού. Θεωρούμε ένα αρχικά κενό κλειστό δοχείο σταθερού όγκου σε σταθερή θερμοκρασία στο οποίο εισάγουμε αρκετή ποσότητα $C_2H_5OH(\ell)$. Παρατηρούμε ότι μόρια από το υγρό εξατμίζονται καταλαμβάνοντας τον αρχικά κενό χώρο πάνω από την επιφάνεια του υγρού. Με την πάροδο του χρόνου, όμως, αρχίζει όλο και περισσότερο και το αντίστροφο φαινόμενο, δηλαδή μόρια εγκαταλείπουν την αέρια φάση και υγροποιούνται. Τελικά αποκαθίσταται μία (δυναμική) ισορροπία κατά την οποία όσα μόρια εξατμίζονται στη μονάδα του χρόνου, τόσα υγροποιούνται (ταχύτητα εξάτμισης = ταχύτητα υγροποίησης):



$$C_2H_5OH(\ell) \rightleftharpoons C_2H_5OH(g)$$

Τάση ατμών (P^o) ενός υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία, ονομάζεται η πίεση που ασκούν οι ατμοί του υγρού, όταν το υγρό βρίσκεται σε ισορροπία με τους ατμούς του.

Η συνηθέστερη μονάδα της τάσης ατμών ενός υγρού είναι η 1 atm. Συχνά, όμως, χρησιμοποιείται και το mmHg. Ισχύει: 1 atm = 760 mmHg.

Η τάση ατμών είναι σταθερή (στην ίδια θερμοκρασία) και δεν εξαρτάται από τον όγκο του δοχείου, αρκεί να υπάρχει ισορροπία του υγρού με τους ατμούς του.

Η τάση ατμών ενός υγρού εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και τη φύση του υγρού και δεν εξαρτάται από τον όγκο του δοχείου. Γενικά, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία αυξάνεται η τάση των ατμών ενός υγρού, με αποτέλεσμα περισσότερα μόρια του υγρού να περνάνε στην αέρια φάση. Στη θερμοκρασία εκείνη στην οποία το υγρό σε κλειστό δοχείο παρουσιάζει τάση ατμών ίση με την εξωτερική πίεση (η κανονική εξωτερική πίεση είναι 1 atm ή 760 mmHg) το υγρό σε ανοικτό δοχείο βράζει. Έτσι π.χ. το νερό που βράζει στους 100ºC σε πίεση ίση με 1 atm, έχει τάση ατμών P^o = 1 atm στους 100ºC.

Η ερώτηση της ημέρας: Που βράζουν ευκολότερα τα λαχανικά, στον Όλυμπο ή σε παραθαλάσσιο μέρος;

Η τάση ατμών εξαρτάται και από τη φύση του σώματος, δηλαδή από ποιο είναι το συγκεκριμένο σώμα. Αν στο υγρό αναπτύσσονται ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις (π.χ. δεσμός υδρογόνου), η εξάτμιση δεν ευνοείται, η τάση ατμών είναι μικρή και το υγρό χαρακτηρίζεται ως <u>μη πτητικό.</u> Αν οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασθενείς η εξάτμιση ευνοείται και το υγρό χαρακτηρίζεται ως <u>πτητικό</u>. Έτσι π.χ. ο αιθέρας είναι μέτρια πολική ουσία και παρουσιάζεται πολύ πιο πτητική από το νερό, που είναι ισχυρά πολική ένωση.

Ουσία	**Τάση ατμών στους 25ºC**
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	0,7 atm
Br_2	0,3 atm
CH_3CH_2OH	0,08 atm
H_2O	0,03atm

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

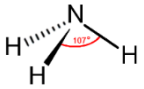
1.1. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των ατόμων Η και Ο στο μόριο του H_2O χαρακτηρίζονται ως:
Α) διαμοριακές Β) ενδομοριακές
Γ) διατομικές Δ) ενδοατομικές

1.2. Ένα διατομικό μόριο είναι δίπολο όταν:
Α) αποτελείται από άτομα διαφορετικού στοιχείου
Β) αποτελείται από άτομα του ίδιου στοιχείου
Γ) τα άτομά του συνδέονται με απλό ομοιοπολικό δεσμό
Δ) σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις.

1.3. Η διπολική ροπή του H_2O οφείλεται στο ότι:
Α) οι δύο ομοιοπολικοί δεσμοί Η−Ο είναι πολωμένοι
Β) το μόριό του δεν είναι ευθύγραμμο
Γ) και στους δύο παραπάνω λόγους
Δ) το μόριό του είναι ηλεκτρικά ουδέτερο

1.4. Το μόριο του CO_2 δεν είναι δίπολο διότι:
Α) οι χημικοί δεσμοί C=O δεν είναι πολωμένοι
Β) το μόριό του είναι ηλεκτρικά ουδέτερο
Γ) το μόριό του είναι γραμμικό και οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται
Δ) η διπολική ροπή του των δεσμών C=O είναι μηδέν

1.5. Το μόριο της NH_3:



Α) διαθέτει τρεις μη πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς
Β) δεν είναι δίπολο γιατί οι τρεις διπολικές ροπές από τους δεσμούς Ν−Η δίνουν συνισταμένη μηδέν
Γ) είναι ηλεκτρικό δίπολο
Δ) έχει διπολική ροπή ίση με το μηδέν

1.6. Ποιο από τα παρακάτω μόρια δεν είναι δίπολο μόριο;
Α) Το HCl Β) Το HF Γ) Το H_2O Δ) Το CO_2

1.7. Από τα μόρια, CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ και CCl_4 δίπολα μόρια είναι:
Α) το CH_3Cl, το CH_2Cl_2 και το $CHCl_3$
Β) το CH_4 και το CCl_4
Γ) το CH_2Cl_2 και το CCl_4
Δ) το CH_3Cl, το CH_2Cl_2, το $CHCl_3$ και το CCl_4.

1.8. Το διοξείδιο του θείου, SO_2, εμφανίζει διπολική ροπή μ = 1,62 D, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα, CO_2, έχει διπολική ροπή μ = 0. Από αυτά συμπεραίνουμε ότι:
Α) το SO_2 είναι γραμμικό μόριο
Β) Οι δεσμοί στο SO_2 είναι μη πολικοί
Γ) το CO_2 δε διαθέτει πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς
Δ) στο CO_2 είναι γραμμικό μόριο

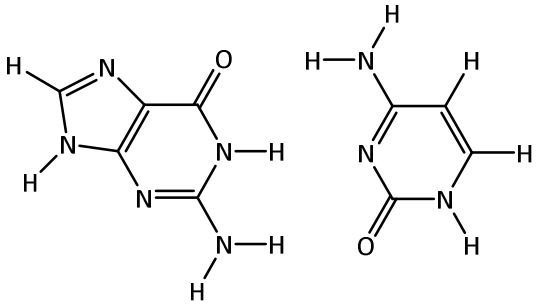
1.9. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στο $F_2(\ell)$;
Α) Δυνάμεις διασποράς ή London
Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός
Δ) Δεσμός υδρογόνου

1.10. Ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς (London) αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του:
Α) πεντανίου Β) διμεθυλοπροπανίου
Γ) προπανίου Δ) αιθανίου

1.11. Οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HCl χαρακτηρίζονται ως:
Α) δυνάμεις διπόλου - διπόλου Β) δυνάμεις διασποράς
Γ) δεσμοί υδρογόνου Δ) δυνάμεις London

1.12. Μεταξύ των μορίων ενός υδραλογόνου HX (HX: HF, HCl, HBr, HI) ασκούνται:
Α) δεσμοί υδρογόνου Β) δυνάμεις διασποράς ή London
Γ) δυνάμεις διπόλου - ιόντος
Δ) δυνάμεις διπόλου - διπόλου ή δεσμοί υδρογόνου, ανάλογα με το είδος του HX

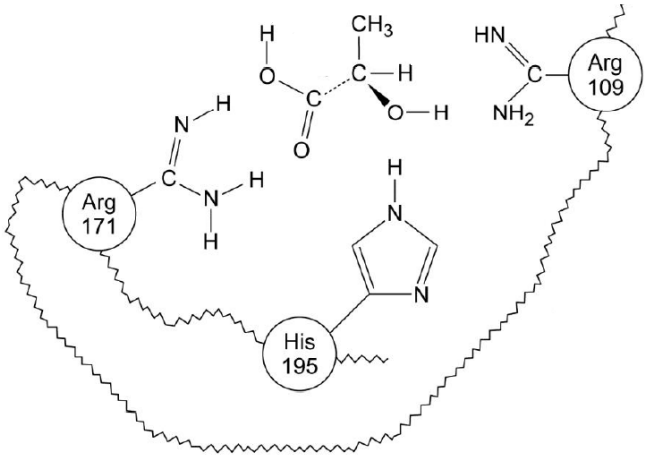
1.13. Μεταξύ των μορίων που ακολουθούν πόσοι δεσμοί υδρογόνου μπορούν να σχηματιστούν;



Α) 3 Β) 2 Γ) 1 Δ) κανένας

1.14. Σε ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου;
Α) CH_3F Β) H_2S Γ) $CH_3CH{=}O$ Δ) CH_3OH

1.15. **Πρόκληση!** Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται περιοχή του ενεργού κέντρου της γαλακτικής δεϋδρογονάσης στο οποίο έχει δεσμευθεί ένα μόριο γαλακτικού οξέος. Πόσοι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται στη δομή αυτή;



Α) 2 Β) 3 Γ) 4 Δ) Κανένας

1.16. Για τους παρακάτω τύπους δεσμών, ποια είναι η σωστή σειρά ισχύος;
Α) ομοιοπολικός > υδρογόνου > van der Waals
Β) ομοιοπολικός > van der Waals > υδρογόνου
Γ) υδρογόνου > ομοιοπολικός > van der Waals
Δ) van der Waals > υδρογόνου > ομοιοπολικός

1.17. Σε ποιο από τα μόρια που ακολουθούν ο δεσμός υδρογόνου παίζει σημαντικό ρόλο στις φυσικές του ιδιότητες:
Α) Στο μεθάνιο (CH_4) Β) Στην υδραζίνη (H_2N-NH_2)
Γ) Στο υδρόθειο (H_2S) Δ) Στο φθορομεθάνιο (CH_3F)

1.18. Από τις παρακάτω χημικές ουσίες, μεγαλύτερο σημείο βρασμού έχει το:
Α) Cl_2 Β) NaCl Γ) H_2O Δ) HF

1.19. Ποια είναι η σειρά κατ' αυξανόμενα σημείο βρασμού για τις ενώσεις: CO, HF και O_2;
Α) CO, HF, O_2 Β) HF, CO, O_2
Γ) O_2, CO, HF Δ) CO, O_2, HF

1.20. Το σημείο βρασμού μιας υγρής ουσίας εξαρτάται:
Α) μόνο από τη μοριακή της μάζα
Β) από τις ενδομοριακές δυνάμεις
Γ) από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος
Δ) από τις διαμοριακές δυνάμεις και τη μοριακή της μάζα

1.21. Το Br_2 και το ICl έχουν παρόμοιες σχετικές μοριακές μάζες (160 και 162, αντίστοιχα) αλλά σημαντικά διαφορετικά σημεία βρασμού (αντίστοιχα ίσα με 59ºC και 97ºC. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν μπορεί να δικαιολογήσει αυτή τη διαφορά;
Α) Μεταξύ των μορίων Br_2 εμφανίζονται ισχυρότερου τύπου διαμοριακές δυνάμεις από ότι μεταξύ των μορίων του ICl
Β) Στην ένωση ICl εμφανίζεται ιοντικός (ετεροπολικός δεσμός) ενώ στο Br_2 ομοιοπολικός
Γ) Στη περίπτωση του ICl εμφανίζονται αποκλειστικά δυνάμεις διασποράς
Δ) Το ICl είναι δίπολο μόριο, ενώ το Br_2 όχι

1.22. Το υψηλό σημείο βρασμού του νερού οφείλεται:
Α) στη σχετικά μεγάλη πυκνότητά του
Β) στις ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του
Γ) στο ότι είναι υδρογονούχα ένωση
Δ) στη μεγάλη σταθερότητα των δεσμών H−O στο μόριό του

1.23. Από τις παρακάτω χημικές ουσίες, με παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες (M_r), το υψηλότερο σημείο βρασμού έχει η ουσία:
Α) H_2S (M_r = 34) Β) F_2 (M_r = 38)
Γ) CH_3OH (M_r = 32) Δ) CH_3CH_3 (M_r = 30)

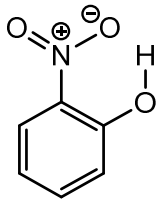
1.24. Σε θερμοκρασία δωματίου το F_2 είναι αέριο (σημείο βρασμού −188°C), ενώ το Br_2 είναι υγρό (σημείο βρασμού 59°C). Η διαφορά στις φυσικές καταστάσεις των δύο αυτών αλογόνων οφείλονται στο ότι:
Α) Οι διαμοριακές δυνάμεις στο Br_2 είναι πιο ασθενείς
Β) Ο ομοιοπολικός δεσμός στο Br_2 είναι πιο ισχυρός
Γ) Οι διαμοριακές δυνάμεις στο Br_2 είναι πιο ισχυρές
Δ) Ο ομοιοπολικός δεσμός στο Br_2 είναι πιο πολικός

1.25. Με την έκφραση «τα όμοια διαλύουν όμοια» εννοούμε ότι:
Α) τα υγρά διαλύονται στα υγρά
Β) οι ομοιοπολικές ενώσεις διαλύονται σε ομοιοπολικές ενώσεις
Γ) οι πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικές ενώσεις και αντίθετα
Δ) οι οργανικές ενώσεις διαλύονται μόνο σε οργανικούς διαλύτες

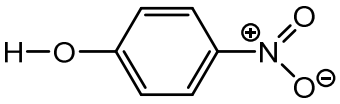
1.26. Ποια από τις παρακάτω ουσίες είναι πρακτικά αδιάλυτη στο H_2O;
Α) το εξάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$)
Β) το υδροχλώριο (HCl)
Γ) η αιθανόλη (CH_3CH_2OH)
Δ) το υδροφθόριο (HF)

1.27. Ο τετραχλωράνθρακας (CCl_4) και το H_2O είναι ουσίες που δεν αναμιγνύονται καθώς δεν διαλύεται η μία ουσία στην άλλη. Τι από τα παρακάτω ερμηνεύει το γεγονός αυτό;
Α) Και οι δύο ουσίες είναι πολικές
Β) Και οι δύο ουσίες είναι μη πολικές καθώς παρουσιάζουν διπολική ροπή ίση με το μηδέν
Γ) Ο CCl_4 είναι πολική ουσία ενώ το H_2O είναι μη πολική
Δ) Ο CCl_4 είναι μη πολική ουσία ενώ το H_2O είναι πολική

1.28. **Πρόκληση !** Τα μόρια Α και Β είναι ισομερείς ενώσεις και άρα έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα.
α) Ποιο από τα μόρια αυτά έχει χαμηλότερο σημείο βρασμού;



(Α)



(Β)

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

1.29. Να αντιστοιχήσετε την κάθε χημική ουσία της στήλης (Ι) με έναν από τους χαρακτηρισμούς της στήλης (ΙΙ) ο οποίος αναφέρεται στο μόριο της αντίστοιχης χημικής ουσίας.

	(Ι)		(ΙΙ)
Α.	CH_4		
Β.	HCl	α.	μη πολωμένος δεσμός
Γ.	F_2	β.	πολωμένοι δεσμοί - μη δίπολο
Δ.	NH_3	γ.	ένας πολωμένος δεσμός
Ε.	CO_2	δ.	πολωμένοι δεσμοί - δίπολο
Ζ.	H_2O		

1.30. Να αντιστοιχήσετε την κάθε χημική ένωση της στήλης (Ι) με το σημείο βρασμού της που αναφέρεται στη στήλη (ΙΙ).

	(Ι)		(ΙΙ)
Α.	NaCl	α.	−67 °C
Β.	HCl	β.	19 °C
Γ.	H_2O	γ.	1465 °C
Δ.	HF	δ.	−85 °C
Ε.	HI	ε.	100 °C
Ζ.	HBr	ζ.	−35 °C

1.31. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).
α) Τα διατομικά μόρια δεν εμφανίζουν πολικότητα, δηλαδή έχουν μ = 0.
β) Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι από τους ομοιοπολικούς δεσμούς.
γ) Η αύξηση της ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων στα μόρια σε μίας υγρής ουσία έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού της.

1.32. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).
α) Η διπολική ροπή του μορίου του HCl είναι μεγαλύτερη από τη διπολική ροπή του μορίου του CO_2.
β) Για να εμφανίζει ένα διατομικό μόριο διπολική ροπή πρέπει να αποτελείται από άτομα με διαφορετικό ηλεκτραρνητικότητα.
γ) Όταν μία ομοιοπολική ένωση περιέχει υδρογόνο εμφανίζει δεσμό υδρογόνου.
δ) Στα αέρια οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ασήμαντες σε σύγκριση με τα υγρά.

1.33. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).
α) Μεταξύ των ενώσεων H_2O, H_2S και H_2Se το μικρότερο σημείο βρασμού έχει το H_2O καθώς έχει τη μικρότερη σχετική μοριακή μάζα.
β) Όσα υγρά έχουν ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις παρουσιάζουν χαμηλά σημεία βρασμού.
γ) Οι μη πολικές ουσίες διαλύονται καλύτερα σε μη πολικούς διαλύτες.

1.34. Η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) παρουσιάζει σημείο βρασμού ίσο με 78°C ενώ ο ισομερής της διμεθυλαιθέρας έχει σημείο βρασμού ίσο με −25°C. Να εξηγήσετε τη μεγάλη αυτή διαφορά.

1.35. Να αντιστοιχήσετε το είδος των αλληλεπιδράσεων της στήλης Ι με την ισχύ τους (στήλη ΙΙ).

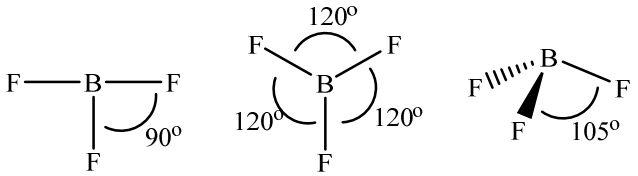
	Είδος αλληλεπιδράσεων		Ισχύς
Α	Δεσμοί υδρογόνου	1.	20 kJ·mol^{-1}
Β.	Δυνάμεις διασποράς	2.	10 kJ·mol^{-1}
Γ.	Ομοιοπολικός δεσμός	3.	400 kJ·mol^{-1}
Δ.	Δυνάμεις διπόλου - διπόλου	4.	80 kJ·mol^{-1}
Ε.	Δυνάμεις ιόντος - ιόντος	5.	0,4 kJ·mol^{-1}

1.36. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται οι σχετικές μοριακές μάζες καθώς και τα σημεία βρασμού των (ομοιοπολικών) ενώσεων που σχηματίζουν τα 3 πρώτα στοιχεία της 14ης (IVA) ομάδας του περιοδικού πίνακα:

(Ι)	M_r	σ.β. (°C)
CH_4	16	−162
SiH_4	32	−112
GeH_4	77	−90

α) Να εξηγήσετε γιατί το μόριο του CH_4 είναι μη πολικό.
β) Τι είδους διαμοριακές δυνάμεις εμφανίζονται στις παραπάνω ενώσεις;
γ) Να εξηγήσετε τις παρατηρούμενες διαφορές στα σημεία βρασμού.

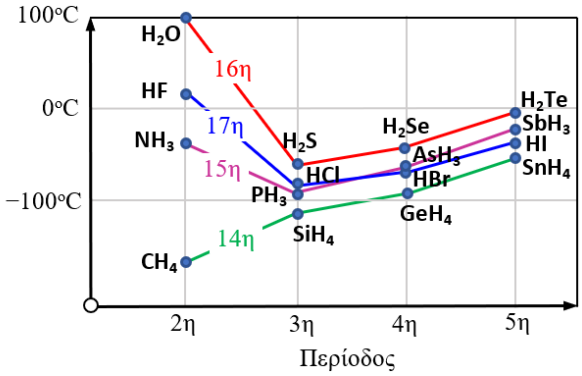
1.37. Το φθοριούχο βόριο (BF_3) έχει διπολική ροπή μ = 0.
α) Ποιο από τα παρακάτω σχήματα (τα δύο πρώτα μόρια είναι επίπεδα) μπορεί να αντιστοιχεί στο δεδομένο αυτό;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

1.38. Το μόριο του Cl_2 είναι μη πολικό μόριο, ενώ το μόριο του HCl είναι πολικό, καθώς το Cl είναι αρκετά πιο ηλεκτραρνητικό από το Η. Παρ' όλα αυτά, το Cl_2 έχει σημαντικά μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το HCl (−35 έναντι −85°C). Να δώσετε μία εξήγηση για το φαινόμενο αυτό.

1.39. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται τα σημεία βρασμού των ενώσεων με Η των στοιχείων των ομάδων, 14, 15, 16 και 17 του περιοδικού πίνακα.



α) Να εξηγήσετε γιατί οι ενώσεις NH_3, HF και H_2O παρουσιάζουν «περίεργα» υψηλά σημεία βρασμού σε σχέση με τις ενώσεις με Η των άλλων στοιχείων της ίδιας ομάδας.
β) Να περιγράψετε σχηματικά τις διαμοριακές δυνάμεις στις ενώσεις: NH_3, HF και H_2O.
γ) Τα μόρια H_2S, H_2Te, H_2Se και H_2Te είναι μη γραμμικά. Τι είδους διαμοριακές δυνάμεις εμφανίζονται στην περίπτωση του H_2S; Γιατί η ένωση αυτή έχει μικρότερο σημείο βρασμού από τις ενώσεις H_2Te, H_2Se και H_2Te;

1.40. Να εξηγήσετε γιατί η 1-πεντανόλη έχει αρκετά υψηλότερο σημείο βρασμού (138°C) σε σχέση με την ισομερή της 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη (113,5°C).

1.41. α) Να ταξινομήσετε τις εξής ενώσεις,

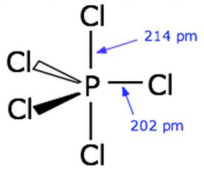
CH_3CH_2OH, CH_3CH_3, CH_3CH_2Cl, $HOCH_2CH_2OH$,

κατά αύξουσα διαλυτότητα στο νερό.

β) Να εξηγήσετε τη μεγάλη διαλυτότητα της μεθυλαμίνης, CH_3NH_2, στο νερό.

γ) Να εξηγήσετε γιατί η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) εμφανίζει «άπειρη» διαλυτότητα στο νερό ενώ η 1-οκτανόλη εμφανίζει πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό.

1.42. Το μόριο του πενταχλωριούχου φωσφόρου είναι ένα συμμετρικό μόριο με την εξής γεωμετρία:



Στη γεωμετρία αυτή το άτομο του P και τρία άτομα Cl είναι στο ίδιο επίπεδο σχηματίζοντας γωνίες Cl − P − Cl ίσες με 120°. Τα άλλα δύο άτομα Cl βρίσκονται πάνω και κάτω από το επίπεδο αυτό σχηματίζοντας γωνίες Cl − P − Cl ίσες με 90°.

α) Από τη γεωμετρία αυτή προκύπτει ότι:

Α) δεν υπάρχουν πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί

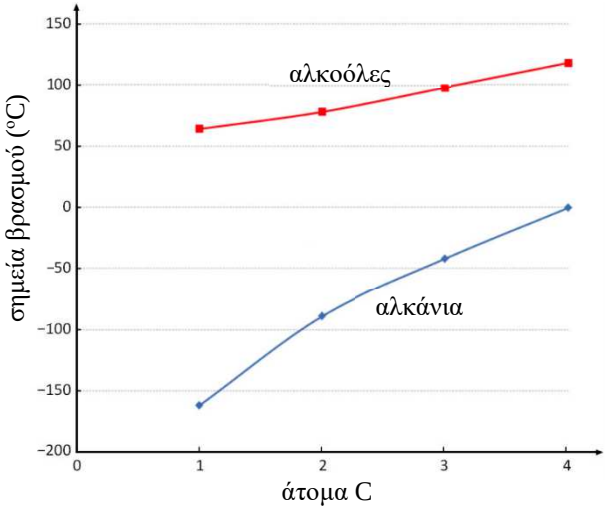
Β) η διπολική ροπή του μορίου είναι μ = 0

Γ) στο άτομο του φωσφόρου εμφανίζεται αρνητικό κέντρο (δ^-)

Δ) όλες οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς P −Cl είναι ακριβώς ίσες

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

1.43. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται τα σημεία βρασμού για τα 4 πρώτα μέλη των κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών (μεθανόλη, αιθανόλη, 1-προπανόλη και 1-βουτανόλη) σε σύγκριση με τα σημεία βρασμού των 4 πρώτων αλκανίων (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο).



α) Να εξηγήσετε γιατί η μεθανόλη έχει πολύ υψηλότερο σημείο βρασμού από το μεθάνιο.

β) Να εξηγήσετε γιατί τα σημεία βρασμού τόσο των αλκοολών όσο και των αλκανίων αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού των ατόμων C.

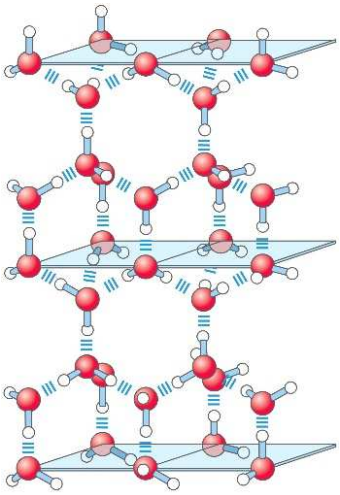
γ) Να συγκρίνετε τη διαλυτότητα στο νερό της 1-προπανόλης και του βουτανίου.

Χημεία και… τέρατα: «Ένα τεράστιο παγόβουνο επιπλέει…»

Έχετε ποτέ αναρωτηθεί γιατί το τεράστιο αυτό παγόβουνο της φωτογραφίας, κάπου στις ακτές της Ανταρκτικής, επιπλέει; Μα, γιατί έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό είναι η απλοϊκή απάντηση.

Και πραγματικά, η πυκνότητα του καθαρού νερού είναι στους 0ºC περίπου 1g/mL (του θαλασσινού νερού είναι λίγο μεγαλύτερη), ενώ αυτή του πάγου επίσης στους 0ºC είναι 0,917 g/mL. Άρα, πραγματικά και άσχετα με τον τεράστιο όγκο του, το παγόβουνο επιπλέει γιατί έχει μικρότερη πυκνότητα από το υγρό νερό. Το ίδιο καταπληκτικό (!) φαινόμενο μπορούμε να παρατηρήσουμε και σε ένα ποτήρι νερό που έχει παγάκια.

Το φαινόμενο αυτό είναι καταπληκτικό, γιατί η στερεή φάση έχει πάντα μεγαλύτερη πυκνότητα από την υγρή φάση, καθώς τα μόρια στη στερεή φάση είναι πιο κοντά, «πακετάρονται» δηλαδή καλύτερα. Η ερώτηση, λοιπόν, στην ουσία παραμένει ή καλύτερα μεταφέρεται σε μία άλλη: Γιατί ο πάγος έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό; Γιατί δηλαδή έχει μικρότερη μάζα στον ίδιο όγκο;



Μία άκαμπτη κρυσταλλική δομή, λόγω δεσμών υδρογόνου! Ο καθαρός πάγος έχει κανονική κρυσταλλική δομή στην οποία κάθε μόριο είναι συνδεδεμένο με τέσσερα γειτονικά μόρια μέσω δεσμών υδρογόνου. Τα μόρια αυτά του H_2O συνδέονται μέσω ενός ατόμου Ο και ενός ατόμου Η διπλανού μορίου. Κάθε άτομο Ο μπορεί να συμμετέχει σε δύο δεσμούς υδρογόνου, ενώ κάθε άτομο Η μόνο σε έναν. Έτσι, κάθε μόριο νερού μπορεί να σχηματίζει τέσσερις δεσμούς Η (δύο δεσμούς μέσω των δύο ατόμων Η που διαθέτει και δύο δεσμούς με το άτομο του Ο). Η μικρή πυκνότητα του πάγου σε σχέση με αυτή του νερού μπορεί να κατανοηθεί με βάση αυτούς τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων H_2O.

Οι αλληλεπιδράσεις αυτές στα μόρια του υγρού νερού είναι τυχαίες με αποτέλεσμα τα μόρια του νερού στην υγρή φάση να έρχονται πιο κοντά. Όταν, όμως, το νερό παγώνει τα μόρια σχηματίζουν περισσότερους δεσμούς υδρογόνου, αλλά το γεγονός αυτό απαιτεί **μία περισσότερο «τακτοποιημένη» αλλά πιο «ανοικτή»** (με περισσότερα κενά ανάμεσα στα μόρια) δομή σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στο υγρό νερό. Αν ο πάγος δεν είχε ανοικτή δομή –λόγω του πλέγματος δεσμών υδρογόνου– θα είχε πυκνότητα 1,8 g/mL !

Με άλλα λόγια, οι δεσμοί υδρογόνου υπάρχουν και σε υγρή κατάσταση, απλά όχι σε τόσο μεγάλη έκταση, επιτρέποντας στα μόρια του νερού να είναι πιο «χαλαρά» και να πακετάρονται καλύτερα μεταξύ τους με αποτέλεσμα να έχουμε περισσότερη μάζα σε μικρότερο όγκο, δηλαδή μεγαλύτερη πυκνότητα!

Η αύξηση της πυκνότητας του νερού συνεχίζεται με θέρμανση μέχρι τους 4ºC, καθώς συνεχίζονται οι «διασπάσεις» δεσμών υδρογόνου. Στη συνέχεια το νερό συμπεριφέρεται σαν κανονικό υγρό: Η πυκνότητά του μειώνεται καθώς ανεβαίνει η θερμοκρασία του !

Η μικρότερη πυκνότητα του πάγου επηρεάζει βαθιά τη ζωή στη Γη. Έτσι, λοιπόν, τα παγόβουνα επιπλέουν επιτρέποντας τα βάθη της λίμνης ή της θάλασσας να παραμένουν σε υγρή κατάσταση και τη ζωή να συνεχίζεται…

Γιατί, λοιπόν, το μπουκάλι με το νερό της διπλανής φωτογραφίας που έχουμε ξεχάσει στην κατάψυξη έχει «ξεχειλίσει» από πάγο; Μα, λόγω δεσμών υδρογόνου που αναγκάζουν τον πάγο να πάρει πιο «ανοικτή» δομή σε σχέση με το νερό, αυξάνοντας τον όγκο μίας συγκεκριμένης μάζας !

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-17 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Ποιο από τα μόρια που ακολουθούν είναι το πιο πολικό;
Α) H_2 Β) HF Γ) HI Δ) F_2

2. Ποια είδη διαμοριακών δυνάμεων αναφέρονται ως δυνάμεις van der Waals;
Α) Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου και ο δεσμός υδρογόνου
Β) Οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου και οι δυνάμεις διασποράς
Γ) Οι δυνάμεις διασποράς και ο δεσμός υδρογόνου
Δ) Οι δυνάμεις ιόντος - ιόντος και ο δεσμός υδρογόνου

3. Ποιο το όνομα των διαμοριακών δυνάμεων που σχετίζονται με το σχηματισμό στιγμιαίου διπόλου;
Α) Δυνάμεις διασποράς ή London
Β) Ομοιοπολικός δεσμός
Γ) Δεσμός υδρογόνου
Δ) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

4. Από τα 4 αλογόνα, το F_2 και το Cl_2 είναι αέρια σε θερμοκρασία δωματίου, το Br_2 είναι υγρό και το I_2 είναι στερεό. Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;
Α) Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς αυξάνεται με το μέγεθος του μορίου
Β) Η ισχύς των δυνάμεων διπόλου - διπόλου αυξάνεται με το μέγεθος του μορίου
Γ) Η πολικότητα των μορίων αυξάνεται από το I_2 προς το F_2
Δ) Ο δεσμός υδρογόνου είναι ισχυρότερος από τις δυνάμεις διπόλου - διπόλου

5. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο επτάνιο, C_7H_{16}(l);
Α) Δυνάμεις London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

6. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων που εμφανίζονται στο CHF_3;
Α) Δυνάμεις London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

7. Τα στοιχεία O, S και Se ανήκουν στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα (κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν τις ενώσεις H_2O, H_2S και H_2Se. Από τις 3 ενώσεις αυτές το H_2O έχει πολύ μεγαλύτερο σημείο βρασμού. Πως εξηγείται το γεγονός αυτό;
Α) Το H_2O έχει τη μικρότερη μοριακή μάζα
Β) Οι ομοιοπολικοί δεσμοί H−O είναι κατά πολύ ισχυρότεροι από τους δεσμού H−S και H−Se
Γ) Το νερό είναι λιγότερο πολικό μόριο από άλλα δύο
Δ) Στο νερό εμφανίζεται δεσμός υδρογόνου

8. Η ένωση CF_4 έχει M_r = 88 και σημείο βρασμού −128°C ενώ η ένωση CCl_4, M_r = 154 και σημείο βρασμού 77°C. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εξηγεί τα δεδομένα αυτά;
Α) Δυνάμεις London Δ) Δεσμός υδρογόνου
Γ) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου Δ) Ομοιοπολικός δεσμός

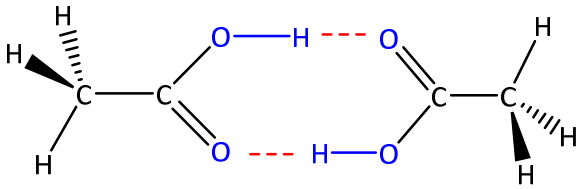
9. Ποιο είδος αλληλεπιδράσεων είναι πιο ισχυρές;
Α) Ιόντος - ιόντος Β) Δεσμός υδρογόνου
Γ) Δυνάμεις διασποράς ή London
Δ) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

10. Μεταξύ των μορίων CH_4, CH_3CH_3, $CH_3CH_2CH_3$ και $CH_3CH_2CH_2CH_3$ το μεγαλύτερο σημείο βρασμού διαθέτει:
Α) το CH_4 Β) το CH_3CH_3
Γ) το $CH_3CH_2CH_3$ Δ) το $CH_3CH_2CH_2CH_3$

11. Ανάμεσα στα δύο μόρια που ακολουθούν εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις:

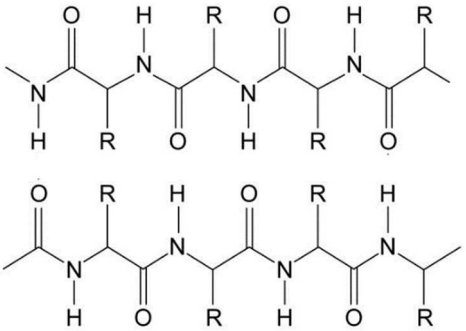
Α) διπόλου - διπόλου Β) διασποράς
Γ) van der Waals Δ) δεσμοί υδρογόνου

12. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζονται:



Α) δύο δεσμοί υδρογόνου ανάμεσα σε δύο μόρια CH_3COOH
Β) ένας δεσμός υδρογόνου ανάμεσα σε δύο μόρια CH_3COOH
Γ) οι δυνάμεις διασποράς ανάμεσα σε δύο μόρια CH_3COOH
Δ) οι δυνάμεις διπόλου - διπόλου ανάμεσα σε δύο μόρια CH_3COOH

13. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται το τμήμα μιας πρωτεΐνης. Πόσοι δεσμοί υδρογόνου εμφανίζονται στη δομή αυτή;



Α) 4 Β) 3 Γ) 2 Δ) Κανένας

14. Ποια είδη διαμοριακών δυνάμεων εμφανίζεται στην ένωση $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (βουτυλαμίνη);
Α) Μόνο δυνάμεις van der Waals
Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου και δεσμός υδρογόνου
Γ) Δυνάμεις διασποράς και δεσμός υδρογόνου
Δ) Δυνάμεις διασποράς και διπόλου - διπόλου

15. Ποιο από τα παρακάτω φαινόμενα εξηγείται με την έννοια «τα όμοια διαλύουν τα όμοια»;
Α) Το NaCl διαλύεται καλύτερα στο διαλύτη CCl_4 παρά στο νερό
Β) Το $I_2(s)$ διαλύεται καλύτερα στο διαλύτη CCl_4 παρά στο νερό
Γ) Το $I_2(s)$ διαλύεται καλύτερα στο νερό παρά στο διαλύτη CCl_4
Δ) Το νερό διαλύει εξίσου καλά τόσο το NaCl όσο και το $I_2(s)$

16. Ποιο το είδος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων He;
Α) Δυνάμεις London
Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου
Γ) Ομοιοπολικός δεσμός
Δ) Δεσμός υδρογόνου

17. Η διπολική ροπή στο μόριο του διοξειδίου του άνθρακα (O=C=O) είναι μ = 0. Τι από τα παρακάτω συνάγεται από την πληροφορία αυτή;
Α) Το μόριο χαρακτηρίζεται ως πολικό γιατί οι δεσμοί είναι πολωμένοι
Β) Το μόριο χαρακτηρίζεται ως μη πολικό αν και οι δύο δεσμοί είναι πολωμένοι
Γ) Το μόριο αποκλείεται να είναι γραμμικό
Δ) Μεταξύ των μορίων του CO_2 εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου

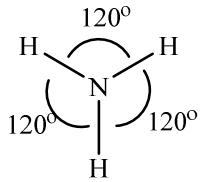
18. **α)** Από τα παρακάτω ισομερή αλκάνια του τύπου C_5H_{12}, ποιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Α) το πεντάνιο
Β) το μεθυλοβουτάνιο
Γ) το διμεθυλοπροπάνιο
Δ) Όλα τα παραπάνω έχουν το ίδιο σημείο βρασμού καθώς σε όλες τις περιπτώσεις παρουσιάζονται δυνάμεις διασποράς ή London

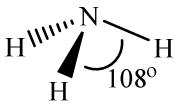
.....

.....

.....

β) Η αμμωνία (NH_3) παρουσιάζει διπολική ροπή μ = 1,42 D. Ποιο από τα παρακάτω σχήματα μπορεί να αντιστοιχεί στο δεδομένο αυτό; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.





.....

.....

.....

.....

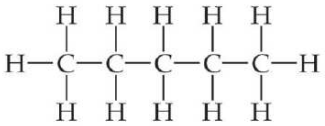
.....

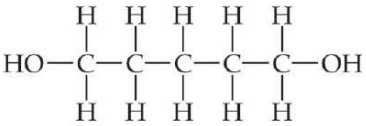
.....

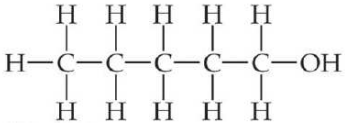
.....

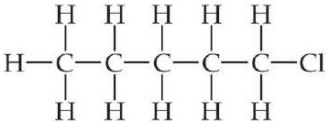
.....

19. Να διατάξετε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης διαλυτότητας στο νερό. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

I 

 II

III 

 IV

.....

.....

.....

.....

.....

.....

20. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται το διάγραμμα του σημείου βρασμού ορισμένων αλκανίων με ευθύγραμμη αλυσίδα σε σχέση με τη μοριακή τους μάζα.

α) Το διάγραμμα αυτό εξηγείται ως εξής:

Α) Τα μόρια των αλκανίων γίνονται όλο και πιο πολικά με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας

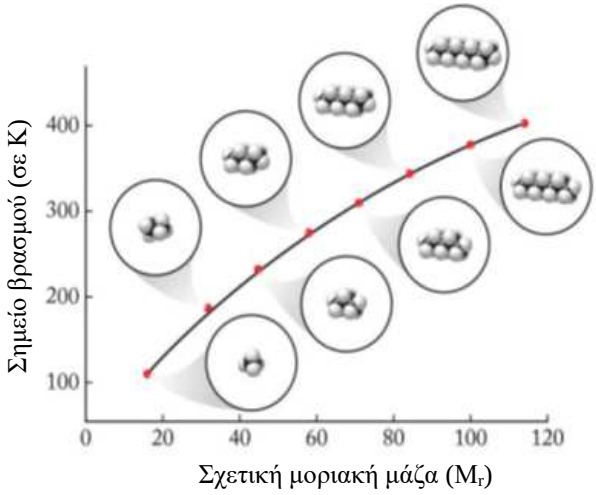
Β) Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς αυξάνονται με την αύξηση του μεγέθους του μορίου

Γ) Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διπόλου - διπόλου μειώνονται με την αύξηση του μεγέθους του μορίου

Δ) Η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς εξαρτώνται από το σχήμα του μορίου

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) Πολλά από τα αλκάνια αυτά απαντώνται στο αργό πετρέλαιο. Να εξηγήσετε αν τα αλκάνια αυτά διαλύονται ή όχι στο νερό.



.....

.....

.....

.....

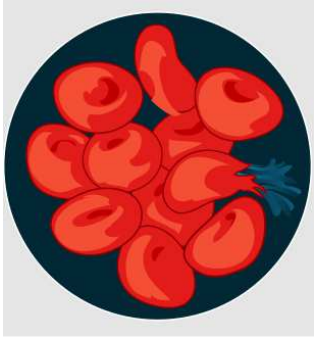
.....

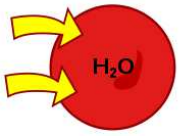
.....

.....

.....

.....





2
ΩΣΜΩΣΗ ΚΑΙ ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εισαγωγή

Μοριακά και ιοντικά διαλύματα. Γενικά, τα διαλύματα διακρίνονται σε ιοντικά και μοριακά. Στα μοριακά διαλύματα η διαλυμένη ουσία βρίσκεται με τη μορφή μορίων, δηλαδή η διάλυση δεν επηρεάζει τη δομή του μορίου. Έτσι αν το διάλυμα είναι υδατικό δεν εμφανίζει ηλεκτρική αγωγιμότητα, δηλαδή δεν επιτρέπει τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Τέτοια διαλύματα είναι π.χ. υδατικό διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$), γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$), ουρίας (CH_4N_2O) και γενικά τα διαλύματα των μη ηλεκτρολυτών.

Τα μοριακά διαλύματα μπορεί να είναι υδατικά αλλά και διαλύματα άλλων διαλυτών (βενζόλιο, υγροί υδρογονάνθρακες κτλ.).

Τα ιοντικά διαλύματα είναι διαλύματα ηλεκτρολυτών και στα οποία υπάρχουν ιόντα που προέρχονται από τη διάσταση της διαλυμένης ουσίας. Τέτοια είναι τα υδατικά διαλύματα των ηλεκτρολυτών, δηλαδή των οξέων, των βάσεων και των αλάτων:

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$
$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Σε κάποιες περιπτώσεις διαλυμάτων ο ηλεκτρολύτης δεν ευρίσκεται καθ' ολοκληρία με τη μορφή ιόντων αλλά συνυπάρχει και με τη μορφή των μορίων του (ασθενής ηλεκτρολύτης)

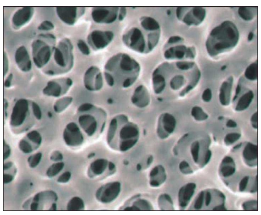
Προσθετικές ιδιότητες διαλυμάτων. Οι ιδιότητες των διαλυμάτων εξαρτώνται τις περισσότερες φορές από τη φύση (το είδος) της διαλυμένης ουσίας. Έτσι, με τη διάλυση ποσότητας ζάχαρης ή NaCl σε ποσότητα νερού προκύπτουν διαλύματα με διαφορετικές ιδιότητες, π.χ. διαφορετική γεύση και πυκνότητα, διαφορετική αγωγιμότητα του ηλεκτρικού ρεύματος, διαφορετικό σημείο βρασμού και τήξης κτλ.

Παραδείγματα προσθετικών ιδιοτήτων είναι η ελάττωση της τάσης των ατμών του διαλύτη, η ανύψωση του σημείου βρασμού του διαλύτη, η ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύτη και η ωσμωτική πίεση.

Κάποιες από τις ιδιότητες των διαλυμάτων είναι ανεξάρτητες από τη φύση της διαλυμένης ουσίας καθώς επίσης είναι ανεξάρτητες και από τη μορφή της ουσίας στο διαλύτη (μόρια ή ιόντα) εξαρτώνται δε αποκλειστικά από τον αριθμό των διαλυμένων σωματιδίων (μορίων ή ιόντων) σε ορισμένη ποσότητα διαλύματος (ή διαλύτη).

Στην ενότητα αυτή θα εστιαστούμε σε μία μόνο από τις προσθετικές ιδιότητες, την ωσμωτική πίεση.

Ημιπερατές μεμβράνες. Οι ημιπερατές μεμβράνες είναι μεμβράνες με μικρούς πόρους (π.χ. μικρότεροι των 250 nm), που επιτρέπουν τη δίοδο των μορίων του διαλύτη όχι όμως και των μορίων ή των ιόντων της διαλυμένης ουσίας (κάτι σαν «μοριακά» κόσκινα). Πολλές φυσικές, ιδίως ζωικές, μεμβράνες (κύστες) μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ημιπερατές μεμβράνες. Οι ημιπερατές μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην πράξη είναι π.χ. η ζελατίνη, το ελαστικό κόμμι, η κυτταρίνη και τα παράγωγά της κτλ.



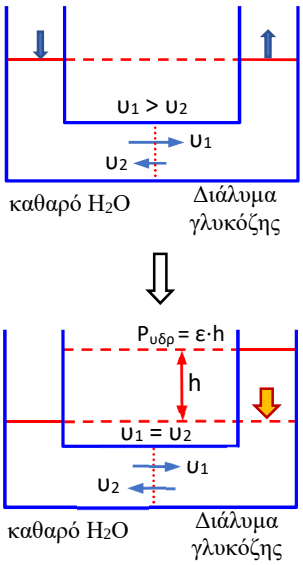
Αν και μας είναι βολικό να αποδίδουμε την εκλεκτική διαπερατότητα μιας ημιπερατής μεμβράνης αποκλειστικά στο μέγεθος των πόρων της, στην πραγματικότητα σχετίζεται στην εκλεκτική παρεμπόδιση ηλεκτροχημικής κυρίως φύσης.

2. Περιγραφή του φαινομένου της ώσμωσης

Θεωρούμε υδατικό διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) συγκέντρωσης c_1 που διαχωρίζεται από καθαρό νερό μέσω αδιαπέραστου διαφράγματος. Αν αφαιρέσουμε το διάφραγμα θα σχηματιστεί τελικά διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης $c_2 < c_1$. Επίσης, αν αναμίξουμε διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης c_1 με άλλο διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης $c_2 > c_1$ θα επέλθει εξίσωση των συγκεντρώσεων με το σχηματισμό διαλύματος ενδιάμεσης συγκέντρωσης c ($c_2 > c > c_1$).

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα υδατικό διάλυμα μιας ουσίας που φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με καθαρό νερό. Η μεμβράνη είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει μόνο τη δίοδο μορίων νερού και προς τις δύο κατευθύνσεις αλλά όχι τη δίοδο των μορίων της διαλυμένης ουσίας. Αρχικά η ταχύτητα μετακίνησης (υ_1) των μορίων του νερού από τον καθαρό διαλύτη προς το διάλυμα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα μετακίνησης (υ_2) των μορίων του νερού από το διάλυμα προς τον καθαρό διαλύτη. Δηλαδή είναι $\upsilon_1 > \upsilon_2$. Έτσι, ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται, οπότε παρατηρείται ανύψωση της στάθμης του διαλύματος στο δεξιό τμήμα του δοχείου. Το φαινόμενο θα συνεχιστεί με θεωρητικό σκοπό να εξισωθούν οι συγκεντρώσεις από τις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης. Αυτό όμως δε μπορεί να συμβεί καθώς ο καθαρός διαλύτης δεν περιέχει διαλυμένη ουσία.

Με το πέρασμα του χρόνου, η ανύψωση της στάθμης του διαλύματος επιβραδύνεται και τελικά σταθεροποιείται σε ορισμένο ύψος (h) οπότε και σταματά το φαινόμενο της ώσμωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί η υδροστατική πίεση που δημιουργείται, λόγω της ανύψωσης της στάθμης κατά ύψος h, εξαναγκάζει τα μόρια του διαλύτη να εξέρχονται με την ίδια ταχύτητα με την οποία εισέρχονται. Δηλαδή τελικά αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία στην οποία ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$.



Έστω τώρα δύο διαλύματα γλυκόζης διαφορετικών συγκεντρώσεων c_1 και c_2 και ισχύει $c_1 < c_2$. Αρχικά η ταχύτητα διάχυσης των μορίων του νερού μέσω της ημιπερατής μεμβράνης είναι μεγαλύτερη από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα. Έτσι θα συμβεί ώσμωση από το διάλυμα συγκέντρωσης c_1 προς το διάλυμα συγκέντρωσης c_2 με αποτέλεσμα το δεύτερο διάλυμα να αυξάνει τον όγκο του σε βάρος του πρώτου. Το φαινόμενο θα συνεχιστεί μέχρι την εξίσωση των συγκεντρώσεων, δηλαδή μέχρι να γίνει $c_1' = c_2'$ όπου c_1' και c_2' οι νέες συγκεντρώσεις. Στο σημείο αυτό αποκαθίσταται δυναμική ισορροπία, δηλαδή ίδιος αριθμός μορίων διαλύτη περνά μέσα από την ημιπερατή μεμβράνη στη μονάδα του χρόνου και προς τις δύο κατευθύνσεις ($\upsilon_1 = \upsilon_2$).

Φυσικά δεν παρατηρείται ώσμωση αν τα δύο διαλύματα έχουν ίδιες συγκεντρώσεις, δηλαδή ισχύει αρχικά: $c_1 = c_2$.

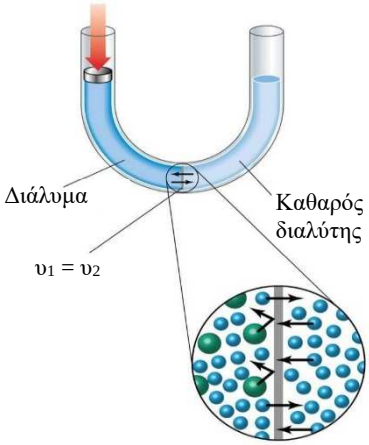
Το φαινόμενο μπορεί να σταματήσει επίσης αν τα δύο διαλύματα έχουν μεγάλη διαφορά συγκεντρώσεων και η υδροστατική πίεση είναι τόσο μεγάλη που σταματά την ώσμωση, δηλαδή γίνεται $\upsilon_1 = \upsilon_2$, πριν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις.

Ώσμωση ονομάζεται το φαινόμενο της διάχυσης περισσοτέρων μορίων διαλύτη (συνήθως H_2O), μέσω ημιπερατής μεμβράνης, από το διαλύτη της μικρότερης συγκέντρωσης (υποτονικό διάλυμα) στο διάλυμα της μεγαλύτερης συγκέντρωσης (υπερτονικό διάλυμα).

3. Ωσμωτική πίεση

Ας θεωρήσουμε πάλι την περίπτωση διαλύματος που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από τον καθαρό διαλύτη. Είδαμε ότι το φαινόμενο της ώσμωσης θα σταματήσει όταν η στάθμη της επιφάνειας του διαλύματος ανεβεί αρκετά, ώστε η υδροστατική πίεση που αναπτύσσεται λόγω της διαφοράς στάθμης να αναγκάζει τα μόρια του νερού να διέρχονται από τις δύο πλευρές της μεμβράνης με την ίδια ταχύτητα ($\upsilon_1 = \upsilon_2$).

Το φαινόμενο της ώσμωσης μπορεί να σταματήσει αν από την αρχή ασκηθεί στην επιφάνεια του διαλύματος κατάλληλη εξωτερική πίεση τέτοια ώστε να ισχύει $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Η απαιτούμενη αυτή πίεση αναφέρεται ως ωσμωτική πίεση.



Η εφαρμογή κατάλληλης εξωτερικής πίεσης ($P_{εξ} = Π$) σταματά ακαριαία το φαινόμενο της ώσμωσης.

Ωσμωτική πίεση (Π) διαλύματος, που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη απ' τον καθαρό διαλύτη του, ονομάζεται η ελάχιστη πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα, ώστε να εμποδιστεί το φαινόμενο της ώσμωσης, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος.

Η εξωτερική πίεση που απαιτείται είναι ίση με την υδροστατική πίεση ($P_{υδρ} = ρ·g·h$, όπου ρ η πυκνότητα του διαλύματος) που δημιουργείται από την ανύψωση της στάθμης του διαλύματος όταν το φαινόμενο έχει καταλήξει σε ισορροπία.

Μεταξύ δύο διαλυμάτων:

- **Ισοτονικά** ονομάζονται τα διαλύματα με την ίδια τιμή ωσμωτικής πίεσης.
- **Υποτονικό** ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μικρότερη τιμή ωσμωτικής πίεσης.
- **Υπερτονικό** ονομάζεται το διάλυμα που έχει τη μεγαλύτερη τιμή ωσμωτικής πίεσης.

4. Από τι εξαρτάται η ωσμωτική πίεση διαλύματος – Νόμος van't Hoff

Με βάση πειραματικά αποτελέσματα, ο van't Hoff διαπίστωσε ότι σε αραιά μοριακά διαλύματα ισχύει για την ωσμωτική πίεση:

$$\boxed{Π = c \cdot R \cdot T} \quad ή \quad \boxed{Π \cdot V = n \cdot R \cdot T} \quad (αφού\ c = \frac{n}{V})$$

όπου: Π η ωσμωτική πίεση του διαλύματος (σε atm), c η συγκέντρωσή του, R = 0,082 L·atm/(mol·K) η σταθερά των ιδανικών αερίων, T = 273 + θ°C η απόλυτη θερμοκρασία (K), V ο όγκος του διαλύματος (σε L) και n ο αριθμός mol της διαλυμένης ουσίας.

- Η ωσμωτική πίεση (Π) σε ορισμένη θερμοκρασία εξαρτάται από τον αριθμό γραμμομορίων (και άρα μορίων) του διαλυμένου σώματος σε ορισμένο όγκο διαλύματος και όχι από τη φύση του. Επομένως είναι μια προσθετική ιδιότητα.
- Όταν ένα διάλυμα αραιώνεται, η συγκέντρωσή του ελαττώνεται και επομένως η ωσμωτική του πίεση ελαττώνεται επίσης. Το αντίθετο στη συμπύκνωση διαλύματος.
- Οι παραπάνω εξισώσεις της ωσμωτικής πίεσης ισχύουν με τη προϋπόθεση ότι το διάλυμα είναι αραιό και μοριακό, δηλαδή η διαλυμένη ουσία είναι υπό μορφή μορίων.

Ο van't Hoff διαπίστωσε ότι η ωσμωτική πίεση παρουσιάζει μεγάλη αναλογία με την πίεση που ασκεί ιδανικό αέριο και το οποίο υπακούει στην καταστατική εξίσωση: P·V = n·R·T.Έ-τσι, η ωσμωτική πίεση ενός αραιού διαλύματος είναι ίση με την πίεση που θα ασκούσαν τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αν αυτά βρίσκονταν με τη μορφή ιδανικού αερίου, σε χώρο ίσου όγκου με το διάλυμα και σε ίση θερμοκρασία.

Γενικά η ωσμωτική πίεση είναι μεγάλη, π.χ. για υδατικό διάλυμα καλαμοσάκχαρου (ή ζάχαρης, $C_{12}H_{22}O_{11}$) 1% w/v στους 15°C είναι περίπου 0,7 atm. Η ωσμωτική πίεση του αίματος οφείλεται (7,65 atm) κατά κύριο λόγο στα διάφορα ανόργανα άλατα που βρίσκονται στο πλάσμα σημαντικότερο των οποίων είναι το NaCl.

Με τον πολυμερισμό ενός σώματος ελαττώνεται ο αριθμός των διακεκριμένων σωματιδίων του διαλύματος, οπότε ελαττώνεται και η ωσμωτική πίεση.

5. Εφαρμογές της ώσμωσης

α) Εύρεση της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) μεγαλομοριακών ενώσεων (π.χ. πρωτεΐνες, πολυμερή) με τη μέθοδο της ωσμωμετρίας.

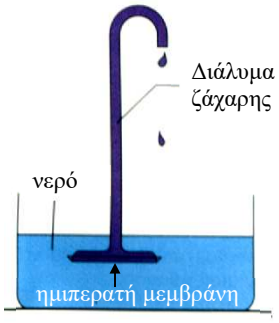
Ωσμωμετρία *ονομάζεται η μέθοδος προσδιορισμού της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) με βάση τον πειραματικό προσδιορισμό της ωσμωτικής πίεσης, κάνοντας χρήση της εξίσωσης:*

$$Π \cdot V = n \cdot R \cdot T,\ \ Π \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T,\ \ M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{Π \cdot V}$$

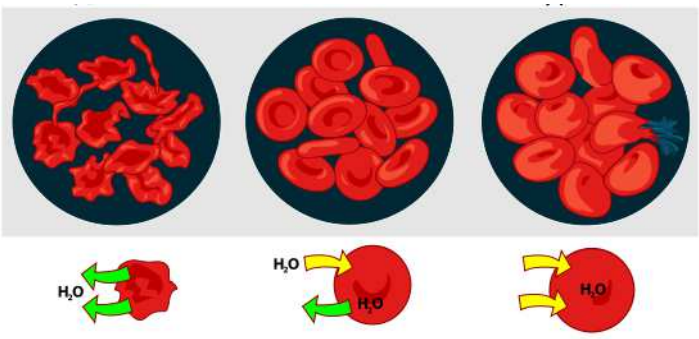
Η ωσμωμετρία εφαρμόζεται με την προϋπόθεση ότι το διάλυμα είναι αραιό και μοριακό.

β) Υπολογισμός συγκέντρωσης διαλύματος ισότονου προς το αίμα. Η διαδικασία χρησιμοποιείται για την παρασκευή ορών διαφόρων ουσιών (π.χ. γλυκόζης, βιταμίνης C, φυσιολογικού ορού, δηλαδή διαλύματος NaCl 0,9% w/v).

γ) Το φαινόμενο της ώσμωσης παίζει σημαντικό ρόλο και σε διάφορα <u>βιολογικά φαινόμενα</u>. Αν ένα ερυθρό κύτταρο βυθιστεί σε ισοτονικό υδατικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε φυσιολογικό ορό) διατηρεί το μέγεθός του, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού ισούται με τον αριθμό των εξερχόμενων. Αν το κύτταρο βυθιστεί σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε πυκνό διάλυμα γλυκόζης), τότε το κύτταρο συρρικνώνεται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού από το κύτταρο είναι μικρότερος των εξερχόμενων. Τέλος, αν το κύτταρο βυθιστεί σε διάλυμα υποτονικό σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό (π.χ. σε καθαρό νερό), τότε διογκώνεται και σπάζει με αποτέλεσμα τη διάχυση της αιμοσφαιρίνης που περιέχουν στο νερό (αιμόλυση ερυθρών αιμοσφαιρίων).

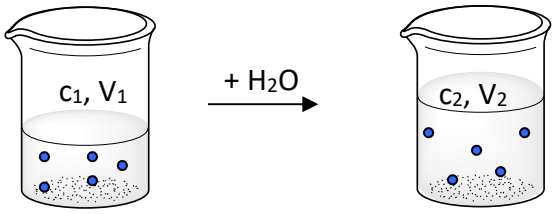


Η κυτταρική μεμβράνη παίζει το ρόλο ημιπερατής μεμβράνης επιτρέποντας τη δίοδο μορίων του νερού, όχι όμως μορίων πρωτεϊνών ή άλλων μεγαλομορίων.



6. Μεθοδολογία προβλημάτων στην ωσμωτική πίεση

Αραίωση διαλυμάτων. Έστω διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 το οποίο αραιώνεται με την προσθήκη νερού και αποκτά συγκέντρωση c_2 και όγκο V_2:



Στην περίπτωση αυτή ισχύει η σχέση: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (σχέση αραίωσης διαλυμάτων). Επίσης, αν V ο όγκος του νερού που προστέθηκε, θα ισχύει: $V_2 = V_1 + V$. Με την αραίωση ενός διαλύματος η συγκέντρωσή του μειώνεται και επομένως μειώνεται και η ωσμωτική του πίεση (νόμος van't Hoff).

Διαλύματα ηλεκτρολυτών. Στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα η ωσμωτική πίεση έχει μεγαλύτερη τιμή από εκείνη που προβλέπεται βάσει των εξισώσεων και της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Έτσι, σε άλατα όπως το NaCl η πειραματική τιμή της Π βρέθηκε περίπου διπλάσια, σε άλατα του τύπου $CaCl_2$ περίπου τριπλάσια κτλ. Ο van't Hoff πρότεινε την εισαγωγή στις εξισώσεις της ωσμωτικής πίεσης, ενός διορθωτικού συντελεστή i (συντελεστής van't Hoff): $\Pi = i \cdot c \cdot R \cdot T$, όπου i είναι κατά προσέγγιση ο συνολικός αριθμός των ιόντων που προκύπτουν με τη διάσταση του ηλεκτρολύτη. Π.χ. $i \approx 2$ για το NaCl ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$), $i \approx 3$ για το $CaCl_2$ ($CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$) κτλ. Σε διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών στα οποία ο ηλεκτρολύτης ιοντίζεαι η τιμή της ωσμωτικής πίεσης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη μοριακού διαλύματος ίδιας συγκέντρωσης αλλά μικρότερη από την ωσμωτική πίεση διαλύματος ισχυρού ηλεκτρολύτη ίδιας συγκέντρωσης.

Ανάμιξη διαλυμάτων της ίδιας διαλυμένης ουσίας. Έστω διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 που αναμειγνύεται με άλλο διάλυμα της ίδιας διαλυμένης ουσίας συγκέντρωσης c_2 και όγκου V_2. Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $V = V_1 + V_2$, και ισχύει:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot V$$

Μετατροπή της %w/v περιεκτικότητας σε συγκέντρωση (Molarity). Έστω διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) περιεκτικότητας 3,42% w/v.

Στα 100 mL διαλύματος 3,42 g $C_{12}H_{22}O_{11}$ ή 3,42/342 = 0,01 mol
Στα 1000 mL x= ; 0,1 mol/L ή 0,1 M

Πολλές διαλυμένες ουσίες στο ίδιο διάλυμα. Αν οι διαλυμένες (μοριακές) ουσίες είναι πολλές, οι παραπάνω σχέσεις παίρνουν τις μορφές:

$$\Pi = (c_1 + c_2 + c_3 + ...)\cdot R\cdot T,\ \Pi\cdot V = (n_1 + n_2 + n_3 + ...)\cdot R\cdot T$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ποιο από τα επόμενα υδατικά μοριακά διαλύματα έχει τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση στους 27°C**;**
I. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$**) περιεκτικότητας** 9% w/v.
II. Διάλυμα ουρίας (CH_4N_2O**) περιεκτικότητας** 6% w/v.
III. Διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$**) περιεκτικότητας** 17% w/v.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Επειδή τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία, μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση θα εμφανίζει αυτό που έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180):

Στα 100 mL διαλύματος 9 g $C_6H_{12}O_6$ ή $\frac{9}{180} = 0{,}05$ mol
Στα 1000 mL x = ; 0,5 mol/L (c = 0,5 M)

Με παρόμοιο τρόπο προκύπτει ότι το διάλυμα ουρίας (CH_4N_2O, M_r = 60) έχει c = 1 M και το διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342) έχει c = 0,5 M. Επομένως, το διάλυμα με τη μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση θα είναι το διάλυμα της ουρίας.

2. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή λανθασμένες.
α) Όταν έχουμε δύο διαλύματα ίδιας συγκέντρωσης που χωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη δεν διέρχονται μόρια νερού προς καμία κατεύθυνση.
β) Αν θερμάνουμε ένα διάλυμα η ωσμωτική του πίεση αυξάνεται.
γ) Το φαινόμενο της ώσμωσης πραγματοποιείται μόνο όταν έρθουν σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης ο καθαρός διαλύτης με ένα διάλυμα.
δ) Αν σε διάλυμα γλυκόζης διαλύσουμε νέα ποσότητα γλυκόζης, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας, και η ωσμωτική του πίεση αυξάνεται.
ε) Αναμιγνύοντας ίσους όγκους δύο διαλυμάτων γλυκόζης με ωσμωτικές πιέσεις αντίστοιχα 2 atm **και** 4 atm **προκύπτει διάλυμα με ωσμωτική πίεση** 6 atm **σε σταθερή θερμοκρασία.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Λανθασμένη. Διέρχονται, απλά οι ταχύτητες διέλευσής τους είναι ίσες και δεν λαμβάνει χώρα ώσμωση.

β) Σωστή (η ωσμωτική πίεση είναι ανάλογη της T).

γ) Λανθασμένη. Μπορεί να γίνει και με δύο διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης.

δ) Σωστή. Με την προσθήκης επιπλέον ποσότητας γλυκόζης η συγκέντρωση του διαλύματος αυξάνεται. Από τη σχέση, Π = c·R·T προκύπτει ότι αυξάνεται και η ωσμωτική πίεση του διαλύματος.

ε) Λανθασμένη. Για τα δύο αρχικά και το τελικό διάλυμα ισχύουν:

$$\Pi_1 = \frac{n_1}{V}\cdot R\cdot T,\ \ n_1 = \frac{\Pi_1\cdot V}{R\cdot T}\cdot R\cdot T\ \ (1) \qquad \Pi_2 = \frac{n_2}{V}\cdot R\cdot T,\ \ n_2 = \frac{\Pi_2\cdot V}{R\cdot T}\cdot R\cdot T\ \ (2) \qquad \Pi = \frac{n_1+n_2}{2V}\cdot R\cdot T\ \ (3)$$

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (1) και (2) στην (3), προκύπτει:

$$\Pi = \left(\frac{\Pi_1+\Pi_2}{2RT}\right)\cdot RT = \frac{\Pi_1+\Pi_2}{2} = \frac{4+2}{2} = 3\ \text{atm}$$

3. Διαθέτουμε τρία διαλύματα γλυκόζης Δ_1, Δ_2 και Δ_3 με συγκεντρώσεις 0,2 M**,** 0,3 M **και** 0,1 M**, αντίστοιχα.**
α) Τι θα συμβεί στη συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1, αν έρθει το διάλυμα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με το διάλυμα Δ_2 ή έρθει σε επαφή με το διάλυμα Δ_3;
β) Αν αναμίξουμε ίσους όγκους (V) των διαλυμάτων Δ_2 και Δ_3 θα προκύψει διάλυμα (Δ) το οποίο είναι σε σχέση με το διάλυμα Δ_1 είναι i. υποτονικό, ii. ισοτονικό ή iii. υπερτονικό;
Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Αν φέρουμε σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 θα αυξηθεί ο όγκος του Δ_2 και θα μειωθεί αντίστοιχα ο όγκος του Δ_1. Αν φέρουμε σε επαφή τα διαλύματα Δ_1 και Δ_3 θα αυξηθεί ο όγκος του Δ_1 και θα μειωθεί αντίστοιχα ο όγκος του Δ_3.

β) Το διάλυμα Δ θα αποκτήσει συγκέντρωση (c) που θα δίνεται από τη σχέση: $c_2\cdot V + c_3\cdot V = c\cdot 2V$. Επομένως: $0{,}3\cdot V + 0{,}1\cdot V = c\cdot 2V$, c = 0,2 M.Άρα, το διάλυμα Δ θα είναι ισοτονικό σε σχέση με το Δ_1.

4. Σε 1 L **διαλύματος ζάχαρης με ωσμωτική πίεση** Π_1 = 4 atm **στους** 27°C **προσθέτουμε** 7 L **H_2O και παίρνουμε** 8 L **νέου διαλύματος. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του αραιωμένου διαλύματος στους** 27°C**;**

ΛΥΣΗ
Εφαρμόζουμε το νόμο του van't Hoff για το αρχικό και το τελικό διάλυμα (αραιωμένο):

Αρχικό διάλυμα ισχύει: $\Pi_1 = c_1\cdot R\cdot T$ (1)
Τελικό διάλυμα ισχύει: $\Pi_2 = c_2\cdot R\cdot T$ (2).
Λόγω αραίωσης ισχύει: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$ (3)

Από την (1) τη (2) και την (3) προκύπτει τελικά: $\Pi_1\cdot V_1 = \Pi_2\cdot V_2$.

Επομένως: $\Pi_2 = \frac{\Pi_1\cdot V_1}{V_2} = \frac{4\cdot 1}{8} = 0{,}5\ \text{atm}$

5. Σε 2 L **διαλύματος γλυκόζης με ωσμωτική πίεση** Π_1 = 2 atm **προσθέτουμε** 3 L **διαλύματος γλυκόζης με ωσμωτική πίεση** Π_2 = 4 atm**. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του τελικού διαλύματος; Όλα τα διαλύματα είναι στην ίδια θερμοκρασία.**

ΛΥΣΗ

Για το πρώτο διάλυμα: $\Pi_1 = c_1 \cdot R \cdot T,\ \ c_1 = \frac{\Pi_1}{R \cdot T}$ (1)

Για το δεύτερο διάλυμα: $\Pi_2 = c_2 \cdot R \cdot T,\ \ c_2 = \frac{\Pi_2}{R \cdot T}$ (2)

Για το τελικό διάλυμα: $\Pi = c \cdot R \cdot T,\ \ c = \frac{\Pi}{R \cdot T}$ (3)

Από τη σχέση ανάμιξης διαλυμάτων: $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot V$ (4)

Από τις σχέσεις (1) - (4) : $\Pi_1 \cdot V_1 + \Pi_2 \cdot V_2 = \Pi \cdot V$

Με αντικατάσταση έχουμε: $2 \cdot 2 + 3 \cdot 4 = \Pi \cdot 5$, Π = 3,2 atm

6. Μοριακό διάλυμα ουσίας Α με περιεκτικότητα 4,25% w/v **είναι ισοτονικό στην ίδια θερμοκρασία με δεύτερο μοριακό διάλυμα ουσίας Β περιεκτικότητας** 10 g/L**. Αν η σχετική μοριακή μάζα της Β είναι** M_r = 60, **να προσδιορίσετε τη σχετική μοριακή μάζα της ουσίας Α.**

ΛΥΣΗ

Διάλυμα της Α:

Στα 100 mL διαλύματος υπάρχουν 4,25 g A ή $\frac{42,5}{M_r}$ mol A

Στα 1000 mL (= 1 L) x = ; mol

Επομένως: $x = c_A = \frac{42,5}{M_r}$ M

Διάλυμα της Β:

Στο 1 L διαλύματος υπάρχουν 10 g B ή $\frac{10}{60}$ mol. Επομένως: $c_B = \frac{1}{6}$ M.

Για τις ωσμωτικές πιέσεις των διαλυμάτων ισχύουν: $\Pi_A = \frac{42,5}{M_r} \cdot R \cdot T$ και $\Pi_B = \frac{1}{6} \cdot R \cdot T$

Επειδή τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά θα ισχύει: $\Pi_A = \Pi_B$. Οπότε:

$$\frac{42,5}{M_r} \cdot R \cdot T = \frac{1}{6} \cdot R \cdot T$$

Λύνοντας ως προς M_r και αντικαθιστώντας προκύπτει: M_r = 255.

7. 0,4 g **μιας πρωτεΐνης διαλύονται σε κατάλληλο διαλύτη στους** 27°C **και σχηματίζεται διάλυμα όγκου** 82 mL **με ωσμωτική πίεση ίση με** 0,05 atm**. Να υπολογίσετε τη σχετική μοριακή μάζα της πρωτεΐνης. Δίνεται:** R = 0,082 L·atm·mol^{-1}.K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ

Με αντικατάσταση στη σχέση της ωσμωμετρίας, προκύπτει:

$$M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V} = \frac{0,4 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,05 \cdot 0,082} = 2400 \text{ (g/mol)}$$

8. 12 g **ένωσης Α διαλύονται σε νερό και προκύπτει μοριακό διάλυμα Δ_1 όγκου** 200 mL **με** Π_1 = 12,3 atm**.**
α) Ποια η σχετική μοριακή μάζα της ένωσης Α;
β) Ποιος ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα Δ_1 ώστε το νέο διάλυμα που θα προκύψει να έχει Π_2 = 4,92 atm**;**
Σε όλες τις περιπτώσεις θ=27°C**.** R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}**.**

ΛΥΣΗ
α) Από το νόμο του van't Hoff, έχουμε:

$$\Pi \cdot V = n \cdot R \cdot T,\ \ \Pi \cdot V = \frac{m}{M_r} \cdot R \cdot T,\ \ M_r = \frac{m \cdot R \cdot T}{\Pi \cdot V} = \frac{12 \cdot 0,082 \cdot 300}{12,3 \cdot 0,2} = 120$$

β) Η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1 υπολογίζεται ως εξής:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{12}{120} = 0,1 \text{ mol},\ c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{0,2} = 0,5 \text{ M}$$

Η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_2 υπολογίζεται από την Π_2:

$$\Pi_2 = c_2 \cdot R \cdot T,\ \ c_2 = \frac{\Pi_2}{R \cdot T} = \frac{4,92}{0,082 \cdot 300} = 0,2 \text{ M}$$

Από τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων έχουμε: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$.

$$V_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{c_2} = \frac{0,5 \cdot 0,2}{0,2} = 0,5 \text{ L}$$

Επομένως πρέπει να προστεθούν: 0,5 – 0,2 = 0,3 L ή 300 mL νερού.

9. 34 g **μίγματος δύο μοριακών ουσιών Α (**M_r = 100**) και Β (**M_r = 80**) διαλύεται στο νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου** 1 L **με ωσμωτική πίεση ίση με** 9,84 atm **στους** 27°C**. Ποιες οι μάζες των συστατικών στο μίγμα των** 34 g**;** R = 0,082 L·atm/(mol·K)**.**

ΛΥΣΗ
Έστω x mol η ποσότητα της ουσίας Α και y mol η ποσότητα της Β στο μίγμα. Ισχύει:

$$100x + 80y = 34 \ (1)$$

Επίσης, για την ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει θα ισχύει:

$$\Pi = (c_A + c_B) \cdot RT = \frac{x + y}{V} \cdot RT \ \ (2)$$

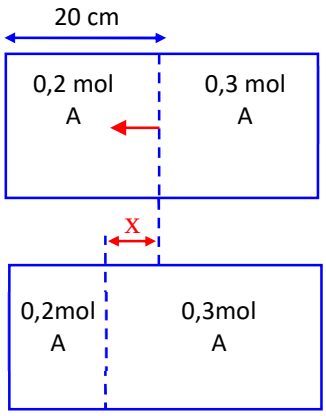
Από τη σχέση αυτή με αντικατάσταση προκύπτει: x + y = 0,4 (3). Με τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (1) και (3) προκύπτει τελικά: x = 0,1 mol ή 10 g και y = 0,3 mol ή 24 g.

10. Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο όγκου 5 L **και μήκους** 40 cm**, χωρίζεται ακριβώς στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη. Το αριστερό μέρος είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα που περιέχει** 0,2 mol **(μοριακής) ουσίας Α και το δεξί με υδατικό διάλυμα που περιέχει** 0,3 mol **της ίδιας ουσίας Α.**

α) Προς τα που και πόσο θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί; Ποιοι θα είναι οι όγκοι των δύο διαλυμάτων στην ισορροπία;

β) Ποιες θα είναι οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων όταν αποκατασταθεί ισορροπία και ποια θα είναι η ωσμωτική τους πίεση;

Τα δύο διαλύματα έχουν θ = 27°C**.** R = 0,082 L·atm/(mol·K)**.**



Σημείωση: Το ίδιο ακριβώς θα γινόταν ακόμη και αν στα δύο δοχεία οι διαλυμένες ουσίες ήταν διαφορετικές, αρκεί να σχηματίζαν μοριακά διαλύματα.

ΛΥΣΗ

α) Σύμφωνα με το φαινόμενο της ώσμωσης μόρια νερού περνούν από το διάλυμα με τη μικρότερη συγκέντρωση προς το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και το φαινόμενο θα «σταματήσει», όταν εξισωθούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στις δύο πλευρές της μεμβράνης. Για να συμβεί αυτό, η μεμβράνη, θα κινηθεί προς τα αριστερά ώστε το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση να αραιωθεί και ταυτόχρονα το διάλυμα με τη μικρότερη συγκέντρωση να συμπυκνωθεί.

Έστω ότι η διατομή του κυλίνδρου είναι S και ότι η μεμβράνη κινείται κατά x (σε cm) ώστε να επέλθει εξίσωση των συγκεντρώσεων. Στην τελική θέση (ισορροπίας) θα έχουμε: $c_1 = c_2$, οπότε:

$$n_1 \cdot V_2 = n_2 \cdot V_1, \quad 0{,}2 \cdot (20 + x) \cdot S = 0{,}3 \cdot (20 - x) \cdot S$$

Λύνοντας την εξίσωση ως προς x προκύπτει: x = 4 cm. Επομένως το μήκος του κυλίνδρου που περιέχει το αριστερό διάλυμα θα είναι 16cm και το μήκος του κυλίνδρου που περιέχει το δεξιό διάλυμα θα είναι 24cm. Ο όγκος του αριστερού διαλύματος θα είναι: (16/40)·5 = 2L και ο όγκος του διαλύματος στα δεξιά θα είναι (24/40)·5 = 3 L.

β) Στην ισορροπία ισχύει: $c_1 = c_2 = \frac{0{,}2}{2} = \frac{0{,}3}{3} = 0{,}1\ M$. Η ωσμωτική πίεση των δύο διαλυμάτων υπολογίζεται από τη σχέση: Π = c·R·T = 0,1·0,082·300 = 2,46 atm.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ - ΑΣΚΗΣΕΙΣ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

2.1. Η ημιπερατή μεμβράνη:
Α) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το διάλυμα μεγαλύτερης προς το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης
Β) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το διάλυμα μικρότερης προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης
Γ) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού μόνο από το υποτονικό προς το υποτονικό διάλυμα
Δ) επιτρέπει τη δίοδο μορίων διαλύτη αλλά όχι και μορίων διαλυμένης ουσίας

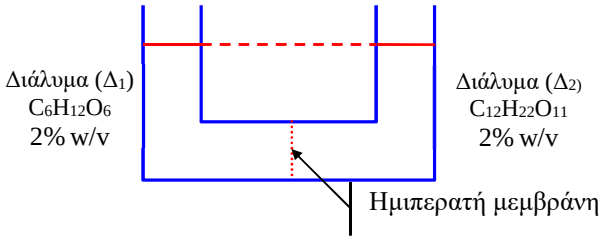
2.2. Τι από τα παρακάτω ισχύει για το φαινόμενο της ώσμωσης στην περίπτωση υδατικού μοριακού διαλύματος γλυκόζης 5% w/v που διαχωρίζεται με ημιπερατή μεμβράνη από καθαρό διαλύτη (H_2O);
Α) Ποσότητα νερού περνάει από τον καθαρό διαλύτη στο διάλυμα μέχρι εξίσωσης των συγκεντρώσεων
Β) Ποσότητα νερού περνάει από τον καθαρό διαλύτη στο διάλυμα μέχρι ότου αναπτυχθεί στο διάλυμα κατάλληλη υδροστατική πίεση οπότε παύει και το φαινόμενο της ώσμωσης
Γ) Ποσότητα γλυκόζης περνάει από το διάλυμα στον καθαρό διαλύτη μέχρι εξίσωσης των συγκεντρώσεων
Δ) Το φαινόμενο σταματά όταν η ποσότητα του νερού που διέρχεται από τον καθαρό διαλύτη προς το διάλυμα της γλυκόζης είναι μεγαλύτερη από αυτή που διέρχεται αντίστροφα

2.3. Διάλυμα γλυκόζης 5% w/v (διάλυμα $Δ_1$) φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με άλλο διάλυμα γλυκόζης 4%w/v (διάλυμα $Δ_2$) στην ίδια θερμοκρασία. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Μόρια νερού οδεύουν από το διάλυμα $Δ_2$ προς το $Δ_1$ μέχρι να γίνει εξίσωση της ταχύτητας με την οποία τα μόρια νερού περνούν από τις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης
Β) Μόρια νερού οδεύουν από το διάλυμα $Δ_1$ προς το $Δ_2$ μέχρι να γίνει εξίσωση των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων
Γ) Αποκλείεται στην περίπτωση αυτή να γίνει εξίσωση των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων
Δ) Η πίεση που πρέπει να ασκηθεί εξωτερικά στο διάλυμα $Δ_2$ ώστε να μην εξελιχθεί το φαινόμενο της ώσμωσης ισούται με την ωσμωτική πίεση του διαλύματος $Δ_1$

2.4. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης (M_r = 180) περιεκτικότητας 3%w/v (διάλυμα $Δ_1$) φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με διάλυμα ουρίας (M_r = 60) 3% w/v (διάλυμα $Δ_2$) στην ίδια θερμοκρασία. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά γιατί έχουν την ίδια περιεκτικότητα
Β) Το διάλυμα $Δ_1$ είναι υπερτονικό σε σχέση με το $Δ_2$, γιατί η γλυκόζη έχει μεγαλύτερη M_r από την ουρία
Γ) Ποσότητα νερού περνά από το διάλυμα $Δ_2$ προς το $Δ_1$
Δ) Το φαινόμενο της ώσμωσης μπορεί να μην εξελιχθεί αν στο διάλυμα $Δ_1$ προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα γλυκόζης

2.5. Υδατικό διάλυμα ζάχαρης παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με $Π_1$ σε θερμοκρασία $θ_1$°C. Το διάλυμα αραιώνεται με προσθήκη ποσότητας νερού ενώ ταυτόχρονα η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται στους $θ_2$°C. Με τις μεταβολές αυτές για την ωσμωτική πίεση ($Π_2$) του τελικού διαλύματος θα ισχύει:
Α) $Π_2 = Π_1$ Β) $Π_2 > Π_1$ Γ) $Π_2 < Π_1$
Δ) Δεν μπορούν να συγκριθούν χωρίς επιπλέον δεδομένα

2.6. Διαθέτουμε δύο διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ περιεκτικότητας 2% w/v. Το διάλυμα $Δ_1$ περιέχει γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) και το διάλυμα $Δ_2$ ζάχαρη ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342). Τα δύο διαλύματα διαχωρίζονται με ημιπερατή μεμβράνη όπως φαίνεται στο σχήμα:



Μετά από ορισμένο χρόνο θα παρατηρηθεί:
Α) δεν θα παρατηρηθεί καμία μεταβολή στους όγκους, καθώς τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια περιεκτικότητα
Β) δεν θα παρατηρηθεί καμία μεταβολή στους όγκους διότι στις δύο πλευρές της μεμβράνης ασκούνται ίδιες πιέσεις.
Γ) θα παρατηρηθεί αύξηση του όγκου του διαλύματος $Δ_2$
Δ) θα παρατηρηθεί αύξηση του όγκου του διαλύματος $Δ_1$

2.7. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα ζάχαρης Α, Β και Γ ίσου όγκου και ίδιας θερμοκρασίας με συγκεντρώσεις αντίστοιχα 0,1 M, 0,2 M και 0,3 M. Τα τρία διαλύματα αναμιγνύονται μεταξύ τους και προκύπτει διάλυμα Δ που είναι:
Α) Ισοτονικό σε σχέση με το διάλυμα Β
Β) Υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα Γ
Γ) Ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης 0,6 M της ίδιας θερμοκρασίας
Δ) Υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Α

2.8. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα ουρίας Α και Β ίσου όγκου και ίδιας θερμοκρασίας με περιεκτικότητες αντίστοιχα 0,2 M και 0,4 M. Τα διαλύματα αυτά αναμιγνύονται μεταξύ τους και προκύπτει διάλυμα (Δ) που είναι:
Α) Ισοτονικό σε σχέση με διάλυμα γλυκόζης 0,6 M της ίδιας θερμοκρασίας
Β) Ισοτονικό σε σχέση με διάλυμα γλυκόζης 0,3 M της ίδιας θερμοκρασίας
Γ) Υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Α
Δ) Υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα Β

2.9. Σε δύο ισοτονικά διαλύματα ισχύει πάντα:
Α) $Π_1 = Π_2$ Β) $c_1 = c_2$ Γ) $T_1 = T_2$ Δ) $c_1 \cdot T_1 = c_2 \cdot T_2$

2.10. Η ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος γλυκόζης συγκέντρωσης 0,1 M και όγκου 1 L που βρίσκεται σε θερμοκρασία 27ºC διπλασιάζεται αν:
Α) αυξήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος στους 54ºC
Β) Προσθέσουμε 0,1 mol ζάχαρης, χωρίς αλλαγή στον όγκο του διαλύματος
Γ) Αραιώσουμε το διάλυμα με την προσθήκη 1L νερού
Δ) Αναμίξουμε το διάλυμα με ένα άλλο διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης 0,1 M

2.11. Σε υδατικό μοριακό διάλυμα όγκου 2 L με Π = 10 atm προσθέτουμε 8 L νερού υπό σταθερή θερμοκρασία. Η ωσμωτική πίεση του νέου διαλύματος θα:
Α) μείνει σταθερή γιατί η ποσότητας της διαλυμένης ουσίας δεν αλλάζει με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας διαλύτη
Β) 5πλασιαστεί, γιατί είναι ανάλογη του όγκου του διαλύματος
Γ) γίνει ίση με 2 atm Δ) θα αυξηθεί

2.12. Δύο διαλύματα γλυκόζης Α και Β έχουν συγκεντρώσεις c και 2c, και ωσμωτικές πιέσεις $Π_1$ και $Π_2$, αντίστοιχα βρίσκονται δε στην ίδια θερμοκρασία (θºC). Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα Γ. Τι από τα παρακάτω ισχύει για την ωσμωτική πίεση ($Π_3$) του διαλύματος Γ στους θºC;
Α) $Π_3 = 3\ Π_1$ Β) $Π_3 = 1,5\ Π_1$
Γ) $Π_2 < Π_3 < Π_1$ Δ) $Π_1 < Π_3 < Π_2$

2.13. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα υδατικό διάλυμα NaCl 0,1 M και ένα (μοριακό) διάλυμα φρουκτόζης ($C_6H_{12}O_6$) 0,1 M που βρίσκονται και τα δύο στους 25ºC. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά
Β) Το διάλυμα NaCl παρουσιάζει μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση
Γ) Τα δύο διαλύματα παρουσιάζουν την ίδια ωσμωτική πίεση
Δ) Το διάλυμα φρουκτόζης παρουσιάζει μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση από το διάλυμα NaCl γιατί η M_r της φρουκτόζης είναι μεγαλύτερη από αυτή του NaCl

2.14. Διαθέτουμε δύο υδατικά μοριακά διαλύματα Α και Β. Το διάλυμα Α περιέχει γλυκόζη 0,1 M και έχει θερμοκρασία θ=25ºC, ενώ το διάλυμα Β περιέχει ζάχαρη 0,1 M και έχει θ=50ºC. Για τις ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων Α και Β ισχύει:
Α) $Π_A = Π_B$ Β) $Π_B = 2Π_A$ Γ) $Π_B > Π_A$
Δ) Δεν μπορούν να συγκριθούν γιατί οι σχετικές μοριακές μάζες των δύο ουσιών είναι διαφορετικές

2.15. Ερυθρά κύτταρα βυθίζονται σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό. Τι από τα παρακάτω θα συμβεί;
Α) Τα κύτταρα συρρικνώνονται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού στο κύτταρο είναι μικρότερος των εξερχόμενων
Β) Τα κύτταρα συρρικνώνονται, καθώς ο αριθμός των εξερχόμενων μορίων νερού στο κύτταρο είναι μικρότερος των εισερχομένων
Γ) Τα κύτταρα διογκώνονται, καθώς ο αριθμός των εισερχομένων μορίων νερού στο κύτταρο είναι μικρότερος των εξερχόμενων
Δ) Τα κύτταρα σπάζουν με αποτέλεσμα τη διάχυση της αιμοσφαιρίνης που περιέχουν στο νερό (αιμόλυση ερυθρών αιμοσφαιρίων)

2.16. Να εξετάσετε αν οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή όχι.
α) Αν αναμίξουμε δύο διαλύματα, ένα με ωσμωτική πίεση $Π_1$ και ένα άλλο με ωσμωτική πίεση $Π_2$, η ωσμωτική του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι $Π = Π_1 + Π_2$, καθώς η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα.
β) Στο φαινόμενο της ώσμωσης τα μόρια διαλύτη οδεύουν από το υπερτονικό προς το υποτονικό διάλυμα.
γ) Με την προσθήκη ποσότητας γλυκόζης σε διάλυμα φρουκτόζης υπό σταθερή θερμοκρασία και χωρίς αλλαγή του όγκου του διαλύματος η ωσμωτική πίεση του διαλύματος δε μεταβάλλεται.
δ) Τα υδατικά διαλύματα των ιοντικών ουσιών δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της ώσμωσης.
ε) Η ωσμωτική πίεση διαλύματος NaCl 0,1 M είναι μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση διαλύματος μοριακής ουσίας 0,1 M στην ίδια θερμοκρασία.
στ) Μόνο τα υδατικά διαλύματα εμφανίζουν το φαινόμενο της ώσμωσης.
ζ) Τα ερυθρά αιμοσφαίρια όταν βρεθούν σε υπερτονικό περιβάλλον εμφανίζουν το φαινόμενο της αιμόλυσης.

2.17. Διαθέτουμε την εξής σειρά υδατικών (μοριακών) διαλυμάτων:
Α: Διάλυμα ζάχαρης (M_r = 342), 1% w/v
Β: Διάλυμα γλυκόζης (M_r = 180), 1% w/v
Γ: Διάλυμα ουρίας (M_r = 60), 1% w/v
Δ: Διάλυμα φρουκτόζης (M_r = 180), 2% w/v
Ε: Διάλυμα 1-προπανόλης (M_r = 60), 2% w/v
Να ταξινομήσετε τα διαλύματα αυτά κατά σειρά αυξανόμενης ωσμωτικής πίεσης στην ίδια θερμοκρασία.

Προβλήματα

2.18. Ποια η τιμή ωσμωτικής πίεσης υδατικού διαλύματος που περιέχει 46 g γλυκερίνης ($C_3H_8O_3$) ανά λίτρο στους 27ºC; Για τη γλυκερίνη, M_r = 92. R = 0,082 L·atm/(mol·K).

2.19. Ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει 0,167 g πενικιλλίνης G σε 100 mL διαλύματος έχει ωσμωτική πίεση ίση με 0,123 atm στους 27ºC. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα της πενικιλλίνης G;
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.20. Δύο διαλύματα Α και Β είναι ισοτονικά και μοριακά. Το διάλυμα Α έχει θερμοκρασία 27ºC, ενώ το διάλυμα Β έχει θερμοκρασία 57ºC και συγκέντρωση 0,05 M. Ποια συγκέντρωση του διαλύματος Α;

2.21. 2,56 g θείου διαλύονται σε διθειάνθρακα (CS_2) και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 200 mL με ωσμωτική πίεση Π = 1,23 atm στους 27ºC. Να υπολογιστούν:
α) Η σχετική μοριακή μάζα του θείου.
β) Η ατομικότητα του θείου. R = 0,082 L·atm·(mol·K)$^{-1}$.

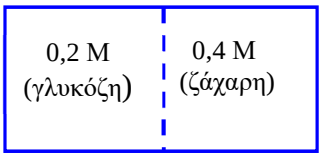
2.22. Πόσα mL νερού πρέπει να εξατμιστούν από 200 mL διαλύματος γλυκόζης (M_r = 180) περιεκτικότητας 0,9% w/v ώστε να γίνει ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης 0,1 M; Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

2.23. Μοριακό υδατικό διάλυμα έχει όγκο 150 mL και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με 3 atm στους 27ºC.
α) Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης του διαλύματος αν θερμανθεί στους 55ºC; Η μεταβολή όγκου με τη θέρμανση να θεωρηθεί αμελητέα.
β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο θερμό διάλυμα υπό σταθερή θερμοκρασία 55ºC ώστε το διάλυμα να αποκτήσει την αρχική ωσμωτική πίεση των 3 atm;

2.24. Η ωσμωτική πίεση του αίματος είναι 7,65 atm στους 37ºC. Πόσα g γλυκόζης (M_r = 180) θα πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου 8,2 L κατάλληλο για ενδοφλέβια έγχυση (δηλαδή ισοτονικό με το αίμα) στους 37ºC; Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.25. Ποια η ωσμωτική πίεση διαλύματος NaCl περιεκτικότητας 5,85% w/v στους 27ºC με τη θεώρηση ότι το NaCl βρίσκεται στο διάλυμα αποκλειστικά με τη μορφή των ιόντων του; Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.26. Οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο έχει όγκο 60 mL και χωρίζεται ακριβώς στο μέσο με κινητή ημιπερατή μεμβράνη.



Το αριστερό μέρος είναι γεμάτο με υδατικό διάλυμα γλυκόζης συγκέντρωσης 0,2 M και το δεξί με υδατικό διάλυμα ζάχαρης συγκέντρωσης 0,4 M.
α) Προς ποια κατεύθυνση θα κινηθεί η μεμβράνη και γιατί;
β) Να υπολογιστούν οι όγκοι των δύο διαλυμάτων μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.
Τα δύο διαλύματα έχουν θ=27°C. R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.27. Στερεό μίγμα αποτελείται από ουρία (M_r = 60) και γλυκόζη (M_r = 180) και έχει συνολική μάζα 18 g. Το μίγμα διαλύεται σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 246 mL με ωσμωτική πίεση Π = 20 atm στους 27ºC. Ποιες οι μάζες των δύο συστατικών στο αρχικό μίγμα;
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.28. Διάλυμα γλυκόζης ($Δ_1$) έχει όγκο 500 mL και ωσμωτική πίεση $Π_1$ = 4 atm. Άλλο διάλυμα γλυκόζης ($Δ_2$) έχει όγκο 1 L και ωσμωτική πίεση $Π_2$ = 10 atm.
α) Αν αναμίξουμε τα δύο διαλύματα προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_3$). Ποια η ωσμωτική του πίεση;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του $Δ_2$, για να γίνει ισοτονικό με το διάλυμα $Δ_1$;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$, ώστε η ωσμωτική πίεση του διαλύματος ($Δ_4$) που προκύπτει να γίνει ίση με 6 atm;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ = 27ºC.

2.29. Διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) έχει συγκέντρωση 0,05 M και όγκο 200 mL.
α) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος;
β) Πόσα g γλυκόζης πρέπει να διαλυθούν σε όλη την ποσότητα του παραπάνω διαλύματος, χωρίς μεταβολή στον όγκο του, ώστε να προκύψει διάλυμα ισοτονικό με διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342) περιεκτικότητας 6,84% w/v;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ = 27ºC. R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.30. 6 g ουρίας (CH_4N_2O, M_r = 60) διαλύονται σε νερό και σχηματίζουν διάλυμα όγκου 500 mL. Άλλα 54 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) διαλύονται σε νερό και σχηματίζουν διάλυμα όγκου 500 mL.
α) Ποιες οι ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων;
β) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη των δύο αυτών διαλυμάτων;
θ=27ºC. Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.31. Ποσότητα πολυμερούς του αιθυλενίου του τύπου $(C_2H_4)_v$ μάζας 1 g διαλύεται σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Προκύπτει το διάλυμα όγκου 82 mL που παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με 3,8 mmHg (1 atm = 760 mmHg), στους 27ºC.
α) Να προσδιοριστεί η σχετική μοριακή μάζα (M_r) του πολυμερούς.
β) Από πόσα μόρια αιθυλενίου (C_2H_4) αποτελείται το πολυμερές;
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/(mol·K).

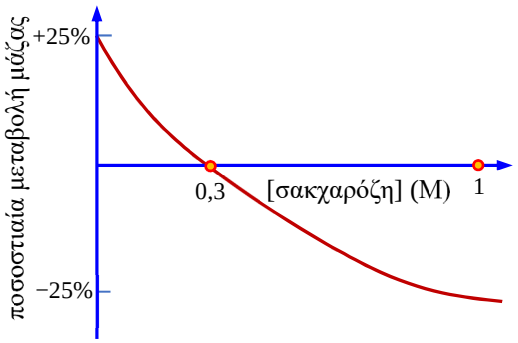
2.32. 85,5 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342) διαλύεται στο νερό και σχηματίζει διάλυμα όγκου 500 mL στους 27ºC.
α) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος;
β) Θερμαίνουμε το παραπάνω διάλυμα για μεγάλο χρονικό διάστημα, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε η ζάχαρη διασπάται σε μίγμα γλυκόζης και φρουκτόζης, δύο σάκχαρα με τον ίδιο μοριακό τύπο ($C_6H_{12}O_6$):

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

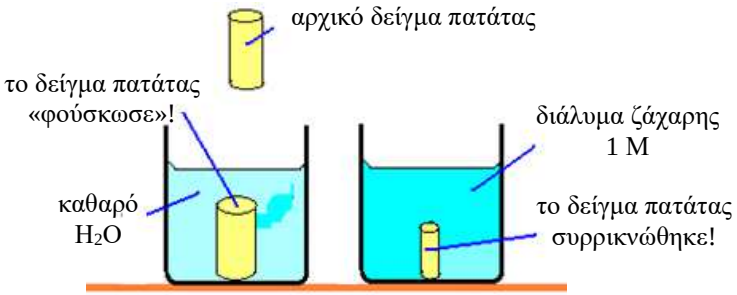
Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης το διάλυμα ψύχεται πάλι στους 27ºC. Ποια η τιμή της ωσμωτικής πίεσης στην περίπτωση αυτή;
γ) Επαναλάβαμε ακριβώς το ίδιο πείραμα αλλά σταματήσαμε την αντίδραση μία χρονική στιγμή t πριν την ολοκλήρωσή της, ψύχοντας στους 27ºC. Η ωσμωτική πίεση στην περίπτωση αυτή βρέθηκε ίση με 18,45 atm. Ποιο ποσοστό της ζάχαρης έχει διασπαστεί μέχρι τη χρονική στιγμή t;
Δίνεται: R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.33. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) 0,9% w/v (διάλυμα Δ_1) και ένα άλλο διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 6,84% w/v (διάλυμα Δ_2). Τα δύο διαλύματα έχουν όγκο 500 mL.
α) Αν φέρουμε τα δύο διαλύματα σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης, ποιο διάλυμα θα αυξήσει τον όγκο του; Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
β) Να υπολογίσετε τις ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων.
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα πρέπει να προσθέσουμε νερό ώστε τα δύο διαλύματα να είναι ισοτονικά; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που προστέθηκε.
δ) Ποιους όγκους από τα παραπάνω διαλύματα πρέπει να αναμίξουμε ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου 300 mL με ωσμωτική πίεση 2,46 atm;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=27°C. R = 0,082 L·atm/mol·K.

2.34. **Πρόκληση!** Θέλουμε να μελετήσουμε το φαινόμενο της ώσμωσης σε φυτικές κυτταρικές μεμβράνες. Για το σκοπό αυτό διαθέτουμε δείγματα πατάτας σε σχήμα όμοιων μικρών κυλίνδρων. Τα δείγματα ζυγίζονται και στη συνέχεια βυθίζονται σε διαλύματα σακχαρόζης (κοινή ζάχαρη) διαφορετικών συγκεντρώσεων, από 0-1 M για 2 ώρες περίπου. Στη συνέχεια, σπογγίζονται καλά και επαναζυγίζονται. Η εκατοστιαία μεταβολή της μάζας σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης της ζάχαρης εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Να εξηγήσετε γιατί:
α) Στο διάλυμα μηδενικής συγκέντρωσης επέρχεται αύξηση της μάζας στα δείγματα πατάτας ενώ στο διάλυμα συγκέντρωσης 1 M επέρχεται μείωση της μάζας στα δείγματα.
β) Υπάρχει διάλυμα ζάχαρης στο οποίο η μεταβολή της μάζας στα δείγματα πατάτας είναι μηδενική.



Χημεία και… τέρατα: Η ιστορία της… ώσμωσης! (el.wikipedia.org/wiki/Ωσμωση)

Jacobus Henricus van't Hoff, (1852-1911)

Σ' ένα έγγραφο του 1682 ο Robert Boyle αναφέρει για πρώτη φορά φαινόμενα ώσμωσης αλλά οι πρώτες παρατηρήσεις έγιναν το 1748 από τον Abbe Nollet, ο οποίος πήρε ένα κύλινδρο με κρασί και σκέπασε το στόμιό του με κύστη ζώου. Στη συνέχεια βύθισε τον κύλινδρο μέσα σε νερό και παρατήρησε ότι περνούσε νερό μέσα από την κύστη και έμπαινε στο κρασί. Αυτό του έκανε εντύπωση και αναρωτήθηκε ποια ήταν η δύναμη που προκαλούσε τη μετακίνηση του νερού. Έπρεπε να δοθεί μάλιστα και κάποιο σοβαρό όνομα με ελληνική ρίζα και έτσι ονομάστηκε ωσμωτική (από το ρήμα ωθώ) πίεση.

Οι πρώτες μετρήσεις της ωσμωτικής πίεσης αποδίδονται στους βοτανολόγους Wilhelm Pfeffer και Hugo de Vries το 1877. Σε άλλα πιο σημαντικά πειράματα ο Pfeffer χρησιμοποίησε ειδική διάταξη γνωστή ως ωσμώμετρο του Pfeffer με ειδική ημιπερατή μεμβράνη που επινοήθηκε από τον M. Traube.

Τα πειράματα του Pfeffer, ιδίως στα υδατικά διαλύματα ζάχαρης, έδωσαν αφορμή στον Ολλανδό χημικό Jacobus Henricus van't Hoff να ασχοληθεί με την ωσμωτική πίεση που είναι ιδιαίτερα θεαματική στα φυτά, αφού οι χυμοί τους ανυψώνονται σε ύψος δεκάδων μέτρων. Προσδιόρισε την εξίσωση: Π·V = n·R·T εισάγοντας μάλιστα στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης έναν συντελεστή i, μπόρεσε να εξηγήσει καλύτερα τα φαινόμενα. Την ορθή ερμηνεία του παράγοντα i, δηλαδή ότι αποτελεί μέτρο της ιοντικής διάστασης, υπέδειξε ο Arrhenius με γράμμα του προς τον van't Hoff. Ο τελευταίος ασπάσθηκε με ενθουσιασμό την άποψη αυτή και δε δίστασε στην επόμενη εργασία του να εξάρει το ρόλο του Arrhenius.

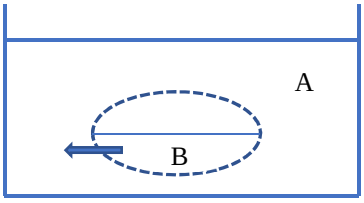
Οι θεωρίες του van't Hoff για την ώσμωση μαζί με τις εργασίες του στη Θερμοδυναμική και στη Χημική Κινητική που προηγήθηκαν, του απέφερε το πρώτο βραβείο Nobel Χημείας το 1901.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-6 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

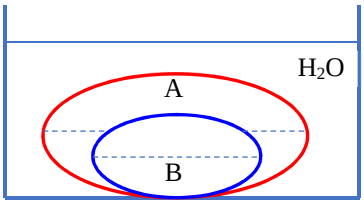
1. Η ημιπερατή μεμβράνη:
Α) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού από το διάλυμα μικρότερης προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης
Β) επιτρέπει τη δίοδο μορίων νερού από το διάλυμα μεγαλύτερης προς το διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης
Γ) απαγορεύει τη διέλευση τόσο των μορίων του διαλύτη όσο και των μορίων της διαλυμένης ουσίας
Δ) επιτρέπει τη δίοδο μορίων της διαλυμένης ουσίας αλλά όχι και μορίων διαλύτη

2. Η φιάλη Α περιέχει ένα διάλυμα ζάχαρης περιεκτικότητας π_1 %w/v. Η σακούλα Β από ημιπερατή μεμβράνη περιέχει διάλυμα ζάχαρης περιεκτικότητας π_2 %w/v.



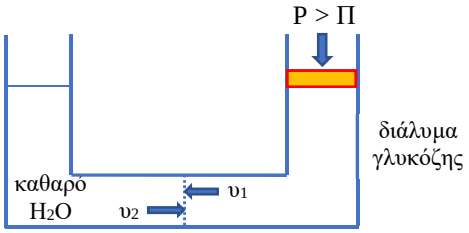
Με την εξέλιξη του πειράματος παρατηρούμε ότι η σακούλα Β αρχίζει σταδιακά να αδειάζει. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε ότι:
Α) $\Pi_1 < \Pi_2$
Β) Τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά
Γ) Το διάλυμα στη φιάλη Α είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα που περιέχεται στη σακούλα Β
Δ) Το διάλυμα στη σακούλα Β είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα που περιέχεται στη φιάλη Α

3. Μία σακούλα ημιπερατής μεμβράνης περιέχει υδατικό διάλυμα γλυκόζης 20% w/w και μέσα στη σακούλα αυτή βρίσκεται μία άλλη σακούλα (Β) ημιπερατής μεμβράνης που περιέχει υδατικό διάλυμα γλυκόζης 50% w/w. Οι δύο σακούλες βρίσκονται μέσα σε καθαρό νερό.



Τι από τα παρακάτω θα συμβεί κατά την εξέλιξη του πειράματος;
Α) Μόνο η σακούλα Α θα αρχίσει να γεμίζει
Β) Μόνο η σακούλα Β θ θα αρχίσει να γεμίζει
Γ) Και οι δύο σακούλες Α και Β θα αρχίζουν να γεμίζουν
Δ) Και οι δύο σακούλες Α και Β θα αρχίζουν να αδειάζουν

4. Στο πείραμα της ώσμωσης που εμφανίζεται στο σχήμα που ακολουθεί εφαρμόζουμε στην επιφάνεια του διαλύματος της γλυκόζης πίεση (Ρ) μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση του διαλύματος. Τι από τα παρακάτω θα έχει ως αποτέλεσμα η ενέργεια αυτή;



Α) Για τις ταχύτητες διέλευσης των μορίων του νερού προς τα αριστερά (υ_1) και προς τα δεξιά (υ_2) θα ισχύει: $\upsilon_1 > \upsilon_2$
Β) Για τις ταχύτητες διέλευσης των μορίων του νερού προς τα αριστερά (υ_1) και προς τα δεξιά (υ_2) θα ισχύει: $\upsilon_1 < \upsilon_2$
Γ) Για κατάλληλη τιμή της Ρ > Π θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$
Δ) Μόρια της γλυκόζης θα κατευθυνθούν από το διάλυμα της γλυκόζης προς το καθαρό νερό

5. Υδατικό διάλυμα NaCl περιεκτικότητας 0,9% w/v είναι ισοτονικό με τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Τι θα συμβεί στα ερυθρά αιμοσφαίρια αν βρεθούν σε υδατικό διάλυμα περιεκτικότητας NaCl 9% w/v;
Α) Θα φουσκώσουν
Β) Θα συρρικνωθούν
Γ) Θα φουσκώσουν και τελικά θα σκάσουν
Δ) Τίποτα δεν θα πάθουν

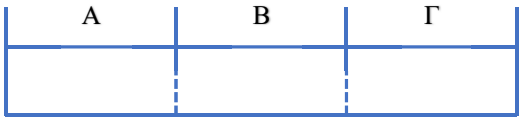
6. Δύο διαφορετικά υδατικά διαλύματα μοριακών ουσιών Α και Β έχουν την ίδια περιεκτικότητα π (% w/v) και έχουν την ίδια θερμοκρασία Τ. Για τις ωσμωτικές πιέσεις των διαλυμάτων αυτών (Π_A και Π_B, αντίστοιχα) θα ισχύει.
Α) $\Pi_A = \Pi_B$
Β) Θα ισχύει $\Pi_A > \Pi_B$ αν η ουσία Α έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα από την ουσία Β
Γ) Θα ισχύει $\Pi_A < \Pi_B$ αν η ουσία Α έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα από την ουσία Β
Δ) Τίποτα από τα παραπάνω

.....

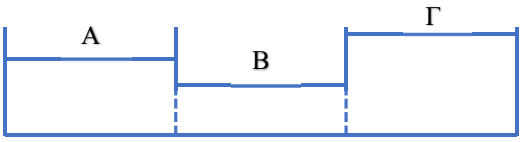
.....

.....

7. Τα δοχεία Α, Β και Γ επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω ημιπερατής μεμβράνης όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί (σύστημα Ι). Σε ένα από τα δοχεία εισάγεται αποσταγμένο νερό και στα άλλα δύο δοχεία εισάγονται διαφορετικά διαλύματα ζάχαρης. Μετά την πάροδο αρκετού χρόνου το αρχικό σύστημα (Ι) μετατρέπεται στο σύστημα (ΙΙ):



Σύστημα Ι



Σύστημα ΙΙ

α) Σε ποιο από τα τρία δοχεία Α, Β ή Γ είχε εισαχθεί το αποσταγμένο νερό;
β) Να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ζάχαρης που είχαν εισαχθεί στα άλλα δύο δοχεία.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

8. Υδατικό διάλυμα γλυκόζης (Δ_1) συγκέντρωσης 0,2 Μ έρχεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με άλλο διάλυμα γλυκόζης (Δ_2) συγκέντρωσης 0,4 Μ. Τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία και τον ίδιο όγκο.
α) Με την εξέλιξη του φαινομένου, ποιο από τα δύο διαλύματα θα αυξήσει τον όγκο του; Εξηγήστε σύντομα.
β) Ποιο από τα διαλύματα είναι το υποτονικό διάλυμα και ποιο το υπερτονικό;
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα πρέπει να ασκήσουμε την εξωτερικά πίεση (P_o), ώστε να μην εξελιχθεί το φαινόμενο της ώσμωσης; Τι θα συμβεί αν ασκήσουμε εξωτερική πίεση $P > P_o$;
δ) Να αναφέρετε 2 τρόπους με τους οποίους μπορούμε να αυξήσουμε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος Δ_1.
ε) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα πρέπει να προσθέσουμε νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία ώστε να γίνει ισοτονικό με το άλλο διάλυμα;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7. 12 g ουρίας (CH_4N_2O, M_r = 60) διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 1 L. Άλλα 72 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) διαλύονται σε νερό και σχηματίζουν διάλυμα όγκου 1 L.
α) Ποιες οι ωσμωτικές πιέσεις των δύο διαλυμάτων;
β) Αν φέρουμε σε επαφή τα δύο διαλύματα μέσω ημιπερατής μεμβράνης, **i.** σε ποιο θα αυξηθεί ο όγκος του; **ii.** Ποια ποσότητα νερού πρέπει να προστεθεί σε κάποιο από τα δύο διαλύματα ώστε να αποκτήσουν την ίδια ωσμωτική πίεση;
γ) Ποια η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη των δύο αρχικών διαλυμάτων;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ = 27ºC. R = 0,082L·atm/(mol·K).

3
ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εξώθερμες και ενδόθερμες αντιδράσεις

Η διεξαγωγή μιας αντίδρασης μπορεί να συνοδεύεται με την απελευθέρωση ή την απορρόφηση διαφόρων μορφών ενέργειας από και προς το περιβάλλον, όπως π.χ. θερμική ενέργεια (θερμότητα), ηλεκτρική ενέργεια (ηλεκτρισμός), φωτεινή ενέργεια (φως). Έτσι προκύπτουν διάφοροι κλάδοι της φυσικοχημείας, όπως η **ηλεκτροχημεία**, η **φωτοχημεία** και η **θερμοχημεία**.

Τα στοιχεία και οι χημικές ενώσεις λειτουργούν ως αποθήκες ενέργειας και όταν συμμετέχουν σε χημικές αντιδράσεις μπορεί να γίνει απελευθέρωση ή απορρόφηση ενέργειας με διάφορες μορφές, π.χ. θερμική, ηλεκτρική, φωτεινή κτλ. Η πιο συνηθισμένη μετατροπή είναι η μετατροπή της χημικής σε θερμική ενέργεια (και αντίστροφα), που είναι και το αντικείμενο ενός ειδικού κλάδου της Χημείας, της Θερμοχημείας.

Ας δούμε για αρχή δύο παραδείγματα.

Παράδειγμα 1: Η καύση του βουτανίου αποδίδεται από την εξίσωση:

$$C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(g)$$

Η αντίδραση αυτή καθώς γίνεται παράγει θερμότητα. Τέτοιες αντιδράσεις που όταν γίνονται ελευθερώνουν ενέργεια στο περιβάλλον υπό μορφή θερμότητας ονομάζονται **εξώθερμες** αντιδράσεις. Η καύση των υδρογονανθράκων και η εξουδετέρωση είναι τυπικά παραδείγματα εξώθερμων αντιδράσεων.

Εξήγηση των ενεργειακών μεταβολών σε μία αντίδραση. Μία αντίδραση περιλαμβάνει τη μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα. Κατά τη διαδικασία αυτή, οι δεσμοί στα αντιδρώντα διασπώνται και δημιουργούνται νέοι δεσμοί που αντιστοιχούν στα νέα μόρια (προϊόντα). Το «σπάσιμο» όμως ενός δεσμού απαιτεί ενέργεια, ενώ η δημιουργία ενός δεσμού παράγει ενέργεια. Έτσι, αν σε μια ορισμένη αντίδραση παράγεται περισσότερη ενέργεια κατά τη δημιουργία των νέων δεσμών, από ότι καταναλώνεται για το «σπάσιμο» των παλιών δεσμών, η αντίδραση θα είναι εξώθερμη. Στην αντίθετη περίπτωση θα είναι ενδόθερμη.

Παράδειγμα 2: Η φωτοσύνθεση είναι μία «έξυπνη» διαδικασία κατά την οποία τα φυτά απορροφούν ηλιακή ενέργεια για να μετατρέψουν το CO_2 και το H_2O της ατμόσφαιρας σε γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$). Τυπικά μπορεί να περιγραφεί με την εξίσωση που ακολουθεί:

$$6CO_2 + 6H_2O + \text{ενέργεια} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Η αντίδραση απαιτεί 15 MJ ενέργειας (ηλιακής) για κάθε 1 kg γλυκόζης που παράγεται! Η ενέργεια αυτή απελευθερώνεται κατά τη διαδικασία του μεταβολισμού στα ζώα ή τα φυτά.

Οι αντιδράσεις που όταν γίνονται απορροφούν θερμότητα από το περιβάλλον ονομάζονται **ενδόθερμες**.

Η Θερμοχημεία αποτελεί κλάδο της Θερμοδυναμικής και επικεντρώνεται στις θερμικές μεταβολές που συνοδεύουν τις χημικές αντιδράσεις, δηλαδή, στα ποσά θερμότητας που τελικά εκλύονται ή απορροφώνται σε μία χημική αντίδραση.

2. Ενθαλπία αντίδρασης (ΔΗ)

Ένα σύστημα αντιδρώντων μορίων περιέχει ενέργεια που οφείλεται στις δυνάμεις των δεσμών που συγκρατούν τα άτομα μέσα στο μόριο, αλλά και στη κίνηση των ατόμων, των ηλεκτρονίων καθώς και του ίδιου του μορίου. Αν δεν υπάρχει αντίδραση, η χημική αυτή ενέργεια παραμένει εγκλωβισμένη στα μόρια. Το θερμικό περιεχόμενο ενός χημικού συστήματος που ανταλλάσσεται ως θερμότητα με το περιβάλλον κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης αποδίδεται με τον όρο **ενθαλπία** και συμβολίζεται με το γράμμα Η.

Η ενθαλπία δεν είναι θερμότητα. Ένα σώμα έχει ενθαλπία, αλλά όχι θερμότητα. Είναι μία **καταστατική** ιδιότητα ενός συστήματος, εξαρτάται δηλαδή μόνο από την ποσότητά του και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, αλλά όχι από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή. Όταν όμως ένα σύστημα ανταλλάσσει θερμότητα με το περιβάλλον του η ενθαλπία αλλάζει.

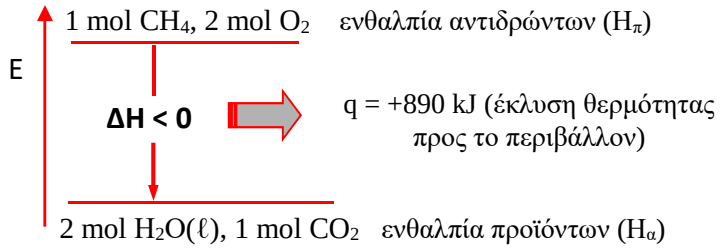
Η **θερμότητα** είναι μία μορφή ενέργειας που «ρέει» από ένα σύστημα σ' ένα άλλο, λόγω διαφοράς θερμοκρασίας.
Μονάδα: 1 J.
Ειδική μονάδα: 1 cal.
1 cal = 4,184 J.

Στη θερμοδυναμική η ενθαλπία ενός συστήματος ορίζεται με τη σχέση:
$H = U + P \cdot V$,
όπου U η εσωτερική ενέργεια του συστήματος. Προκύπτει ότι είναι καταστατική ιδιότητα και η μεταβολή της, υπό σταθερή πίεση, $\Delta H = \Delta U + P \cdot \Delta V$, ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας.

Η καύση του CH_4 είπαμε ότι είναι μία εξώθερμη αντίδραση και παριστάνεται με την εξής **θερμοχημική εξίσωση**:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ kJ$$

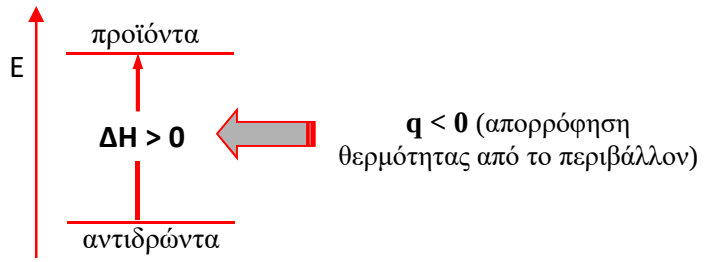
Οι ενεργειακές μεταβολές που σχετίζονται με την αντίδραση εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί:



Η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα.
2 mol $H_2O(g)$ σε P = 1 atm και θ = 25°C έχουν την ίδια ενθαλπία, είτε σχηματίστηκαν από την αντίδραση 2 mol H_2 με 1 mol O_2, είτε με εξάτμιση 2 mol υγρού νερού.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το σύστημα των αντιδρώντων, 1 mol $CH_4(g)$ και 2 mol $O_2(g)$ έχει ενθαλπία κατά 890 kJ μεγαλύτερη από το σύστημα των προϊόντων, 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(\ell)$. Αποδεικνύεται ότι όταν τη μετατροπή αυτή γίνει <u>υπό σταθερή πίεση</u> ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ.

Στην περίπτωση των ενδόθερμων αντιδράσεων, το ενεργειακό διάγραμμα είναι το εξής:

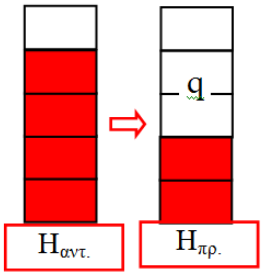


Η διάλυση του NH_4Cl στο νερό είναι ενδόθερμο φαινόμενο. Έτσι όταν η ουσία αυτή διαλυθεί σε νερό σε δοκιμαστικό σωλήνα, ο σωλήνας <u>ψύχεται</u>, καθώς απορροφάται θερμότητα από αυτόν για να επιτευχθεί η διάλυση.
$NH_4Cl(s) + H_2O(\ell) \rightarrow NH_4Cl(aq),\ \Delta H > 0$

Παράδειγμα: Όταν 1 mol $N_2(g)$ αντιδρά με 1 mol $O_2(g)$ προς σχηματισμό 2 mol $NO(g)$, υπό σταθερή πίεση, απορροφάται ποσό θερμότητας ίσο με 180,5 kJ. Το φαινόμενο εκφράζεται με την εξίσωση:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g),\ \Delta H = +180{,}5\ kJ$$

Στη θερμοδυναμική θεωρούμε ότι q > 0 όταν το αντιδρών σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον και q < 0 όταν αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον. Κάποιοι συγγραφείς προτιμούν την αντίθετη θεώρηση.



Όταν από τα αντιδρώντα πάμε στα προϊόντα η ενθαλπία αλλάζει και η μεταβολή αυτή αντιστοιχεί στη θερμότητα που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.

Συνοπτικά:

Ενδόθερμη αντίδραση	$H_{πρ} > H_{αντ}$	$ΔH > 0$	Απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον
Εξώθερμη αντίδραση	$H_{πρ} < H_{αντ}$	$ΔH < 0$	Έκλυση θερμότητας προς το περιβάλλον
Θερμοουδέτερη αντίδραση	$H_{πρ} = H_{αντ}$	$ΔH = 0$	

Η ενθαλπία, λοιπόν, χρησιμοποιείται ως «εργαλείο» για να περιγράψουμε τη ροή θερμότητας σε μία αντίδραση που γίνεται υπό σταθερή πίεση και κάτω από ορισμένες συνθήκες (συνήθως οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται σε ανοικτά δοχεία και επομένως υπό σταθερή ατμοσφαιρική πίεση).

Στις χημικές αντιδράσεις αλλά και σε όλες τις φυσικοχημικές μεταβολές η ενθαλπία των αντιδρώντων ή των προϊόντων δε μπορεί άμεσα να προσδιοριστεί, αλλά εκείνο που μας ενδιαφέρει είναι η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔΗ). Η μεταβολή ενθαλπίας ΔΗ μεταξύ των αντιδρώντων και προϊόντων σε μία χημική αντίδραση, <u>για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας,</u> ονομάζεται ενθαλπία αντίδρασης. Δηλαδή:

Ενθαλπία αντίδρασης: $ΔH = H_{προϊόντων} - H_{αντιδρώντων}$

Εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή πίεση, η ενθαλπία αντίδρασης, ΔΗ, ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας (q_P) και η μεταβολή αυτή είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο (τις συνθήκες) με τον οποίο πάμε από τα αντιδρώντα στα προϊόντα, δηλαδή: $ΔH = q_P$.

Η ενθαλπία μιας αντίδρασης αναφέρεται στη στοιχειομετρία της αντίδρασης, δηλαδή στους συντελεστές της. Έτσι, από την αντίδραση καύσης του CH_4,

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ ΔH = -890\ kJ$$

προκύπτει ότι κατά την καύση 1 mol $CH_4(g)$ με 2 mol $O_2(g)$ και το σχηματισμό 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol $H_2O(\ell)$ παράγεται ποσό θερμότητας ίσο με 890 kJ. Προφανώς, αν καούν 2 mol $CH_4(g)$ σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση θα παραχθεί διπλάσιο ποσό θερμότητας (2·890 = 1780 kJ):

$$2CH_4(g) + 4O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(\ell),\ ΔH = -1780\ kJ$$

Εφαρμογή 1

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση διάσπασης του $CaCO_3(s)$:

$$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g),\ ΔH = +180\ kJ$$

Ποιο ποσό θερμότητας απαιτείται για τη διάσπαση 5 mol $CaCO_3(s)$;

Από τη δεδομένη θερμοχημική εξίσωση βλέπουμε ότι για τη διάσπαση 1 mol $CaCO_3(s)$ απαιτούνται 180 kJ. Επομένως, για τη διάσπαση των 5 mol $CaCO_3(s)$ θα απαιτηθούν 5·180 = 900 kJ.

3. Από τι εξαρτάται η ενθαλπία αντίδρασης (ΔΗ);

1. Από τη φύση των αντιδρώντων

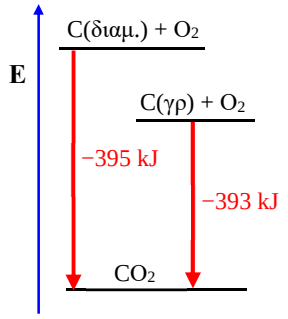
Η ενθαλπία των διαφόρων αντιδράσεων είναι γενικά διαφορετικές. Έτσι π.χ.:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ kJ$$
$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -1410\ kJ$$

Ακόμη και η συμμετοχή διαφορετικών μορφών του ίδιου στοιχείου (αλλοτροπικές μορφές) σε μία αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση της ενθαλπίας της αντίδρασης στην οποία συμμετέχει. Π.χ. ο άνθρακας στη φύση απαντάται με δύο κύριες μορφές, το γραφίτη και το διαμάντι (!). Για τις καύσεις των δύο αυτών μορφών του άνθρακα έχουμε τις εξής θερμοχημικές εξισώσεις:

$$C(\text{γραφίτης}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -393\ kJ$$
$$C(\text{διαμάντι}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -395\ kJ$$

Από τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει ότι το διαμάντι έχει μεγαλύτερο ενεργειακό περιεχόμενο και η μετατροπή του σε $CO_2(g)$ είναι πιο «εξώθερμη» από τη μετατροπή του γραφίτη σε $CO_2(g)$, όπως φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Με άλλα λόγια ο γραφίτης είναι η πιο σταθερή μορφή του άνθρακα στη φύση.



Οι πιο σημαντικές κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και τα φουλλερένια (C_{60} κ.α.). Π.χ. από τις διαφορετικές μορφές του άνθρακα, η πιο σταθερή μορφή σε p^o = 1 atm και T = 298 K είναι ο γραφίτης και αυτή λαμβάνεται ως πρότυπη μορφή του άνθρακα.

2. Από τη φυσική κατάσταση των αντιδρώντων και προϊόντων

Η αλληλομετατροπή στις διάφορες φυσικές καταστάσεις μιας ουσίας έχει ως αποτέλεσμα της μεταβολή της ενθαλπίας του συστήματος, π.χ.:

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H = +44\ kJ$$

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση στην ενθαλπία μιας αντίδρασης ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των σωμάτων που συμμετέχουν σε αυτή. Προσέξτε τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ kJ$$
$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g),\ \Delta H = -802\ kJ$$

Παρατηρούμε ότι η διαφορά στη φυσική κατάσταση έστω και ενός αντιδρώντος ή προϊόντος διαφοροποιεί την ενθαλπία της αντίδρασης.

Η ερώτηση της ημέρας:
Το ορθορομβικό θείο είναι πιο σταθερή μορφή S από το μονοκλινές. Ποια από τις δύο αντιδράσεις:
$S(\text{ορθορ.}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
$S(\text{μονοκλ.}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$
έχει ΔΗ > 0;

Φανταστείτε την πρώτη αντίδραση, όπου παράγεται $H_2O(\ell)$. Η μετατροπή του σε $H_2O(g)$ π.χ. με βρασμό είναι ενδόθερμο φαινόμενο. Καθώς ένα ποσό θερμότητας από αυτό που παράχθηκε κατά την καύση απορροφάται για τη μετατροπή του $H_2O(\ell)$ σε $H_2O(g)$ η δεύτερη αντίδραση θα είναι λιγότερο εξώθερμη (ΔΗ λιγότερο αρνητική).

3. Από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση

Έτσι, θα πρέπει να οριστεί κάποια κατάσταση αναφοράς ώστε να είναι δυνατή η σύγκριση των λαμβανομένων τιμών. Σαν τέτοια έχει οριστεί η πρότυπη κατάσταση, που είναι η πιο σταθερή μορφή μιας ουσίας (στοιχείου ή ένωσης) σε θερμοκρασία 25°C (T^o = 298 K) και σε πίεση p^o = 1 atm (και για διαλύματα, c = 1 M). Π.χ. από τις διαφορετικές μορφές του άνθρακα, η πιο σταθερή μορφή σε p^o = 1 atm και T = 298 K είναι ο γραφίτης και αυτή λαμβάνεται ως πρότυπη μορφή του άνθρακα.

Η πρότυπη κατάσταση είναι κάπως αυθαίρετη. Π.χ. η IUPAC συνιστά ως πρότυπη πίεση την τιμή P^o = 100 kPa = 1 bar και όχι την τιμή P^o = 1 atm (= 101,325 kPa).

Όταν τόσο τα αντιδρώντα όσο και τα προϊόντα μιας αντίδρασης λαμβάνονται στην πρότυπή τους κατάσταση, η αντίστοιχη μεταβολή ενθαλπίας ονομάζεται **πρότυπη ενθαλπία** και συμβολίζεται με το **ΔH^o**.

Συνήθως, η ενθαλπία μιας αντίδρασης δεν μεταβάλλεται πολύ με τις μεταβολές της θερμοκρασίας, Έτσι, ενώ η πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης, $H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, έχει τιμή −241,8 kJ, η ίδια αντίδραση στους 100°C έχει ΔΗ = −242,6 kJ. Πάντως, σε κάποιες περιπτώσεις η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να αλλάξει και το πρόσημο της ενθαλπίας!

Εφαρμογή 2

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση: $P_4(s) + 5O_2(g) \rightarrow 2P_2O_5(s)$, *ΔΗ = −3010 kJ. Ποιο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί κατά την πλήρη καύση 6,2 g* $P_4(s)$*; Η ενθαλπία της αντίδρασης και το εκλυόμενο ποσό θερμότητας αντιστοιχούν στην πρότυπη κατάσταση.* $A_r(P) = 31$.

Τα 6,2 g $P_4(s)$ αντιστοιχούν σε: $n = \frac{m}{A_r} = \frac{6,2}{124} = 0,05\ mol$

Το 1 mol $P_4(s)$ παράγει με την καύση 3010 kJ
Τα 0,05 mol x = 150,5 kJ

4. Νόμος (αρχή) Lavoisier - Laplace

Σύμφωνα με το νόμο Lavoisier - Laplace, που διατυπώθηκε το 1780:

«Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία».

Έτσι αν η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης, $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$ έχει τιμή ΔΗ = −484 kJ, τότε σύμφωνα με το νόμο Lavoisier - Laplace στις ίδιες συνθήκες η ΔH^o της αντίδρασης $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ θα έχει τιμή $\Delta H^o = +484$ kJ. Γενικά: Όταν η ενθαλπία μιας αντίδρασης σε δεδομένες συνθήκες είναι ΔH_1, η ενθαλπίας της ίδιας αντίδρασης στις ίδιες συνθήκες με αντίστροφη φορά θα είναι: $\Delta H_2 = -\Delta H_1$. Ο νόμος αυτός είναι στην πραγματικότητα συνέπεια του θεωρήματος διατήρησης της ενέργειας.

5. Νόμος του Hess

Το 1840 ο Hess, στηριζόμενος σε πειραματικές παρατηρήσεις διατύπωσε τον ομώνυμο νόμο:

«Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μία χημική αντίδραση είναι το ίδιο, είτε η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα είτε σε περισσότερα στάδια».

Προσέξτε τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν:

$C(\gamma\rho.) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H_1 = -110,5$ kJ (I)
$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -283,0$ kJ (II)
$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -393,5$kJ (III)

Παρατηρούμε ότι αν «αθροίσουμε» τις εξισώσεις (I) και (II) προκύπτει η (III). Και όχι μόνο αυτό. Αν προσέξουμε επίσης τις ενθαλπίες των τριών αντιδράσεων θα δούμε τη σχέση: $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$.

$C(\gamma\rho.) + 1/2O_2(g) \rightarrow \cancel{CO(g)}$, $\Delta H_1 = -110,5$kJ (I)
$\cancel{CO(g)} + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -283$kJ (II)

$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -393,5$kJ (III)

Δεν είναι και τόσο «περίεργη» σύμπτωση! Η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα.

Γενικότερα, όταν μία αντίδραση προκύπτει ως άθροισμα δύο ή και περισσοτέρων άλλων αντιδράσεων, η ενθαλπία της τελικής αντίδρασης είναι το αλγεβρικό άθροισμα των ενθαλπιών των αντιδράσεων από τις οποίες προκύπτει.

Ο νόμος του Hess, είναι άμεση συνέπεια του πρώτου θερμοδυναμικού νόμου και επιτρέπει τον έμμεσο υπολογισμό των ενθαλπιών πολλών αντιδράσεων όπου ο άμεσος υπολογισμός τους είναι δύσκολος, είτε γιατί είναι πολύ αργές είτε γιατί δεν ευνοείται η πραγματοποίησή τους.

Ο πρώτος θερμοδυναμικός νόμος εκφράζει την αρχή διατήρησης ενέργειας. Σύμφωνα με την αρχή αυτή η ολική ενέργεια συστήματος και περιβάλλοντος παραμένει σταθερή.

Η γενίκευση του νόμου του Hess αποτελεί το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης: *«Το ποσό της θερμότητας, που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη μετάβαση ενός χημικού συστήματος από μια καθορισμένη αρχική σε μια επίσης καθορισμένη τελική κατάσταση, είναι ανεξάρτητο από τα ενδιάμεσα στάδια, με τα οποία μπορεί να πραγματοποιηθεί η μεταβολή».*

Με βάση τη γενίκευση του νόμου του Hess μπορούμε να συμπεριλάβουμε στους θερμοχημικούς υπολογισμούς και διεργασίες που δεν αντιστοιχούν σε χημικές αντιδράσεις, π.χ. τις ενθαλπίες εξάτμισης, υγροποίησης, εξάχνωσης κτλ.

Εφαρμογή 3

Η ενθαλπία της αντίδρασης, $C(\gamma\rho.) + 2H_2 + 1/2O_2 \rightarrow CH_3OH(\ell)$, *δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα καθώς δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης με βάση τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν.*

$CH_3OH(\ell) + 3/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$, $\Delta H^o_1 = -725\ kJ$ *(I)*

$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o_2 = -393\ kJ$ *(II)*

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H^o_3 = -286\ kJ$ *(III)*

«Μετασχηματίζουμε» τις παραπάνω εξισώσεις, ώστε αν τις αθροίσουμε να προκύψει ο σχηματισμός της CH_3OH, δηλαδή αντιστρέφουμε την 1η εξίσωση (αλλάζοντας το πρόσημο της ενθαλπίας σύμφωνα με την αρχή Lavoisier - Laplace), αφήνουμε ως έχει τη 2η και πολλαπλασιάζουμε την 3η επί 2 (αντίστοιχα και την ενθαλπία):

$\cancel{CO_2(g)} + \cancel{2H_2O(\ell)} \rightarrow CH_3OH(\ell) + 3/2O_2(g)$, $\Delta H = +725\ kJ$

$C(\gamma\rho.) + O_2(g) \rightarrow \cancel{CO_2(g)}$, $\Delta H = -393\ kJ$

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow \cancel{2H_2O(\ell)}$, $\Delta H = -572\ kJ$

$C(\gamma\rho.) + 2H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CH_3OH(\ell)$, ΔH

Σύμφωνα με το νόμο του Hess: $\Delta H = 725 - 393 - 572 = -240\ kJ$.

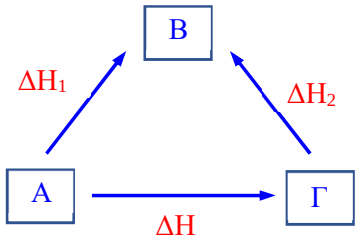
ΣΤΡΑΤΗΓΙΚΗ
Αντιστρέφουμε την (I) για να «πάει» η CH_3OH στο 2ο μέλος. Δεν ξεχνάμε να αλλάξουμε πρόσημο στην ενθαλπία!
Αφήνουμε όπως είναι τη 2η: Ο $C_{\gamma\rho}$ πρέπει να μείνει στο 1ο μέλος με συντελεστή 1.
Διπλασιάζουμε την 3η, ώστε το H_2 να μείνει στο 1ο μέλος, αλλά με συντελεστή 2.

Θερμοδυναμικός κύκλος. Αποτελεί οπτικοποίηση του νόμου του Hess με διαγράμματα στα οποία εμφανίζεται η αλληλουχία των αντιδράσεων που οδηγεί σε μία τελική (συνολική) αντίδραση. Έστω για παράδειγμα δύο θερμοχημικές εξισώσεις με κοινό ένα αντιδρών ή προϊόν και γνωστές τιμές των ενθαλπιών τους,

$A \rightarrow B \quad \Delta H_1$

$\Gamma \rightarrow B \quad \Delta H_2$

και ότι από αυτές θέλουμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης: $A \rightarrow \Gamma$. Κατασκευάζουμε το διάγραμμα που ακολουθεί:

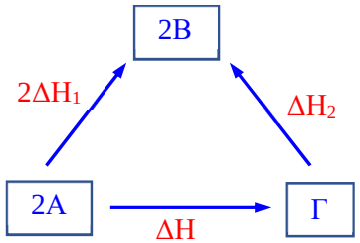


Από το παραπάνω διάγραμμα με εφαρμογή του νόμου του Hess (κάτι σαν την πρόσθεση διανυσμάτων) προκύπτει: $\Delta H + \Delta H_2 = \Delta H_1$ ή $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2$.

Στην περίπτωση που το κοινό συστατικό των δύο αντιδράσεων δεν έχει τον ίδιο συντελεστή πριν την κατασκευή του θερμοδυναμικού κύκλου μετασχηματίζουμε τις εξισώσεις ώστε να προκύψει ο ίδιος συντελεστής στις θερμοχημικές εξισώσεις. Έστω π.χ. οι θερμοχημικές εξισώσεις,

$A \rightarrow B$, ΔH_1 και $\Gamma \rightarrow 2B$, ΔH_2

και θέλουμε να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης: $2A \rightarrow \Gamma$.



Ισχύει: $\Delta H + \Delta H_2 = 2\Delta H_1$, $\Delta H = 2\Delta H_1 - \Delta H_2$.

Εφαρμογή 4

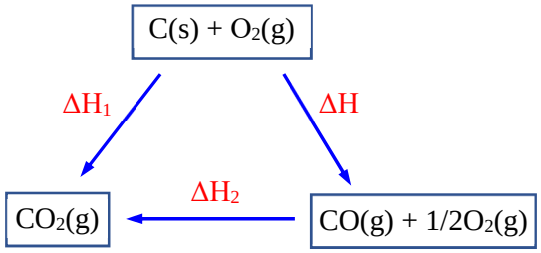
Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -393{,}5$ kJ

$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -283$ kJ

Να κατασκευαστεί ο θερμοχημικός κύκλος ώστε να προκύψει η ενθαλπία της αντίδρασης:

$C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$, ΔH



Από τον παραπάνω θερμοχημικό κύκλο προκύπτει: $\Delta H + \Delta H_2 = \Delta H_1$ ή $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -393{,}5 - (-283) = -110{,}5$ kJ.

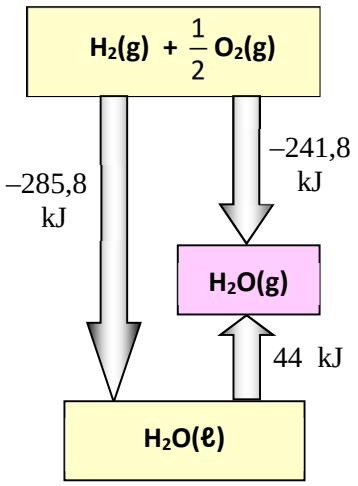
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Έστω οι θερμοχημικές εξισώσεις (Ι) και (ΙΙ):

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_1 = -242\ kJ \quad \textbf{(I)}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H_2 = -286\ kJ \quad \textbf{(II)}$$

Να υπολογιστεί η ενθαλπία εξάτμισης $\Delta H_{εξ}$ του νερού.



Η ερώτηση της ημέρας:
Πότε εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας, όταν σχηματίζεται 1 mol $H_2O(\ell)$ ή όταν σχηματίζεται 1 mol $H_2O(s)$;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η $\Delta H_{εξ}$ του νερού αντιστοιχεί στη μετατροπή: $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$. «Κρατάμε» την εξίσωση (Ι) όπως είναι και αντιστρέφουμε τη (ΙΙ):

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_1 = -241{,}8\ kJ$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g),\ \Delta H_2 = +285{,}8\ kJ$$

$$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H_{εξ} = -241{,}8kJ + 285{,}8\ kJ = +44\ kJ.$$

Επομένως: $\Delta H_{εξ} = -241{,}8kJ + 285{,}8kJ = +44\ kJ$.

2. Ποσότητα $CaCl_2(s)$ **μάζας** 5 g **διαλύεται πλήρως σε** 100 mL H_2O **θερμοκρασίας** 25°C **και παρατηρείται ότι η θερμοκρασία ανεβαίνει σταδιακά στους** 30,1°C**. Το φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση:** $CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$, ΔH_1.
Επίσης, 5 g KCl(s) **διαλύονται πλήρως σε** 100 mL H_2O **θερμοκρασίας** 25°C **και παρατηρείται ότι η θερμοκρασία μειώνεται στους** 19,6°C**. Το φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση:** $KCl(s) \rightarrow K^+(aq) + Cl^-(aq)$, ΔH_2.
α) Με βάση τις παραπάνω πληροφορίες, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) $\Delta H_1 < 0$ **και** $\Delta H_2 > 0$
Β) $\Delta H_1 > 0$ **και** $\Delta H_2 < 0$
Γ) Η διάλυση του $CaCl_2(s)$ **στο νερό είναι ενδόθερμο φαινόμενο**
Δ) Η διάλυση του KCl(s) **στο νερό είναι εξώθερμο φαινόμενο**
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Α.

β) Η αύξηση της θερμοκρασίας στο 1ο φαινόμενο δείχνει ότι ελευθερώνεται θερμότητα κατά τη διάλυση του $CaCl_2(s)$ που απορροφάται από το νερό και έτσι ανεβαίνει η θερμοκρασία του. Δηλαδή το φαινόμενο είναι εξώθερμο και επομένως $\Delta H_1 < 0$.

Η μείωση της θερμοκρασίας στο 2ο φαινόμενο δείχνει ότι απορροφάται θερμότητα από το νερό κατά τη διάλυση του KCl(s). Δηλαδή το φαινόμενο είναι ενδόθερμο και επομένως $\Delta H_2 > 0$.

3. Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$$2C(s) + 3H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow C_2H_5OH(\ell),$$

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell),\ \Delta H = -1367\ kJ \quad \textbf{(I)}$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -393\ kJ \quad \textbf{(II)}$$

$$H_2 + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H = -286\ kJ \quad \textbf{(III)}$$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Θα εφαρμόσουμε το νόμο του Hess. Πριν όμως, αντιστρέφουμε την εξίσωση (I), πολλαπλασιάζουμε επί 2 την εξίσωση (II) και επί 3 την (III):

$$2CO_2 + 3H_2O \rightarrow C_2H_5OH + 3O_2,\ \Delta H = +1367\ kJ$$

$$2C + 2O_2 \rightarrow 2CO_2,\ \Delta H = -2\cdot 393\ kJ$$

$$3H_2 + 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O,\ \Delta H = -3\cdot 286\ kJ$$

$$C + 3H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_2H_5OH$$

Παρατηρείστε ότι έχουμε 3 mol O_2 στο 2ο μέλος και 2 + 1,5 = 3,5 mol O_2 στο 1ο μέλος. Άρα 1/2 mol O_2 στο 1ο μέλος!

Υπολογίζουμε την ενθαλπία της «συνολικής» αντίδρασης, με βάση το νόμο του Hess:

$$\Delta H = 1367kJ - 2\cdot 393kJ - 3\cdot 286kJ = -277\ kJ.$$

Ισχυρή έκρηξη σημειώθηκε το 2001 σε εργοστάσιο πετροχημικών σε προάστιο της Τουλούζης στη νότια Γαλλία κατά την οποία 30 άνθρωποι έχασαν τη ζωή τους, ενώ 2000 τραυματίστηκαν. Η αστυνομία κάλεσε τους κατοίκους της περιοχής να παραμείνουν στα σπίτια τους καθώς ένα τοξικό πυκνό σύννεφο καφέ καπνού που περιείχε μεγάλες ποσότητες NH_3 και οξειδίων του αζώτου κάλυψε την πόλη. Πολλά σπίτια έπαθαν ζημιές, ενώ το παρακείμενο κατάστημα κατέρρευσε. Ένας τεράστιος κρατήρας βάθους 30 μέτρων δημιουργήθηκε στο σημείο της καταστροφής. Η έκρηξη αποδόθηκε στη ξαφνική θέρμανση αποθηκευμένων ποσοτήτων νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3). (από τις εφημερίδες)

4. Το νιτρικό αμμώνιο, NH_4NO_3**, είναι κοινή εκρηκτική ουσία που χρησιμοποιείται στην ανατίναξη βράχων. Το** NH_4NO_3 **διασπάται σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση:** $NH_4NO_3(s) \rightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$**,** $\Delta H = -37$ kJ**.**

α) Ποια μάζα NH_4NO_3 **πρέπει να διασπαστεί, ώστε να ελευθερωθεί ποσό θερμότητας ίσο με** 185 kJ**, σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση;**

β) Αν κατά τη διάσπαση σχηματίστηκαν 72 g **υδρατμών, ποιο το ποσό θερμότητας που ελευθερώθηκε;**

Η ενθαλπία της αντίδρασης, καθώς και τα ποσά θερμότητας μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες. Δίνονται οι σχετικές ατομικές μάζες: H:1**,** N:14**,** O:16**.**

ΛΥΣΗ

α) Από την παραπάνω θερμοχημική εξίσωση συμπεραίνουμε ότι για κάθε 1 mol NH_4NO_3 που διασπάται ελευθερώνονται 37 kJ. Οπότε:

Το 1 mol NH_4NO_3 ελευθερώνει 37 kJ
x 185 kJ

x = 5 mol NH_4NO_3. Επομένως: $m(NH_4NO_3) = 5\cdot 80 = 400$ g, $M_r(NH_4NO_3) = 80$.

β) Τα 72 g υδρατμών αντιστοιχούν σε 72:18 = 4 mol υδρατμών (για το νερό: $M_r = 18$). Επομένως, σύμφωνα πάλι με την παραπάνω εξίσωση, έχουμε:

Για 2 mol $H_2O(g)$ που παράγονται ελευθερώνονται 37 kJ
4 mol y;

y = 74 kJ. Επομένως: $m(NH_4NO_3) = 5\cdot 80 = 400$ g.

5. Πόσα γραμμάρια C(s) **πρέπει να καούν πλήρως για να πάρουμε τόση θερμότητα, όση χρειάζεται για να συντελεστεί η πλήρης διάσπαση** 2 mol Al_2O_3 **σε** Al **και** O_2; **Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:**

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2$, $\Delta H = -394$ kJ

$Al_2O_3(s) \rightarrow 2Al(s) + 3/2O_2(g)$, $\Delta H = +1600$ kJ

Η σχετική ατομική μάζα του C **είναι ίση με** 12.

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε το ποσό θερμότητας που απαιτείται για να διασπαστούν τα 2 mol Al_2O_3:

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al + 3/2O_2$, $\Delta H = +1600$ kJ

Αφού η διάσπαση 1 mol Al_2O_3 απαιτεί 1600 kJ, τα 2 mol Al_2O_3 θα απαιτήσουν 3200 kJ. Αυτό το ποσό θερμότητας προσφέρεται από την καύση του C(s):

$C + O_2 \rightarrow CO_2$, $\Delta H = -394$ kJ

Η καύση 1 mol C(s) αποδίδει 394 kJ
x = ; 3200 kJ
x = 8,13 mol C.

Η μάζα του C θα πρέπει, επομένως, να είναι: $m_C = 8,13 \cdot 12 = 97,46$ g.

6. Ποσότητα αερίου μίγματος CH_4 **και** C_2H_4 **μάζας** 6 g **καίγεται πλήρως και αποδίδει ποσό θερμότητας ίσο με** 76 kcal**. Ποια είναι η σύσταση (σε g) του αρχικού μίγματος; Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:**

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -210$ kcal

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -340$ kcal

Σχετικές μοριακές μάζες, CH_4:16, C_2H_4:28**.**

ΛΥΣΗ

Έστω x mol CH_4 και y mol C_2H_4 στα 6 g του μίγματος που καίγονται.

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$, $\Delta H = -210$kJ
x mol εκλύονται 210x kcal

$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$, $\Delta H = -340$ kJ
y mol εκλύονται 340y kcal

Από τη γνωστή μάζα του μίγματος των δύο αερίων, έχουμε: 16x + 28y = 6 (1). Από το συνολικό ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την καύση προκύπτει: 210x + 340y = 76 (2). Λύνοντας το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2), έχουμε: x = 0,2 και y = 0,1. Επομένως: $m_{CH_4} = 3,2$ g και $m_{C_2H_4} = 2,8$ g.

7. 4 g **γραφίτη (**C**),** 4 g H_2 **και** 4 g **μεθανόλης (**CH_3OH**) καίγονται ξεχωριστά, οπότε ελευθερώνονται ποσά θερμότητας αντίστοιχα ίσα με** 131 kJ**,** 572 kJ **και** 91 kJ**.**
α) Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να υπολογίσετε τις ενθαλπίες ΔH_1, ΔH_2 και ΔH_3 των αντιδράσεων που ακολουθούν.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2,\ \Delta H_1 \qquad (1)$$

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O,\ \Delta H_2 \qquad (2)$$

$$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O,\ \Delta H_3 \qquad (3)$$

β) Να υπολογίσετε την ενθαλπία (ΔH_4) της αντίδρασης:

$$C + 2H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3OH$$

Σχετικές ατομικές μάζες, C: 12**,** H: 1**,** O: 16**. Όλα τα ποσά θερμότητας και οι ενθαλπίες να θεωρηθούν στις ίδιες συνθήκες και όλα τα σώματα στις ίδιες φυσικές καταστάσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Τα 4 g C όταν καίγονται ελευθερώνουν 131 kJ
Τα 12 g x = 393 kJ

Τα 4 g H_2 όταν καίγονται ελευθερώνουν 572 kJ
Τα 2 g y = 276 kJ

Τα 4 g CH_3OH όταν καίγονται ελευθερώνουν 91 kJ
Τα 32 g ω = 728 kJ

Επομένως:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2,\ \Delta H_1 = -393\ kJ \quad , \quad H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O,\ \Delta H_2 = -276\ kJ$$

$$CH_3OH + \frac{3}{2} O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O,\ \Delta H_3 = -728\ kJ$$

β) Πολλαπλασιάζοντας τη 2η εξίσωση από τις παραπάνω εξισώσεις με το 2 και αντιστρέφοντας την 3η, έχουμε:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2,\ \Delta H = -393\ kJ\ ,$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O,\ \Delta H = -572\ kJ \quad \text{και}$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightarrow CH_3OH + \frac{3}{2} O_2,\ \Delta H = +728\ kJ$$

Επομένως, σύμφωνα με το νόμο του Hess:

$$C + 2H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3OH,\ \Delta H_4 = 728 - 572 - 393 = -237\ kJ$$

8. Για τη βιομηχανική παραγωγή H_2 **διαβιβάζεται μίγμα** $O_2(g)$ **και** $H_2O(g)$ **σε θερμοκρασία** 1000^oC **σε μεγάλα καμίνια που περιέχουν λιγνίτη (ορυκτός άνθρακας), οπότε διεξάγονται παράλληλα οι αντιδράσεις που περιγράφονται από τις παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:**

$$C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g),\ \Delta H = -25\ kcal$$

$$C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g),\ \Delta H = +30\ kcal$$

α) Ποιος πρέπει να είναι ο λόγος των όγκων οξυγόνου και υδρατμών, ώστε να μην παρατηρηθεί θερμική μεταβολή (η θερμοκρασία να παραμείνει σταθερή);
β) Αν το οξυγόνο διοχετεύεται με ατμοσφαιρικό αέρα με περιεκτικότητα 20%v/v **σε** O_2**, να υπολογιστεί ο λόγος των όγκων αέρα και υδρατμών ώστε να μην παρατηρηθεί θερμική μεταβολή.**
γ) Αν ο λόγος των όγκων οξυγόνου και υδρατμών είναι 2 : 1**, τι θα συμβεί στην θερμοκρασία;**

ΛΥΣΗ
α) Έστω x ο αριθμός των mol του O_2 και y των υδρατμών που διαβιβάζουμε στο καμίνι με το λιγνίτη.

Για την πρώτη αντίδραση, $C(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H = -25$ kcal

Τα 0,5 mol O_2 όταν αντιδρούν ελευθερώνουν 25 kcal
Τα x mol $q_1 = 50x$ kcal (1)

Για την δεύτερη αντίδραση, $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$, $\Delta H = +30$ kcal:

Το 1 mol υδρατμών όταν αντιδρά απορροφά 30 kcal
Τα y mol $q_2 = 30y$ kcal (2)

Για να μην υπάρχει θερμική μεταβολή και η θερμοκρασία στο καμίνι να διατηρείται σταθερή, θα πρέπει το ποσό θερμότητας q_1 που ελευθερώνεται από την 1η αντίδραση να ισούται με το ποσό θερμότητας q_2 που απορροφάται από τη 2η. Δηλαδή: $q_1 = q_2$, οπότε $50x = 30y$.

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει: $\frac{x}{y} = \frac{3}{5}$ (3)

β) Στην περίπτωση που το O_2 διοχετεύεται με ατμοσφαιρικό αέρα, τα x mol O_2 υπάρχουν σε 5x mol αέρα συνολικά (η αναλογία όγκων O_2/αέρα είναι 20:100 = 1:5 και ισούται με την αναλογία mol). Οπότε, σύμφωνα και με την εξίσωση (3), θα έχουμε:

αναλογία όγκων αέρα / υδρατμών = $\frac{5x}{y} = \frac{5.3}{5} = 3$

Μην ξεχνιόμαστε! Στα αέρια η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol.

γ) Έστω 2α ο αριθμός mol του O_2 και α ο αριθμός mol των υδρατμών. Από την πρώτη αντίδραση ελευθερώνεται ποσό θερμότητας $q_3 = 100α$ kcal, ενώ από τη δεύτερη αντίδραση απορροφάται ποσό θερμότητας $q_4 = 30α$ kcal. Παρατηρούμε, δηλαδή, ότι το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται θα είναι μεγαλύτερο από το ποσό θερμότητας που απορροφάται, οπότε η θερμοκρασία του συστήματος θα αυξάνεται.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλες τις περιπτώσεις οι ενθαλπίες και τα ποσά θερμότητας αντιστοιχούν σε πρότυπες συνθήκες ή στις ίδιες συνθήκες.

3.1. Τι από τα παρακάτω που αναφέρονται στην ενθαλπία χημικής αντίδρασης, δεν μπορεί να προκύψει πειραματικά;
Α) $H_{προ} < H_{αντ}$ Β) $\Delta H = -500$ kJ Γ) $\Delta H = 500$ kJ
Δ) Η ενθαλπία του συστήματος μεταβλήθηκε από αρχική τιμή $H_{αντ} = 1000$ kJ σε τελική τιμή $H_{προ} = 500$ kJ

3.2. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει, γενικά:
Α) $H_{προϊόντων} < 0$ Β) $\Delta H > 0$
Γ) $H_{προϊόντων} < H_{αντιδρώντων}$ Δ) $H_{αντιδρώντων} = -H_{προϊόντων}$

3.3. Οι αντιδράσεις καύσης και εξουδετέρωσης:
Α) είναι ενδόθερμες Β) είναι εξώθερμες
Γ) έχουν $\Delta H > 0$ Δ) είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες

3.4. Ποια από τις παρακάτω μετατροπές έχει $\Delta H^o < 0$;
I. $2CH_3OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 4H_2O(\ell)$
II. $HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(\ell)$
III. $H_2O(g) \rightarrow H_2O(\ell)$
Α) Μόνοι οι I και II Β) Μόνοι οι I και III
Γ) Μόνοι οι II και III Δ) Και οι τρεις

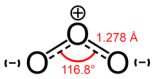
3.5. Το ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης, υπό σταθερή πίεση, ισούται με τη(ν):
Α) ενθαλπία των αντιδρώντων
Β) ενθαλπία των προϊόντων
Γ) μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του συστήματος
Δ) ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH)

3.6. Η διάλυση του $KNO_3(s)$ στο νερό περιγράφεται από την εξίσωση: $KNO_3(s) \rightarrow K^+(aq) + NO_3^-(aq)$, $\Delta H = +35$ kJ
Από την εξίσωση αυτή συμπεραίνουμε ότι:
Α) με τη διάλυση του $KNO_3(s)$ στο νερό η θερμοκρασία του διαλύματος μειώνεται
Β) η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων
Γ) αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύματος καθώς απορροφάται θερμότητα από το περιβάλλον
Δ) το φαινόμενο είναι εξώθερμο

3.7. Η ενθαλπία ενός συστήματος αντιδρώντων:
Α) είναι ανεξάρτητη της ποσότητας των αντιδρώντων
Β) είναι ανεξάρτητη των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκεται το σύστημα των αντιδρώντων
Γ) είναι ανεξάρτητη από τον τρόπο με τον οποίο το σύστημα έφτασε στην κατάσταση αυτή
Δ) είναι ανεξάρτητη από τη φυσική τους κατάσταση

3.8. Για τον καθορισμό της πρότυπης ενθαλπίας (ΔH^o) μιας αντίδρασης λαμβάνεται η πιο σταθερή μορφή κάθε ουσίας:
Α) σε θερμοκρασία T = 273 K και p = 1 atm
Β) σε θερμοκρασία T = 298 K και p = 1 atm
Γ) μόνο σε υδατικό της διάλυμα συγκέντρωσης 1 M
Δ) σε αέρια κατάσταση με p = 1 atm

3.9. Σε ειδικές συσκευές (οζονιστήρες) υπό υψηλή τάση και απουσία φωτός το O_2 μετατρέπεται σε ένα γαλάζιο τοξικό αέριο, το όζον (O_3), σύμφωνα με την εξίσωση:
$3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$, $\Delta H^o = +68$ kcal
Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι:



Α) το όζον (O_3) είναι η σταθερότερη μορφή του οξυγόνου
Β) η αρχική κατάσταση του συστήματος είναι σταθερότερη από την τελική
Γ) δε μπορεί να υπάρχει στη φύση τριατομικό οξυγόνο
Δ) το όζον περιέχει ενέργεια

3.10. Από τη θερμοχημική εξίσωση, $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H^o = -296{,}1$ kJ προκύπτει ότι:
Α) κατά την καύση οποιασδήποτε ποσότητας S(s) ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 296,1 kJ
Β) η αντίδραση είναι ενδόθερμη
Γ) κατά την καύση 1 mol S(s) προς $SO_2(g)$ ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 296,1 kJ σε πρότυπες συνθήκες
Δ) για την πραγματοποίηση της αντίδρασης απαιτείται προσφορά ενέργειας από το περιβάλλον

3.11. Το τριοξείδιο του σιδήρου αντιδρά με μεταλλικό Al σε σκόνη σύμφωνα με την εξίσωση:
$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$, $\Delta H^o = -850$ kJ

Από την αντίδραση αυτή (αντίδραση θερμίτη) παράγονται μεγάλα ποσά θερμότητας και φωτός και για το λόγο αυτό η αντίδραση χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση σιδηροτροχιών. Ποιο ποσό θερμότητας σε πρότυπες συνθήκες θα παραχθεί με την αντίδραση 4 mol Fe_2O_3 και 1 mol Al;
Α) 850 kJ Β) 425 kJ Γ) 1700 kJ Δ) 3400 kJ

3.12. Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:
$H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g)$, $\Delta H^o = +53$ kJ
Ποια η τιμή πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης:
$HI(g) \rightarrow \frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}I_2(s)$
Α) 26,5 kJ Β) 7,3 kJ Γ) −26,5 kJ Δ) −53 kJ

3.13. Δίνονται οι θερμοχημικές αντιδράσεις καύσης:
C(γραφ.) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -393$ kJ
C(διαμ.) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_2 = -395$ kJ
Για τη μετατροπή, C(γραφ.) → C(διαμ.) ισχύει ΔH = :
Α) −788 kJ Β) +2 kJ Γ) +788 kJ Δ) −2 kJ

3.14. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:
$8C(s) + 9H_2(g) \rightarrow C_8H_{18}(\ell)$, $\Delta H_1 = -250$ kJ
$8C(s) + 9H_2(g) \rightarrow C_8H_{18}(g)$, $\Delta H_2 = -208$ kJ
Από τις εξισώσεις αυτές προκύπτει ότι ΔH^o της μετατροπής, $C_8H_{18}(\ell) \rightarrow C_8H_{18}(g)$, θα είναι ίση με:
Α) −458 kJ Β) −42 kJ Γ) +42 kJ Δ) +458 kJ

3.15. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + 1/2O_2 \rightarrow CO(g)$, $\Delta H^o = -110{,}5$ kJ

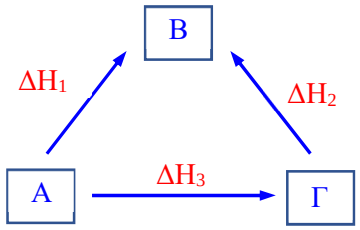
$C(s) + O_2 \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = -393{,}5$ kJ

Ποια η τιμή για την πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης:

$2CO(g) + 2CO_2(g) \rightarrow 4C(s) + 3O_2(g)$

Α) –1008 kJ Β) –566 kJ Γ) –504 kJ Δ) 1008 kJ

3.16. Με βάση το θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί, προκύπτει:



Α) $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$ Β) $\Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$

Γ) $\Delta H_2 - \Delta H_3 = \Delta H_1$ Δ) $\Delta H_3 - \Delta H_2 = \Delta H_1$

3.17. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).

α) Οι εξώθερμες αντιδράσεις πραγματοποιούνται με απορρόφηση ενέργειας του συστήματος από το εξωτερικό περιβάλλον του και για το λόγο αυτό αυξάνεται η ενθαλπία του συστήματος.

β) Σε κάθε χημική αντίδραση η ενθαλπία των αντιδρώντων είναι ίση με την ενθαλπία των προϊόντων της αντίδρασης.

γ) Για τις ενδόθερμες αντιδράσεις, η ενθαλπία δίνεται από τη σχέση: $\Delta H = H_{προϊόντων} - H_{αντιδρώντων}$, ενώ για τις εξώθερμες: $\Delta H = H_{αντιδρώντων} - H_{προϊόντων}$.

δ) Η μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) κατά την πραγματοποίηση μιας χημικής αντίδρασης είναι θετική ή αρνητική, αν η αντίδραση είναι αντίστοιχα ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ε) Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει $H_{προ} > H_{αντ}$.

στ) Η ενθαλπία είναι καταστατική μεταβλητή.

ζ) Στις ενδόθερμες αντιδράσεις η ενθαλπία των προϊόντων είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων.

3.18. Να εκτιμήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.

α) Για τις πρότυπες ενθαλπίες ΔH_1^o και ΔH_2^o:

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, ΔH_1^o

$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, ΔH_2^o

ισχύει: $\Delta H_1^o < \Delta H_2^o$.

β) 2 mol H_2O θερμοκρασίας 25°C, έχουν μεγαλύτερη ενθαλπία απ' ότι ένα μίγμα που αποτελείται από 2 mol H_2 και 1 mol O_2 θερμοκρασίας 25 °C στην ίδια πίεση.

3.19. Να αντιστοιχήσετε τις χημικές εξισώσεις της στήλης (Ι) με τις πρότυπες ενθαλπίες τους στη στήλης (ΙΙ).

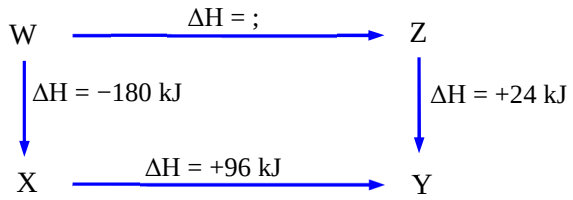
	(Ι)		(ΙΙ)
Α.	$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$	α.	–242 kJ
Β.	$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$	β.	–572 kJ
Γ.	$H_2O(\ell) \rightarrow H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$	γ.	+286 kJ
Δ.	$2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$	δ.	+242 kJ
		ε.	–286 kJ
		ζ.	+484 kJ

3.20. Ποιος νόμος ή αρχή σχετίζεται με την παρακάτω ισοδυναμία; Να διατυπώσετε το νόμο αυτό.

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H = -94$ kJ $\Leftrightarrow$

$CO_2(g) \rightarrow C(s) + O_2(g)$, $\Delta H = +94$ kJ

3.21. Η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) για την αντίδραση W → Z δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα, καθώς η αντίδραση είναι πολύ αργή. Πως μπορεί να προσδιοριστεί η ΔH της αντίδρασης με βάση το θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί;



3.22. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H_1 = -300$ kJ

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$, $\Delta H_2 = -200$ kJ

Να κατασκευαστεί ο θερμοχημικός κύκλος ώστε να προκύψει η ενθαλπία της αντίδρασης:

$2S(s) + 3O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$, $\Delta H = ;$

3.23. Δίνονται οι θερμοχημικές αντιδράσεις:

$C(γραφίτης) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = -393{,}5$ kJ

$C(γραφίτης) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO(g)$, $\Delta H^o = -110{,}5$ kJ

Ποια είναι η ενθαλπία (ΔH^o) της παρακάτω αντίδρασης:

$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

3.24. Σε περίπτωση κινδύνου τα σκαθάρια-βομβαρδιστές εκτοξεύουν στους εχθρούς τους ένα καυτό, τοξικό μίγμα χημικών που περιέχει κινόνη, $C_6H_4O_2$ και σχηματίζεται με την αντίδραση της υδροκινόνης, $C_6H_4(OH)_2$, με H_2O_2. Η αντίδραση καταλύεται από το ένζυμο καταλάση και η συνολική εξίσωση είναι η εξής:

$C_6H_4(OH)_2(aq) + H_2O_2(aq) \rightarrow C_6H_4O_2(aq) + 2H_2O(\ell)$

Με βάση τις θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν, να υπολογιστεί η ενθαλπία της παραπάνω αντίδρασης.

$C_6H_4(OH)_2(aq) \rightarrow C_6H_4O_2(aq) + H_2(g)$, $\Delta H = +177$ kJ

$H_2(g) + O_2(g) \rightarrow H_2O_2(aq)$, $\Delta H = -191$ kJ

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H = -242$ kJ

$H_2O(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H = -44$ kJ

3.25. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + 1/2O_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$, $\Delta H = -201$ kJ

$C(s) + 1/2O_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow CH_3OH(\ell)$, $\Delta H = -239$ kJ

Να υπολογιστεί η πρότυπη τιμή της ενθαλπίας για τη μετατροπή της $CH_3OH(\ell)$ σε $CH_3OH(g)$.

3.26. Η αντίδραση σχηματισμού της γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) από τα συστατικά της στοιχεία αποδίδεται από την εξίσωση:

$6C(s) + 3O_2(g) + 6H_2(g) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s)$, ΔH

Η αντίδραση αυτή δε μπορεί να πραγματοποιηθεί, οπότε η πρότυπη ενθαλπία της δεν μπορεί να υπολογιστεί άμεσα. Να προσδιορίσετε την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού της γλυκόζης, με βάση το νόμο του Hess, γνωρίζοντας τις παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -394$ kJ

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H_2 = -572$ kJ

$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(\ell)$, $\Delta H_3 = -2810$ kJ

Οι ενθαλπίες που δίνονται είναι σε πρότυπη κατάσταση.

3.27. Για τις αντιδράσεις που ακολουθούν,

$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$, ΔH_1

$C_2H_4Cl_2(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell) + Cl_2(g)$, ΔH_2

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, ΔH_3

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, ΔH_4

οι πρότυπες ενθαλπίες έχουν τιμές, $\Delta H_1 = -332$ kcal, $\Delta H_2 = -367$ kcal, $\Delta H_3 = -94$ kcal και $\Delta H_4 = -68$ kcal. Να υπολογίσετε τις πρότυπες ενθαλπίες των παρακάτω αντιδράσεων:

$2C(s) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_4(g)$, ΔH_4

$2C(s) + 2H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(g)$, ΔH_5

$C_2H_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_4Cl_2(g)$, ΔH_6

Προβλήματα

3.28. Καίγονται πλήρως 4,4 g προπανίου (C_3H_8) και ελευθερώνονται 220 kJ μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες. Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(\ell)$

3.29. α) Ποιο ποσό θερμότητας θα παραχθεί κατά την καύση 2,24 L αερίου H_2 (μετρημένα σε STP) με την απαιτούμενη ποσότητα O_2 προς $H_2O(\ell)$;

β) Ισομοριακό μίγμα H_2 και O_2 όγκου 8,96 L (σε STP) αναφλέγεται και προκύπτει $H_2O(\ell)$. Ποιο ποσό θερμότητας θα παραχθεί;

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H_2 = -572$ kJ

Τα ποσά θερμότητας αντιστοιχούν σε πρότυπες συνθήκες.

3.30. Πόσα λίτρα διαλύματος HCl 0,2 M χρειάζονται για να εξουδετερώσουν πλήρως 5 L διαλύματος KOH 0,1 M και ποιο ποσό θερμότητας θα ελευθερωθεί από την αντίδραση;

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$HCl(aq) + KOH(aq) \rightarrow KCl(aq) + H_2O(\ell)$, $\Delta H = -57$ kJ

Τα ποσά θερμότητας αντιστοιχούν σε πρότυπες συνθήκες.

3.31. Κατά το σχηματισμό 4 mol CO από τα στοιχεία του σε πρότυπες συνθήκες εκλύονται 444 kJ σε πρότυπες συνθήκες.

α) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$

β) Να υπολογιστεί η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = -394$ kJ

3.32. Η διάλυση του NH_4NO_3 στο νερό αντιστοιχεί στην ενδόθερμη μεταβολή:

$NH_4NO_3(s) \rightarrow NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$, $\Delta H^o = +25$ kJ

Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται για την κατασκευή «παγοκύστεων» καθώς η θερμότητα που απορροφάται από το NH_4NO_3 κατά τη διάλυση του στο νερό έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική ψύξη του διαλύματος. Να υπολογιστεί η θερμότητα που απορροφάται όταν διαλυθούν 16 g $NH_4NO_3(s)$ στο νερό.

3.33. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H_1 = -400$ kJ

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H_2 = -600$ kJ

$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$, $\Delta H_3 = -100$ kJ

α) Να υπολογιστεί η ενθαλπία της αντίδρασης (σε kJ):

$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$

β) Πόσα g CH_4 πρέπει να καούν σύμφωνα με την προηγούμενη αντίδραση ώστε να εκλυθούν 225 kJ;

3.34. Δίνονται οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, ΔH_1 (1)

$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$, $\Delta H_2 = -220$ kJ (2)

$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$, ΔH_3 (3)

Κατά την πλήρη καύση 6 g C(s) σύμφωνα με την εξίσωση (1) παράγεται ποσό θερμότητας ίσο με 197 kJ. Να υπολογίσετε τις ενθαλπίες των αντιδράσεων (1) και (3), ΔH_1 και ΔH_3.

3.35. Σε κλίβανο παραγωγής ασβέστη, CaO, που χρησιμοποιεί προπάνιο (C_3H_8) ως καύσιμο γίνονται οι αντιδράσεις:

$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$, $\Delta H = +180$ kJ

$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$, $\Delta H = -2200$ kJ

α) Ποιο ποσό θερμότητας απαιτείται για να προκύψουν 28 Kg CaO;

β) Ποια μάζα προπανίου πρέπει να καεί για να προκύψουν 28 kg οξειδίου του ασβεστίου, αν χρησιμοποιείται μόνο το 40% της παραγόμενης θερμότητας κατά την καύση;

3.36. Ισομοριακό αέριο μίγμα έχει όγκο 8,96 L (σε STP) και αποτελείται από τα CH_4 και C_2H_6. Το μίγμα καίγεται πλήρως και παράγεται ποσό θερμότητας (q). Το ποσό αυτό θερμότητας διοχετεύεται σε δοχείο που περιέχει το σώμα Α, οπότε διασπώνται 2 mol του σώματος Α, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A \rightarrow B + \Gamma,\ \Delta H = +245\ kJ$$

Να υπολογιστούν:

α) Οι ποσότητες (mol) των συστατικών στο αρχικό μίγμα.

β) Το ποσό θερμότητας q.

γ) Η ενθαλπία της αντίδρασης:

$$2C_2H_6(g) + 7O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 6H_2O(\ell)$$

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell),\ \Delta H = -890\ kJ$$

3.37. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$2Fe(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s),\ \Delta H = -840\ kJ$$

$$C(s) + 1/2O_2 \rightarrow CO(g),\ \Delta H = -110\ kJ$$

$$C(s) + O_2 \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -395\ kJ$$

Να υπολογιστούν:

α) Η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης:

$$Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$$

β) Το ποσό θερμότητας, σε πρότυπη κατάσταση, που ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά την αναγωγή του Fe_2O_3 που υπάρχει σε 1 kg ορυκτού αιματίτη περιεκτικότητας 80% σε Fe_2O_3. Να θεωρήσετε ότι τα υπόλοιπα συστατικά του ορυκτού είναι αδρανή.

3.38. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g),\ \Delta H_1 = -90\ kJ$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell),\ \Delta H_2 = -285\ kJ$$

α) Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης:

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(\ell)$$

β) Αέριο μίγμα που περιέχει 1,2 mol NH_3 και 0,6 mol O_2 αντιδρά προς σχηματισμό N_2 και H_2O, σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση.

3.39. Μαλακός σίδηρος ονομάζεται μίγμα σιδήρου και άνθρακα. Ποσότητα μαλακού σιδήρου μάζας 10 g αντιδρά πλήρως με O_2, οπότε όλη η ποσότητα του σιδήρου μετατρέπεται σε Fe_2O_3 και όλη η ποσότητα του C σε CO_2. Το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται συνολικά είναι ίσο με 150 kJ. Να υπολογιστεί η % w/w περιεκτικότητα του μαλακού σιδήρου σε C.

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$2Fe(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow Fe_2O_3(s),\ \Delta H = -800\ kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H = -400\ kJ$$

Οι ενθαλπίες και τα ποσά θερμότητας είναι μετρημένα στις ίδιες συνθήκες.

3.40. 11,2 L μίγματος $H_2(g)$ και $Cl_2(g)$ μετρημένα σε STP αντιδρούν σε κλειστό δοχείο προς σχηματισμό HCl(g). Μετά το τέλος της αντίδρασης παρατηρήθηκε ότι αντέδρασε όλη η ποσότητα του Cl_2, ενώ απέμειναν χωρίς να αντιδράσουν 2,24 L $H_2(g)$, μετρημένα σε STP. Όλη η ποσότητα του HCl που παράχθηκε διαβιβάζεται σε περίσσεια διαλύματος NaOH, οπότε ελευθερώνεται ποσό θερμότητας 5,6 kcal.

α) Να υπολογιστεί ο λόγος των mol των δύο αερίων στο αρχικό μίγμα.

β) Ποιο ποσό θερμότητας ελευθερώθηκε κατά την αντίδραση του μίγματος των δύο αερίων;

γ) Ποια η τιμή της πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης εξουδετέρωσης:

$$HCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + H_2O(\ell)$$

Δίνεται η θερμοχημική εξίσωση:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g),\ \Delta H = -44\ kcal$$

3.41. Μίγματα υδραζίνης (N_2H_4) και τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4) έχουν χρησιμοποιηθεί ως καύσιμα σε διαστημικούς πυραύλους, λόγω της ισχυρά εξώθερμης αντίδρασής τους, σύμφωνα με την εξίσωση (1):

$$2N_2H_4(\ell) + N_2O_4(g) \rightarrow 3N_2(g) + 4H_2O(g)\quad (1)$$

α) Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (1).

β) Ισομοριακό μίγμα N_2H_4 και N_2O_4 μάζας 12,4 g φέρεται προς αντίδραση σύμφωνα με την εξίσωση (1). Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που θα ελευθερωθεί.

γ) Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που θα ελευθερωθεί όταν καεί πλήρως 0,1 mol υδραζίνης με τη βοήθεια της κατάλληλης ποσότητας $O_2(g)$ προς $H_2O(g)$ και $N_2(g)$.

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$N_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2H_4(\ell),\ \Delta H^o = 51\ kJ$$

$$N_2(g) + 2O_2(g) \rightarrow N_2O_4(g),\ \Delta H^o = 9\ kJ$$

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g),\ \Delta H^o = -484\ kJ$$

3.42. Για ένα αλκάνιο (C_vH_{2v+2}) είναι γνωστές οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$vC(s) + (v+1)H_2(g) \rightarrow C_vH_{2v+2}(\ell),\ \Delta H_1$$

$$C_vH_{2v+2}(\ell) + (3v+1)/2O_2(g) \rightarrow vCO_2(g) + (v+1)H_2O(\ell),\ \Delta H_2$$

Οι τιμές των ενθαλπιών των παραπάνω αντιδράσεων είναι $\Delta H_1 = -600$ kJ και $\Delta H_2 = -3200$ kJ. Είναι επίσης γνωστές οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell),\ \Delta H_3 = -600\ kJ$$

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g),\ \Delta H_4 = -400\ kJ$$

Να προσδιορίσετε το μοριακό τύπο του αλκανίου. Οι ενθαλπίες των αντιδράσεων αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

3.43. Μίγμα $Cl_2(g)$ και $I_2(g)$ συνολικής ποσότητας 13,8 mol βρίσκεται σε δοχείο σε κατάλληλη θερμοκρασία. Το μίγμα αντιδρά πλήρως με κατάλληλη ποσότητα $H_2(g)$ παράγοντας μίγμα HCl(g) και HI(g) ενώ δεν παρατηρείται έκλυση ή απορρόφηση θερμότητας. Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) των δύο συστατικών του αρχικού μίγματος. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g),\ \Delta H^o = -180\ kJ$$

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g),\ \Delta H^o = 50\ kJ$$

3.44. Πρόκληση! Μία βιομηχανία θέλει να παρασκευάσει το προϊόν Γ(g) με βάση την αντίδραση (1) που ακολουθεί.

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 3Γ(g),\ ΔH = -150\ kJ \quad (1)$$

Ο αντιδραστήρας στον οποίο γίνεται η αντίδραση τροφοδοτείται συνεχώς με αντιδρώντα και παραλαμβάνεται συνεχώς το προϊόν Γ. Για να μην αυξηθεί η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση, ο υπεύθυνος χημικός μηχανικός αποφασίζει μέσα στον αντιδραστήρα να βάλει έναν άλλο μικρότερο στον οποίο παράγεται ένα άλλο χρήσιμο για τη βιομηχανία προϊόν, το σώμα Z(g), με βάση την αντίδραση (2):

$$Δ(g) + 2E(g) \rightarrow 2Z(g),\ ΔH = +250\ kJ \quad (2)$$

Αν το σώμα Γ στο μεγάλο αντιδραστήρα παράγεται με σταθερό ρυθμό 0,05 $mol \cdot min^{-1}$, με ποιο σταθερό ρυθμό (σε $mol \cdot min^{-1}$) πρέπει να παράγεται το σώμα Z(g) ώστε να απορροφάται το 80% του ποσού θερμότητας που παράγεται από την αντίδραση (1);

Τα ποσά θερμότητας και οι ενθαλπίες των αντιδράσεων αντιστοιχούν στις ίδιες συνθήκες.

Χημεία και… τέρατα: Υδρογόνο, το καύσιμο από το… μέλλον !

Από τα τέλη της δεκαετίας του 1990, πολλοί Έλληνες επιστήμονες που εργάζονται σε Πανεπιστήμια, σε αυτοκινητοβιομηχανίες αλλά και σε μεγάλες εταιρείες εμπορίας καυσίμων άρχισαν να επικεντρώνουν την προσοχή τους στο υδρογόνο ως καύσιμο.

Μελέτες για τους τρόπους παραγωγής υδρογόνου με διάφορες μεθόδους όπως με τη χρήση βιοαιθανόλης (αιθανόλη που προκύπτει από την επεξεργασία του σακχάρου που έχουν ορισμένα φυτά) ή από το βιοαέριο έχουν ήδη δρομολογηθεί για το ενεργειακό μας μέλλον.

Οι καινοτόμες αυτές προτάσεις παρουσιάστηκαν στο πρώτο Εθνικό Συνέδριο Τεχνολογιών Υδρογόνου, που πραγματοποιήθηκε στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών. Σημαντικό είναι ότι στο συνέδριο παρουσιάστηκαν και ελληνικές έρευνες οι οποίες χρηματοδοτήθηκαν από φορείς του εξωτερικού που ενδιαφέρονται να προχωρήσουν σε άμεση αξιοποίηση εφαρμογών του υδρογόνου. Μια ομάδα ειδικών παρουσίασε μελέτη για την πρόληψη κινδύνων σε περίπτωση ατυχήματος. Η μελέτη παραγγέλθηκε από το Χονγκ Κονγκ διότι οι αρχές του αποφάσισαν να δρομολογήσουν τρία λεωφορεία με κινητήρες υδρογόνου. Επειδή όμως το υδρογόνο είναι καινούργια μορφή ενέργειας, έπρεπε πρώτα να διασφαλίσουν ότι τα λεωφορεία θα είναι ακίνδυνα και σε περίπτωση ατυχήματος δε θα κινδυνέψει από το υδρογόνο η ζωή των επιβατών. Αυτή, λοιπόν, η αποτίμηση και η μελέτη πρόληψης των κινδύνων ανατέθηκε και ολοκληρώθηκε από Έλληνες ειδικούς.

Ο τομέας της αυτοκινητοβιομηχανίας θα είναι από τους πρώτους που θα υιοθετήσει το υδρογόνο ως καύσιμο

«Το σημαντικότερο ήταν ότι επιστήμονες και στελέχη εταιρειών συμφωνήσαμε πως η Ελλάδα, σε επιστημονικό επίπεδο, έχει πολύ υψηλή τεχνογνωσία πάνω στη νέα αυτή μορφή ενέργειας. Και έγινε κατανοητό πως σε μερικά χρόνια, όταν το υδρογόνο θα αρχίσει να διεκδικεί ρυθμιστικό ρόλο στην παγκόσμια οικονομία, εμείς δεν θα μείνουμε πίσω», εξηγεί η αναπληρώτρια καθηγήτρια Χημείας στο Πανεπιστήμιο Αθηνών και πρόεδρος της Ελληνικής Εταιρείας Υδρογόνου Χριστιάνα Μητσοπούλου.

Τις μελέτες που αφορούσαν στην αποθήκευση υδρογόνου εκτός από οκτώ στελέχη της ΔΕΠΑ άκουσαν και στελέχη της εταιρείας πετρελαιοειδών Motor Oil, σημειώνει η καθηγήτρια. Η εταιρεία παράγει υδρογόνο και το αποθηκεύει επειδή τής είναι χρήσιμο για την παραγωγή καθαρού καυσίμου (όταν υδρογονώνεται η βενζίνη μειώνεται η περιεκτικότητά της σε θείο). Στο συνέδριο αναλύθηκαν επίσης προτάσεις για την αποθήκευση υδρογόνου σε νανοσωλήνες άνθρακα, σε πορώδεις δομές άνθρακα κτλ.

Η Ισλανδία έδειξε τον δρόμο

Αν και η αγορά πετρελαίου δεν θα έχει ισχυρή κάμψη πριν από το 2050, η εποχή του υδρογόνου δεν θα ανατείλει όταν στραγγίζουν οι πετρελαιοπηγές αλλά πολύ νωρίτερα. Είναι γνωστή η διαμάχη δύο αντιμαχόμενων στρατοπέδων από ειδικούς ενεργειολόγους, που οι μεν τοποθετούν τα πρώτα σημάδια έλλειψης του μαύρου χρυσού σε βάθος χρόνου λίγων δεκαετιών, οι δε θεωρούν άγνωστο τον χρόνο εξάντλησης καθώς εντοπίζονται νέα κοιτάσματα και βελτιώνονται οι τεχνικές άντλησης. Ανέφεραν δε το παράδειγμα της Ισλανδίας που μέσα σε λίγα χρόνια κατάφερε να υιοθετήσει το υδρογόνο και να στηρίξει σ' αυτό μεγάλο μέρος της οικονομίας της.

(από τις εφημερίδες)

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Σε μια εξώθερμη αντίδραση:
Α) αυξάνεται η χημική ενέργεια του συστήματος και αποδίδεται θερμότητα στο περιβάλλον
Β) αυξάνεται η χημική ενέργεια του συστήματος και το σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον
Γ) μειώνεται η χημική ενέργεια του συστήματος και το σύστημα απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον
Δ) μειώνεται η χημική ενέργεια του συστήματος και αποδίδεται θερμότητα στο περιβάλλον

2. Τι από τα παρακάτω ισχύει όταν μία αντίδραση για να γίνει απορροφά θερμότητα από το περιβάλλον;
Α) Είναι εξώθερμη αντίδραση και επομένως $\Delta H > 0$
Β) Είναι εξώθερμη αντίδραση και επομένως $\Delta H < 0$
Γ) Είναι ενδόθερμη αντίδραση και επομένως $\Delta H > 0$
Δ) Είναι ενδόθερμη αντίδραση και επομένως $\Delta H < 0$

3. Συνδυάζοντας τις δύο θερμοχημικές εξισώσεις:

$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, $\Delta H = -286$ kJ

$H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$, $\Delta H = +44$ kJ,

προκύπτει η θερμοχημική εξίσωση:
Α) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H = -286$ kJ
Β) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, $\Delta H = -484$ kJ
Γ) $2H_2O(\ell) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$, $\Delta H = +572$ kJ
Δ) $2H_2O(\ell) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$, $\Delta H = -572$ kJ

4. Η παραγωγή γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, $M_r = 180$) κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης στα φυτά με την επενέργεια της ηλιακής ακτινοβολίας περιγράφεται από την εξίσωση:

$6CO_2(g) + 6H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g)$, $\Delta H = +2815$ kJ

Ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστή;
Α) Η διαδικασία είναι ενδόθερμη και το ποσό της ηλιακής ενέργειας που δεσμεύεται για την παραγωγή 1 mol γλυκόζης είναι ίσο με 2815 kJ
Β) Η διαδικασία είναι εξώθερμη και το ποσό ηλιακής ενέργειας που πρέπει να απορροφηθεί για την παραγωγή 1 mol γλυκόζης είναι ίσο με 2815 kJ
Γ) Η διαδικασία είναι ενδόθερμη και το ποσό της ηλιακής ενέργειας που ελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την παραγωγή 1 mol γλυκόζης είναι ίσο με 2815 kJ
Δ) Η διαδικασία είναι εξώθερμη και το ποσό της ηλιακής ενέργειας που ελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την παραγωγή 1 mol γλυκόζης είναι ίσο με 2815 kJ

5. Έστω η αντίδραση: $Mg(s) + HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$.
Ποσότητα Mg(s) διαλύεται πλήρως σε 100 mL διαλύματος HCl 1 M οπότε εκλύεται ποσό θερμότητας q_1. Η ίδια ποσότητα Mg(s) διαλύεται πλήρως σε 200 mL διαλύματος HCl 0,5 M και εκλύεται ποσό θερμότητας q_2. Για τα ποσά θερμότητας q_1 και q_2 μετρημένα στις ίδιες συνθήκες, θα ισχύει:
Α) $q_1 = q_2$ Β) $q_1 < q_2$ Γ) $q_1 > q_2$

---

6. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις καύσης του C(s) και του CO(g):

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = \alpha$ kJ και $CO(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = \beta$ kJ

α) Να εξηγήσετε αν οι αριθμοί α, β είναι θετικοί ή αρνητικοί.
β) Με βάση τα παραπάνω δεδομένα να αντιστοιχήσετε τις χημικές εξισώσεις της στήλης Ι με τις πρότυπες ενθαλπίες της στήλης ΙΙ.

	(I)		(II)
Α.	$2CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + O_2(g)$	**1.**	$2\cdot(\alpha - \beta)$ kcal
Β.	$2CO_2(g) \rightarrow 2C(s) + 2O_2(g)$	**2.**	-2α kcal
Γ.	$2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$	**3.**	$(\beta - \alpha)$ kcal
Δ.	$CO(g) \rightarrow C(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$	**4.**	-2β kcal

7. Να αναφερθούν οι νόμοι της θερμοχημείας (ονομαστικά). Ποιος από τους δύο νόμους γενικεύεται με το αξίωμα της αρχικής και τελικής κατάστασης;

.....

.....

.....

.....

8. Να χαρακτηρίστε τις φράσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Σε περίπτωση λανθασμένης πρότασης να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

α) Σύμφωνα με το νόμο του Hess *«το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας, το οποίο εκλύεται ή απορροφάται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας χημικής ένωσης στα συστατικά της στοιχεία»*.

β) Κατά το σχηματισμό 1 mol $H_2O(g)$ από $H_2(g)$ και $O_2(g)$ παράγεται ποσό θερμότητας q_1. Κατά το σχηματισμό 1 mol $H_2O(s)$ από $H_2(g)$ και $O_2(g)$ παράγεται ποσό θερμότητας q_2, μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Για τα ποσά αυτά q_1 και q_2 θα ισχύει: $q_2 > q_1$.

……

……

……

9. Το στοιχείο θείο (S) απαντάται σε δύο κρυσταλλικές μορφές, το ρομβικό θείο και το μονοκλινές θείο, που αλληλομετατρέπονται στους 96ºC. Και οι δύο μορφές καίγονται προς διοξείδιο του θείου, $SO_2(g)$, σύμφωνα με τις θερμοχημικές εξισώσεις:

$S(\text{ρομβικό}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H^o = -296{,}7$ kJ

$S(\text{μονοκλινές}) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $\Delta H^o = -297$ kJ

α) Να υπολογίσετε την ΔH^o της μετατροπής: S(ρομβικό) $\rightarrow$ S(μονοκλινές).

β) Να δείξετε τα αποτελέσματα σε ένα διάγραμμα ενθαλπιών (θερμοχημικό κύκλο) και να εξηγήσετε ποια από τις δύο μορφές του κρυσταλλικού θείου είναι η πιο σταθερή.

……

……

……

……

10. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις (1) και (2):

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, $\Delta H_1 = -92$ kJ (1) και $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell)$, $\Delta H_2 = -570$ kJ (2)

α) Να σημειώσετε το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά το σχηματισμό 1 mol $NH_3(g)$ από $N_2(g)$ και $H_2(g)$ καθώς και το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την πλήρη καύση 1 mol H_2 προς $H_2O(\ell)$.

β) Να υπολογίσετε την ΔH_3 της αντίδρασης (3):

$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(\ell)$ (3).

γ) Αέριο μίγμα που περιέχει 1,5 mol NH_3 και 0,6 mol O_2 αντιδρά πλήρως προς σχηματισμό N_2 και H_2O σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (3). Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση.

Οι ενθαλπίες των αντιδράσεων και το ποσό θερμότητας αναφέρονται στις ίδιες συνθήκες.

……

……

……

……

……

……

……

4 ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (1) – ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η χημική κινητική

Είδαμε στις προηγούμενες παραγράφους τις ενεργειακές μεταβολές οι οποίες συνοδεύουν μία χημική αντίδραση με τη μορφή θερμότητας. Στη συνέχεια θα μας απασχολήσει μια χημική αντίδραση σε σχέση με έναν άλλο βασικό παράγοντα, το χρόνο.

Η καύση του προπανίου, C_3H_8, είναι μια ταχύτατη αντίδραση. Αντίθετα, το σκούριασμα του σιδήρου στην ατμόσφαιρα (μετατροπή του Fe σε Fe_2O_3) είναι μια αργή αντίδραση και τις περισσότερες περιπτώσεις θέλουμε να την κάνουμε ακόμη πιο αργή! Υπάρχουν επίσης και πολύ πιο αργές αντιδράσεις, τόσο πολύ αργές που πρακτικά «δε γίνονται». Με τα φαινόμενα αυτά ασχολείται ένας ειδικός κλάδος της φυσικοχημείας, η χημική κινητική. Πιο συγκεκριμένα η χημική κινητική μελετά:

α) Το πόσο γρήγορα ή πόσο αργά γίνεται μία αντίδραση, το ρυθμό δηλαδή με τον οποίο τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται στα προϊόντα (ταχύτητα αντίδρασης).
β) Τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης.
γ) Τα τυχόν ενδιάμεσα στάδια ή στοιχειώδεις αντιδράσεις που ακολουθεί μία αντίδραση για να οδηγηθεί από τα αντιδρώντα στα προϊόντα (μηχανισμός της αντίδρασης).

Σε ένα μίγμα αερίων H_2 και I_2 σε συνηθισμένη θερμοκρασία παράγονται 10^{10} συγκρούσεις το δευτερόλεπτο. Αν όλες αυτές οι συγκρούσεις οδηγούσαν στο σχηματισμό του προϊόντος (HI), τότε η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν σε λιγότερο από 1s. Στην πραγματικότητα όμως η αντίδραση σε θερμοκρασία δωματίου (25ºC) η αντίδραση είναι πολύ αργή καθώς μόνο μία σε κάθε 10^{13} συγκρούσεις οδηγεί στο προϊόν.

2. Θεωρία των συγκρούσεων

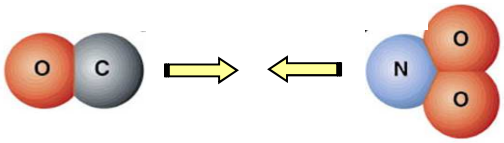
Ας ξεκινήσουμε από τα «αυτονόητα». Για να αντιδράσουν δύο μόρια πρέπει να συγκρουστούν μεταξύ τους, ώστε να «σπάσουν» οι παλιοί δεσμοί στα αντιδρώντα και να δημιουργηθούν οι νέοι δεσμοί που αντιστοιχούν στα προϊόντα. Αυτό είναι η κεντρική ιδέα της θεωρίας των συγκρούσεων, που διατυπώθηκε το 1888 από το Σουηδό χημικό Svante Arrhenius. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων:

Για να είναι μία σύγκρουση μεταξύ των αντιδρώντων μορίων **αποτελεσματική** (να οδηγήσει, δηλαδή, σε αντίδραση) θα πρέπει τα αντιδρώντα μόρια να έχουν την κατάλληλη ενέργεια (κινητική) και το σωστό προσανατολισμό.

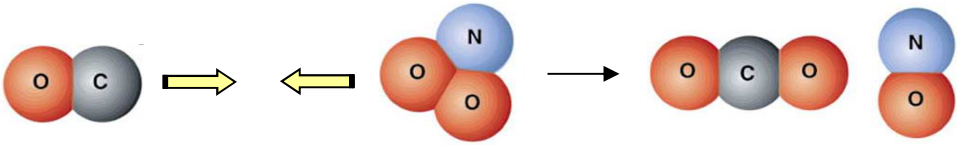
Τι σημαίνει κατάλληλος προσανατολισμός σε μία σύγκρουση; Έστω π.χ. η αντίδραση:

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g),$$

η οποία απαιτεί τη σύγκρουση μορίων CO με μόρια NO_2. Αν η σύγκρουση γίνει με τον τρόπο που ακολουθεί,



δεν μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς δεν διευκολύνεται η σύνδεση του ατόμου C με ένα επιπλέον άτομο O του NO_2. Αντίθετα, η σύγκρουση,

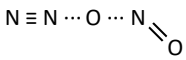


μπορεί να είναι αποτελεσματική, καθώς το άτομο C του CO συγκρούεται με ένα άτομο O του NO_2.

Τι σημαίνει κατάλληλη ενέργεια; Σημαίνει ότι τα αντιδρώντα μόρια θα πρέπει να υπερπηδήσουν ένα «φράγμα» κινητικής ενέργειας, ώστε η σύγκρουση να οδηγήσει σε αντίδραση.

Η ελάχιστη τιμή της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων που απαιτείται για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική ονομάζεται **ενέργεια ενεργοποίησης** (E_a) και εμφανίζεται ανεξάρτητα αν η αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Για την εξώθερμη αντίδραση, $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$, ισχύει: $E_a = 209$ kJ.
Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι της μορφής:

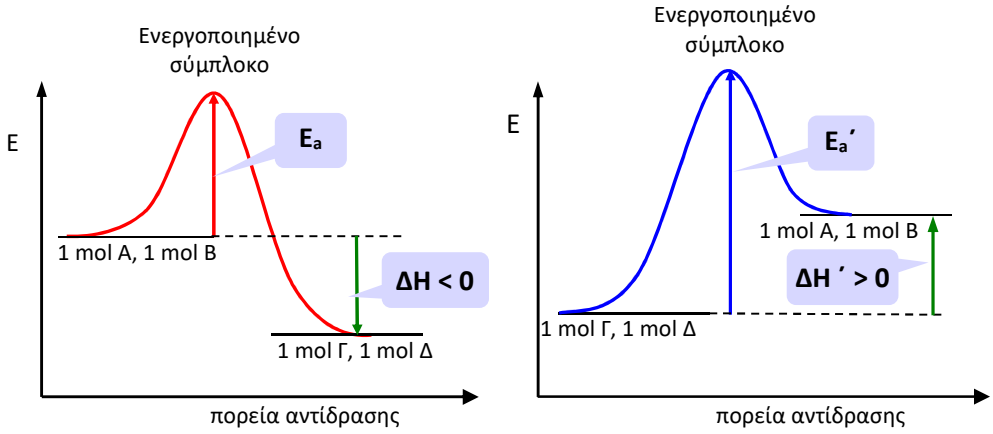


Παρατηρούμε ότι ο δεσμός N−O στο N_2O έχει εξασθενίσει, ενώ έχει αρχίσει να σχηματίζεται ο δεσμός O−N στο NO_2.

3. Θεωρία της μεταβατικής κατάστασης

Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, τα αντιδρώντα κατά τη σύγκρουση απορροφούν την ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σχηματίζουν ένα ασταθές σωματίδιο υψηλής ενέργειας, το ενεργοποιημένο σύμπλοκο που διασπάται ταχύτατα σχηματίζοντας είτε τα προϊόντα είτε τα αρχικά σώματα (αντιδρώντα). Τα ενεργειακά διαγράμματα για μία εξώθερμη αντίδραση, της μορφής: $A + B \rightarrow Γ + Δ$, καθώς και για την αντίστροφή της, $Γ + Δ \rightarrow A + B$ (προφανώς ενδόθερμη) αποδίδονται στα διαγράμματα που ακολουθούν:

Η πορεία της αντίδρασης αναφέρεται στη «διαδρομή» ελάχιστης ενέργειας από τα προϊόντα στα αντιδρώντα. Δεν αναφέρεται στη διέλευση του χρόνου αλλά στη δημιουργία και τη διάσπαση δεσμών. Για το λόγο αυτό πιο σωστά ονομάζεται και συντεταγμένη της αντίδρασης. Π.χ. κατά την αντίδραση, X−Y + Z → X + Y−Z, το άτομο Y πλησιάζει το Z και απομακρύνεται από το X και η πορεία της αντίδρασης αντιστοιχεί στη θέση του Y στον άξονα X− − −Z.



Η ενέργεια ενεργοποίησης στις συνηθισμένες αντιδράσεις είναι μέγεθος θετικό. Σύμφωνα με νεότερες έρευνες βρέθηκαν και αρνητικές τιμές E_a σε πολλές περιπτώσεις αντιδράσεων με ρίζες.

Για την αντίστροφη αντίδρασης, $Γ + Δ \rightarrow A + B$, η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a') δίνεται από τη σχέση: $E_a' = E_a + ΔH'$, ενώ για την ενθαλπία ισχύει: $ΔH' = -ΔH$.

Η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης είναι το «κινητικό εμπόδιο» για να περάσουμε από τα αντιδρώντα στα προϊόντα. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης τόσο μικρότερη η ταχύτητα της αντίδρασης.

4. Ορισμός της ταχύτητας αντίδρασης

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι ο ρυθμός μετατροπής των αντιδρώντων σε προϊόντα. Προφανώς, οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων μειώνονται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι συγκεντρώσεις των προϊόντων αυξάνονται. Έστω π.χ. η αντίδραση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$$

Ο ρυθμός κατανάλωσης του N_2, του H_2 καθώς και η ταχύτητα παραγωγής της NH_3 δίνεται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις,

$$\upsilon_{N_2} = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t}, \quad \upsilon_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}, \quad \upsilon_{NH_3} = \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

όπου $[N_2]$ η συγκέντρωση του N_2 και $\Delta[N_2]$ η μεταβολή της συγκέντρωσης του N_2 σε ένα χρονικό διάστημα Δt (αντίστοιχα και για τα άλλα σώματα της αντίδρασης). Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι αρνητικές και σε αυτές εισάγεται το πρόσημο (–) ώστε τα αντίστοιχα μεγέθη να είναι **θετικά**. Καθώς τα x mol N_2 αντιδρούν με 3x mol H_2 παράγοντας 2x mol NH_3, θα ισχύουν: $\upsilon_{H_2} = 3\cdot\upsilon_{N_2}$ και $\upsilon_{NH_3} = 2\cdot\upsilon_{N_2}$. Με άλλα λόγια, ο ρυθμός μείωσης της $[H_2]$ είναι 3πλάσιος από το ρυθμό μείωσης της $[N_2]$, ενώ ο ρυθμός αύξησης της $[NH_3]$ είναι 2πλάσιος από το ρυθμό μείωσης της $[N_2]$.

Στην διπλανή αντίδραση η $\Delta[N_2] = [N_2]_{\tau\varepsilon\lambda} - [N_2]_{\alpha\rho\chi}$ είναι αρνητική, καθώς η συγκέντρωση του N_2 μειώνεται συνεχώς. Αντίθετα, στα προϊόντα η μεταβολή της συγκέντρωσης είναι θετική, καθώς η συγκέντρωσή τους αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Ο όρος ταχύτητα για μία αντίδραση στα ελληνικά είναι μάλλον ατυχής. Στα αγγλικά, ο όρος για την ταχύτητα αντίδρασης είναι reaction rate (*r*), δηλαδή ρυθμός κατανάλωσης ενός αντιδρώντος ή ρυθμός παραγωγής ενός προϊόντος. Ο όρος ταχύτητα, velocity (*υ*) χρησιμοποιείται για την ταχύτητα ενός κινητού.

Για την προηγούμενη αντίδραση, η **μέση ταχύτητα** σε κάποιο θεωρούμενο χρονικό διάστημα Δt ορίζεται ως εξής:

$$\upsilon = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Γενικότερα η μέση ταχύτητα της αντίδρασης $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$ (α, β, γ, δ: συντελεστές), για κάποιο χρονικό διάστημα Δt εκφράζεται ως εξής:

$$\upsilon = -\frac{1}{\alpha}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{\beta}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{\gamma}\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{\delta}\frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$$

Ο διπλανός ορισμός της ταχύτητας μιας αντίδρασης δεν εκφράζεται με βάση τα στερεά αντιδρώντα, καθώς σε αυτά δε μπορεί να αποδοθεί συγκέντρωση (δεν είναι σε ομογενή διαμερισμό στο δοχείο της αντίδρασης) και η συγκέντρωσή τους θεωρείται σταθερή και ίση με 1 M.

Προϋπόθεση για τη χρήση του ορισμού της ταχύτητας είναι να παραμένει σταθερός ο όγκος V του συστήματος σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.

Μονάδες ταχύτητας αντίδρασης. Από τον παραπάνω ορισμό της ταχύτητας αντίδρασης, προκύπτει η μονάδα $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$ ή $1\ M\cdot s^{-1}$. Για τις πιο αργές αντιδράσεις χρησιμοποιείται και η μονάδα $M\cdot min^{-1}$. Προφανώς ισχύει: $1\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1} = 60\ mol\cdot L^{-1}\cdot min^{-1}$.

Στιγμιαία ταχύτητα. Η μαθηματική έκφραση για τη στιγμιαία ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης της γενικής μορφής: $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$, για κάποια χρονική στιγμή t είναι η εξής:

$$\upsilon = -\frac{1}{\alpha}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\beta}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\gamma}\frac{d[\Gamma]}{dt} = \frac{1}{\delta}\frac{d[\Delta]}{dt}$$

όπου d[A], d[B], d[Γ] και d[Δ] απειροελάχιστες μεταβολές των αντίστοιχων συγκεντρώσεων σε μία απειροελάχιστη μεταβολή dt του χρόνου στη χρονική στιγμή t.

Εφαρμογή 1

Ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του HI(g), σύμφωνα με την αντίδραση:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g),$$

σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt είναι ίσος με 0,04 mol·L^{-1}·s^{-1}.
α) *Ποιος είναι ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του $H_2(g)$ στο ίδιο χρονικό διάστημα;*
β) *Ποια είναι η τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt;*

α) Ο ρυθμός μείωσης της [H_2] είναι: $\upsilon_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$ (1). Ο ρυθμός αύξησης της [HI] είναι:

$\upsilon_{HI} = \frac{\Delta[HI]}{\Delta t}$ (2). Καθώς $\upsilon_{HI} = 2\cdot\upsilon_{H_2}$, προκύπτει: $\upsilon_{H_2} = 0{,}02\ M\cdot s^{-1}$.

β) Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης ορίζεται ως εξής: $\upsilon_{H_2} = -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = 0{,}02\ M\cdot s^{-1}$

Εφαρμογή 2

Έστω η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$$

Να γράψετε την έκφραση του ορισμού της ταχύτητας της αντίδρασης, καθώς και τις εκφράσεις των ρυθμών μείωσης της συγκέντρωσης του HCl και του O_2 και των ρυθμών αύξησης της [H_2O] και του [Cl_2]. Να γράψετε επίσης τις σχέσεις που έχουν οι παραπάνω ρυθμοί μεταβολής των συγκεντρώσεων με την ταχύτητα της αντίδρασης.

$$\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

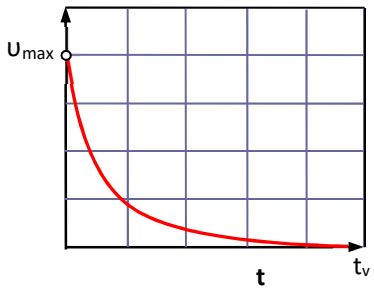
$$\upsilon_{HCl} = -\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t},\ \upsilon_{O_2} = -\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t},\ \upsilon_{H_2O} = \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t},\ \upsilon_{Cl_2} = \frac{\Delta[Cl_2]}{\Delta t}$$

$$\upsilon_{HCl} = 4\upsilon,\ \upsilon_{O_2} = \upsilon,\ \upsilon_{H_2O} = 2\upsilon,\ \upsilon_{Cl_2} = 2\upsilon$$

Παρόλο που από μαθηματική άποψη η ταχύτητα μιας αντίδρασης θεωρητικά δεν μηδενίζεται ποτέ (τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 0), πρακτικά από κάποια χρονική στιγμή (t_v) και μετά θεωρούμε ότι έχει ουσιαστικά μηδενιστεί.

Συνήθως, η ταχύτητα μιας αντίδρασης δεν είναι σταθερή με την πάροδο του χρόνου. Έτσι, για t = 0 η ταχύτητα έχει τη μέγιστη τιμή, με την πάροδο του χρόνου όμως μειώνεται συνεχώς και τελικά τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 0 (τέλος αντίδρασης).

Έτσι, το διάγραμμα της ταχύτητας μιας αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου έχει, συνήθως, την εξής μορφή:



Σε σπάνιες περιπτώσεις (π.χ. σε περιπτώσεις που τα αντιδρώντα είναι στερεά), η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.

5. Καμπύλες αντίδρασης

Καμπύλη αντίδρασης είναι η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος σε συνάρτηση με το χρόνο κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης.

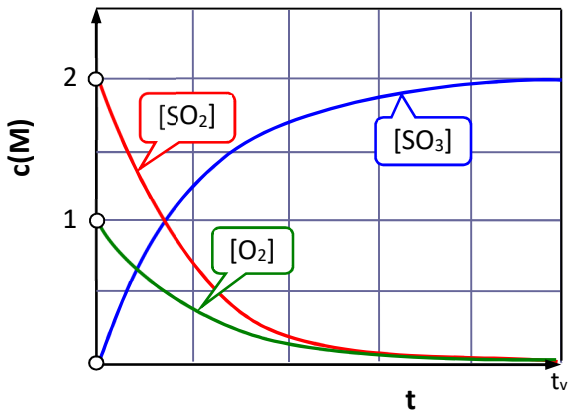
Περίπτωση 1: Τα δύο συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία

Με τον όρο στοιχειομετρική αναλογία εννοούμε ότι οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων βρίσκονται σε αναλογία mol ίδια με την αναλογία των συντελεστών με τους οποίους αντιδρούν. Για παράδειγμα, αν και τα δύο αντιδρώντα έχουν συντελεστή 1, στοιχειομετρική αναλογία σημαίνει ίσες αρχικές ποσότητες, σε mol. Μάλιστα, όταν τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται αρχικά σε στοιχειομετρική αναλογία, στο τέλος της αντίδρασης οι ποσότητες και των δύο θα είναι ίσες με το 0.

Σε δοχείο όγκου V = 2 L στους θ°C εξελίσσεται από t = 0 μέχρι t = t_v, η αντίδραση: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$. Οι αρχικές ποσότητες των $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ είναι, έστω, 4 mol και 2 mol, αντίστοιχα. Δηλαδή, οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί στον οποίο σημειώνονται με (–) οι μεταβολές στις ποσότητες των αντιδρώντων που αντιδρούν και με (+) οι μεταβολές στις ποσότητες των προϊόντων που παράγονται:

mol	$2SO_2(g)$	+ $O_2(g)$	→ $2SO_3(g)$
Αρχικά (t = 0)	4	2	—
Μεταβολές	–4	–2	+4
Τελικά (t_v)	—	—	+4

Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων δεν ελαττώνονται αναλογικά με την πάροδο του χρόνου. Αρχικά, οι ποσότητες των δύο αντιδρώντων μειώνονται γρήγορα, αλλά στη συνέχεια μειώνονται με μικρότερο ρυθμό, μέχρι που τελικά μηδενίζονται με την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Επίσης, το προϊόν αρχικά σχηματίζεται με γρήγορο ρυθμό, στη συνέχεια όμως ο ρυθμός σχηματισμού του μειώνεται σταδιακά μέχρι που η ποσότητά του σταθεροποιείται στο τέλος της αντίδρασης. Οι παρατηρήσεις αυτές εμφανίζονται στις καμπύλες αντίδρασης που ακολουθούν:



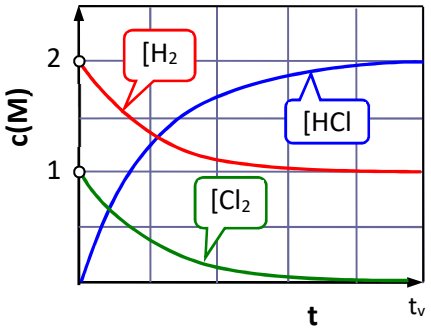
Περίπτωση 2: Το ένα από τα δύο αντιδρώντα είναι σε έλλειμμα

Θεωρούμε ότι σε δοχείο όγκου V = 2 L στους θ°C εξελίσσεται από t = 0 μέχρι t = t_v η αντίδραση: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$. Οι αρχικές ποσότητες των $H_2(g)$ και $Cl_2(g)$ είναι, έστω, 4 mol και 2 mol, αντίστοιχα. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί στον οποίο με (–) σημειώνονται πάλι οι μεταβολές στις ποσότητες των αντιδρώντων που αντιδρούν και με (+) οι μεταβολές στις ποσότητες των προϊόντων που παράγονται):

mol	$H_2(g)$ +	$Cl_2(g)$ →	$2HCl(g)$
Αρχικά (t = 0)	4	2	—
Αντιδρούν	–2	–2	
Παράγονται	—	—	4
Τελικά (t_v)	2	—	4

Παρατηρούμε ότι η $[H_2]$ μεταβάλλεται από την αρχική τιμή (για t = 0) 4:2 = 2 M, στην τελική τιμή 2:2 = 1 M. Αντίστοιχα, η $[Cl_2]$ μεταβάλλεται από την αρχική τιμή 1 M, στην τελική τιμή 0. Τέλος, η συγκέντρωση του HCl μεταβάλλεται από την αρχική τιμή 0, στην τελική τιμή 2 M.

Τα αποτελέσματα αυτά εμφανίζονται στις καμπύλες αντίδρασης που ακολουθούν.



Το $H_2(g)$ είναι σε περίσσεια. Αν και στο τέλος της αντίδρασης υπάρχει ακόμη H_2 δε μπορεί να αντιδράσει, καθώς δεν υπάρχει άλλο Cl_2!

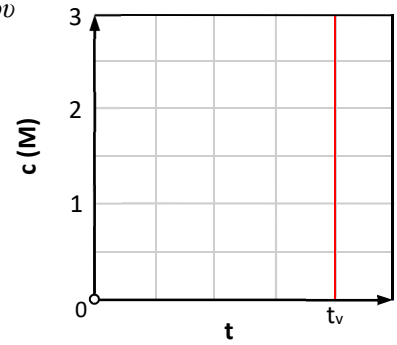
Θεωρία των συγκρούσεων. Για t = 0 έχουμε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και η πιθανότητα των συγκρούσεων είναι σχετικά μεγάλη. Με την πάροδο του χρόνου και καθώς οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ελαττώνεται, η πιθανότητα των συγκρούσεων όλο και μικραίνει.

Αναφέραμε ήδη ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης παρουσιάζει τη μεγαλύτερή της τιμή για t = 0 ενώ στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά μέχρι να μηδενιστεί. Το γεγονός αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και με βάση τις καμπύλες αντίδρασης. Στην αρχή οι μεταβολές είναι απότομες, ενώ σταδιακά τείνουν σε μία ορισμένη τιμή που αντιστοιχεί στη συγκέντρωση στο τέλος της αντίδρασης.

Εφαρμογή 3

Να συμπληρώσετε τον πίνακα που ακολουθεί και στη συνέχεια στο ίδιο γράφημα να κατασκευάσετε τις καμπύλες της αντίδρασης για όλα τα αντιδρώντα και προϊόντα. Ο όγκος του δοχείου της αντίδρασης είναι V = 2 L.

mol	*$N_2(g)$* +	*$3H_2(g)$* →	*$2NH_3(g)$*
Αρχικά (t = 0)	*4*	*6*	—
Μεταβολές			
Τελικά (t_v)			

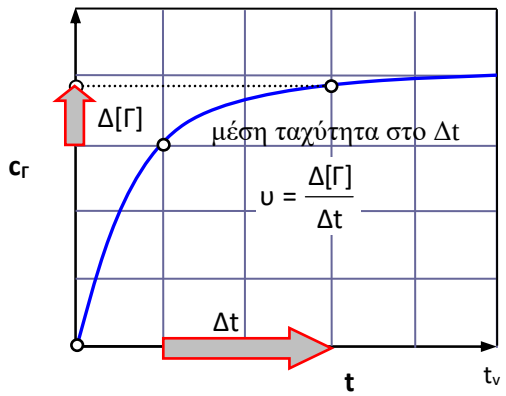


6. Γραφικός υπολογισμός της μέσης και της στιγμιαίας ταχύτητας

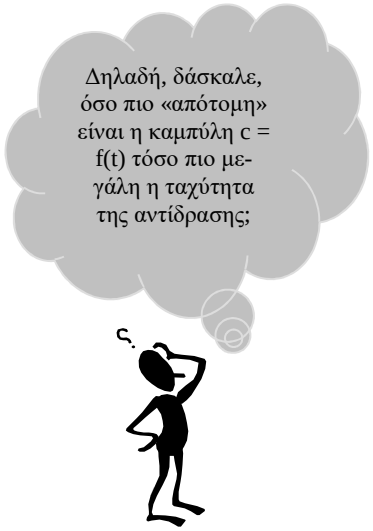
Με βάση την καμπύλη αντίδρασης, μπορούμε να υπολογίσουμε γραφικά τη μέση ταχύτητα σε κάποιο χρονικό διάστημα Δt καθώς και τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης κάποια χρονική στιγμή t. Έστω π.χ. η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

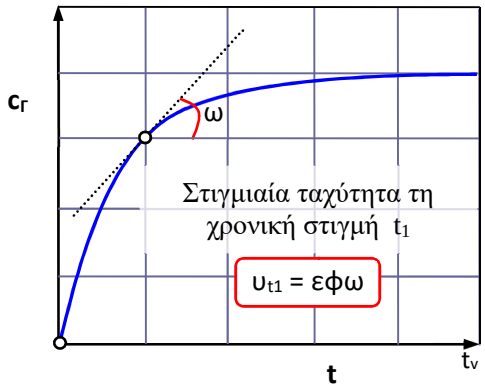
$$A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$$

Η καμπύλη της αντίδρασης για το προϊόν Γ φαίνεται στο γράφημα που ακολουθεί. Στο ίδιο γράφημα εμφανίζεται και ο υπολογισμός της μέσης ταχύτητας, γραφικά:



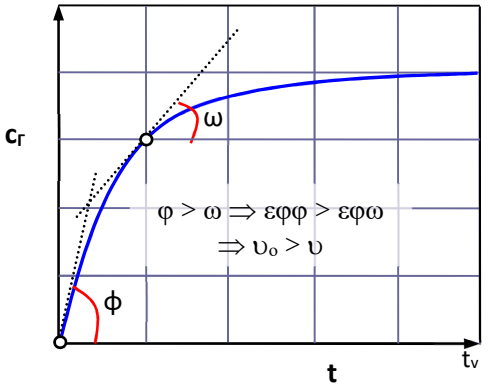
Η στιγμιαία ταχύτητα την οποιαδήποτε χρονική στιγμή t_1 προκύπτει με βάση τη μαθηματική «τεχνική» που προκύπτει από το εξής γράφημα:





Δηλαδή, η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1 προκύπτει από την εφαπτομένη της γωνίας που σχηματίζεται από την εφαπτομένη της καμπύλης για $t = t_1$ και την παράλληλη στον άξονα των t: **υ = εφω**.

Η ταχύτητα δεν είναι σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Γενικά, η ταχύτητα μειώνεται με το χρόνο, όπως φαίνεται και από τη μεταβολή στην κλίση της εφαπτομένης στο σχήμα που ακολουθεί.

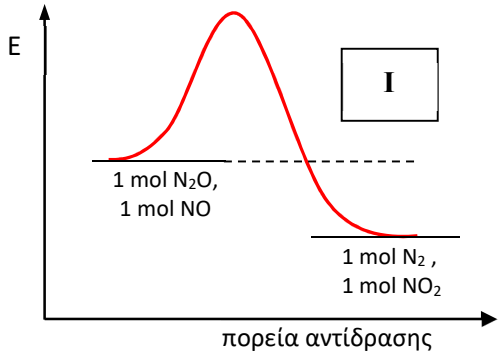


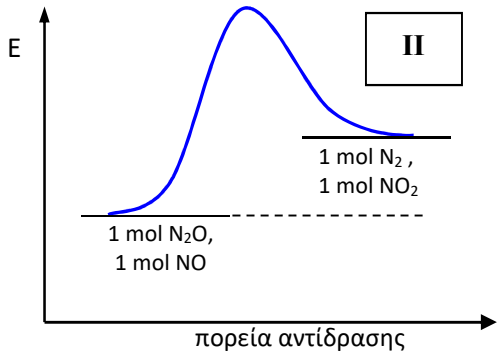
Βλέπε Μαθηματικά Γ’ Λυκείου: Παράγωγος συνάρτησης!

Η μέγιστη ταχύτητα είναι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης. Στη συνέχεια, μειώνεται σταδιακά, μέχρις ότου, στο τέλος της αντίδρασης, να μηδενιστεί.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Η ενθαλπία της αντίδρασης, $N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$**, είναι** $\Delta H = -139$ kJ**, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι** $E_a = 209$ kJ**.**
α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Ποιο από τα διαγράμματα I ή II που ακολουθούν περιγράφει τη (δυναμική) ενέργεια του συστήματος ως συνάρτηση της πορείας της αντίδρασης;





γ) Να υπολογίσετε την ενέργεια ενεργοποίηση (E_a**) της αντίδρασης:**

$N_2(g) + NO_2(g) \rightarrow N_2O(g) + NO(g)$

δ) Με κατάλληλη διαδικασία μεταβάλλουμε την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης:

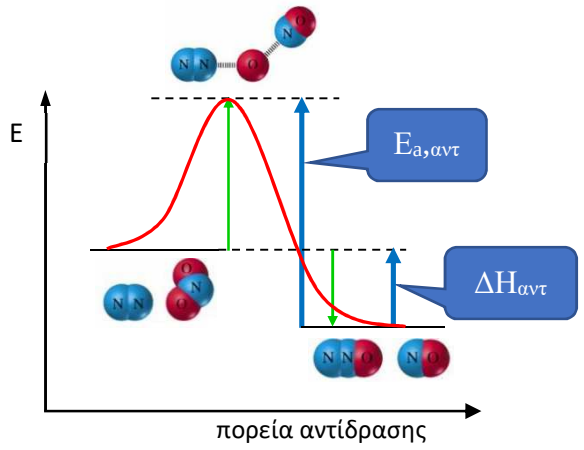
$N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$,

στην τιμή $E_a' = 150$ kJ**. Να εξηγήσετε αν η ταχύτητα της αντίδρασης θα μεταβληθεί και πως.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Η αντίδραση είναι εξώθερμη, γιατί $\Delta H < 0$.

β) Το διάγραμμα Ι, γιατί σε αυτό η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων και επομένως ΔΗ < 0. Το διάγραμμα ΙΙ αντιστοιχεί σε ενδόθερμη αντίδραση (ΔΗ > 0).

γ) Όπως φαίνεται από το διάγραμμα που ακολουθεί, η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης θα είναι: $E_{a,\alpha\nu\tau}$ = 209 + 139 = 348 kJ.



δ) Εφόσον η ενέργεια ενεργοποίησης μειώθηκε, μειώθηκε επίσης το ενεργειακό φράγμα από τα αντιδρώντα στα προϊόντα και άρα η ταχύτητα της αντίδρασης θα αυξηθεί.

2. Η αντίδραση: 2Α(g) + 3Β(g) → Γ(g) + 4Δ(g)**, λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία. Αν οι αρχικές ποσότητες των αερίων Α και Β είναι ισομοριακές, ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές και ποιες είναι λανθασμένες; Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.**

α) Η συγκέντρωση του Β αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
β) Η συγκέντρωση ταυ Γ αυξάνεται σε όλη τη διάρκεια της αντίδρασης.
γ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Α μηδενίζεται.
δ) Στο τέλος της αντίδρασης η συγκέντρωση του Β μηδενίζεται.
ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση παραμένει σταθερή.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Το Β είναι αντιδρών και επομένως η συγκέντρωσή του με την πάροδο του χρόνου μειώνεται συνεχώς.

β) Σωστή. Το Γ είναι προϊόν και επομένως η συγκέντρωσή του αυξάνεται συνεχώς μέχρι να σταθεροποιηθεί στο τέλος της αντίδρασης.

γ) Λανθασμένη. Το αντιδρών Α είναι σε περίσσεια και στο τέλος της αντίδρασης παραμένει κάποια ποσότητά του χωρίς να αντιδράσει. Έτσι, αν n mol οι (ισομοριακές) ποσότητες των Α και Β θα έχουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	2Α(g)	+ 3Β(g)	→ Γ(g)	+ 4Δ(g)
Αρχικά (t = 0)	n	n	—	—
Μεταβολές	−2n/3	–n	n/3	4n/3
Τελικά (t_ν)	n/3	—	n/3	4n/3

δ) Σωστή, όπως φαίνεται και από τον προηγούμενο πίνακα.

ε) Για το σύστημα των αερίων, ισχύει: $P \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$, όπου $n_{ολ}$ ο συνολικός αριθμός mol των αερίων. Εφόσον, τα μεγέθη V, R και T διατηρούνται σταθερά, η πίεση θα μεταβληθεί όπως μεταβάλλεται το $n_{ολ}$. Παρατηρούμε ότι το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των (αερίων) προϊόντων. Δηλαδή, όταν αντιδράσουν 2 mol A με 3 mol B (συνολικά 5 mol), παράγονται 1 mol Γ και 4 mol Δ (συνολικά 5 mol). Αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ο συνολικός αριθμός mol δεν μεταβάλλεται και επομένως δεν μεταβάλλεται και η πίεση στο δοχείο.

3. Για την αντίδραση, $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$**, σε κάποιο χρονικό διάστημα** Δt **η** NH_3 **καταναλώθηκε με ρυθμό (ταχύτητα)** $0{,}5\ M \cdot s^{-1}$**. Να υπολογιστούν:**
α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα Δt**.**
β) Ο ρυθμός (ταχύτητα) σχηματισμού του H_2O **στο χρονικό διάστημα** Δt**.**

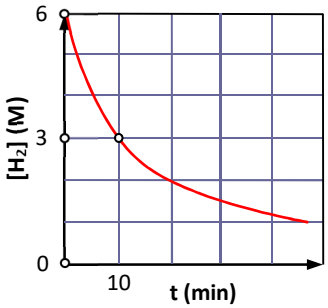
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Η ταχύτητα της αντίδρασης και ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης της NH_3 δίνονται, αντίστοιχα, από τις σχέσεις:

$$\upsilon_{NH_3} = -\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}\ ,\ \upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

$$\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = \frac{1}{4}\cdot\upsilon_{NH_3} = 0{,}125\ M\cdot s^{-1}$$

β) $$\upsilon = \frac{1}{6}\frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t},\ \upsilon = \frac{1}{6}\upsilon_{H_2O},\ \upsilon_{H_2O} = 6\cdot\upsilon = 0{,}75\ M\cdot s^{-1}$$

4. Δίνεται η αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$**, που λαμβάνει χώρα σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Η διπλανή γραφική παράσταση απεικονίζει τη συγκέντρωση του** $H_2(g)$**, σε συνάρτηση με τον χρόνο, κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.**
α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0 έως 10 min καθώς και το ρυθμό παραγωγής της $NH_3(g)$**, σε** $M\cdot min^{-1}$**.**
β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της $NH_3(g)$ **τη χρονική στιγμή t = 10 min.**
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]



ΛΥΣΗ
α) Η ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\upsilon = -\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Από τη σχέση αυτή έχουμε: $\upsilon = -\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\cdot\frac{3-6}{10-0} = 0{,}1\ M\cdot min^{-1}$

Με βάση τους συντελεστές της αντίδρασης, προκύπτει:

$$\upsilon_{NH_3} = 2\cdot\upsilon = 0{,}2\ M\cdot min^{-1}$$

β) Κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης σε συγκεντρώσεις (M), από t = 0 μέχρι t = 10 min, θεωρώντας x (M) την άγνωστη αρχική συγκέντρωση του N_2:

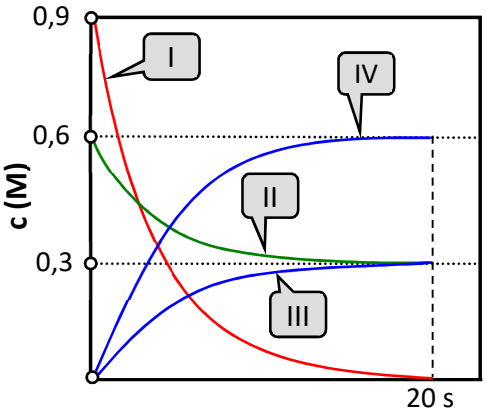
M	$N_2(g)$ +	$3H_2(g)$ →	$2NH_3(g)$
Αρχικά (t = 0)	x	6	—
Μεταβολές	–1	–3	2
t = 10 min	x – 1	3	2

Από τον πίνακα αυτό φαίνεται ότι όταν έχουν αντιδράσει 3 mol/L H_2 θα έχουν παραχθεί 2 mol/L NH_3 και επομένως τη χρονική στιγμή t = 10 min θα ισχύει: $[NH_3]$ = 2 M.

5. Οι γραφικές παραστάσεις των συγκεντρώσεων (σε M) των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση:

$$A(g) + 3B(g) \rightarrow 2\Gamma(g) + \Delta(g),$$

σε συνάρτηση με το χρόνο (σε s), φαίνονται στις παρακάτω τέσσερις καμπύλες (I, II, III και IV).



α) Ποια από τις καμπύλες αυτές αντιστοιχεί στην ουσία Α, ποια στη Β, ποια στη Γ και ποια στη Δ;

β) Να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων μετά το τέλος της αντίδρασης.

γ) Ποια είναι η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 20 s**;**

δ) Ποιες είναι οι τιμές των ρυθμών μείωσης των συγκεντρώσεων για τις ενώσεις Α και Β και ποιες οι τιμές των ρυθμών αύξησης των συγκεντρώσεων των Γ και Δ στα πρώτα 20 s**;**

ε) Ποια είναι η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 20 s**;**

ΛΥΣΗ

α) Οι καμπύλες I και II αντιστοιχούν σε αντιδρώντα, καθώς σε αυτές οι συγκεντρώσεις μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, οι καμπύλες III και IV αντιστοιχούν στα προϊόντα, καθώς οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται. Μάλιστα, η καμπύλη I παρουσιάζει τριπλάσια μεταβολή στη συγκέντρωση (από 0,9 M σε 0) σε σχέση με τη καμπύλη II (από 0,6 M σε 0,3 M), προφανώς γιατί η καμπύλη I αντιστοιχεί σε αντιδρών με 3πλάσιο συντελεστή. Έτσι, η καμπύλη I αντιστοιχεί στο σώμα Β και η καμπύλη II στο σώμα Α. Με ανάλογο τρόπο καταλαβαίνουμε ότι η καμπύλη IV αντιστοιχεί στο προϊόν Γ και επομένως η III αντιστοιχεί στο προϊόν Δ.

β) Από το διάγραμμα που δίνεται βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων για $t = t_v$, είναι: [B] = 0, [A] = 0,3 M, [Γ] = 0,6 M, [Δ] = 0,3 M.

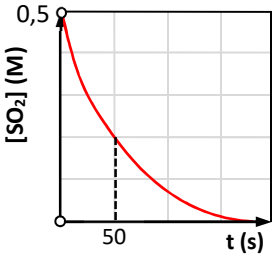
γ) $$\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{(0,3-0,6)\ M}{20\ s} = 0,015\ M\cdot s^{-1}$$

δ) $\upsilon_A = \upsilon = 0,015\ M\cdot s^{-1}$, $\upsilon_B = 3\upsilon = 0,045\ M\cdot s^{-1}$, $\upsilon_\Gamma = 2\upsilon = 0,03\ M\cdot s^{-1}$, $\upsilon_\Delta = \upsilon = 0,015\ M\cdot s^{-1}$.

ε) Η χρονική στιγμή t = 20 s αντιστοιχεί στο τέλος της αντίδρασης, οπότε υ = 0.

6. Σε δοχείο σταθερού όγκου (V) εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και από t = 0 **διεξάγεται η αντίδραση:**

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2SO_3(g)$$



Η μεταβολή της $[SO_2]$ με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα.

α) Αν τη χρονική στιγμή t = 50 s ισχύει: $[SO_2]$ = 0,2 M**, τι από τα παρακάτω ισχύει για τη $[SO_3]$ τη χρονική στιγμή** t = 100 s**;**

Α) $[SO_3]$ = 0,6 M **Β)** $[SO_3]$ = 1 M

Γ) $[SO_3]$ < 0,6 M **Δ)** $[SO_3]$ > 0,6 M

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) i. Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης το χρονικό διάστημα 0-50 s**. ii. Να συγκρίνετε την ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την ολοκλήρωσή της με την αρχική ταχύτητα υ_0 της αντίδρασης (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.**

ΛΥΣΗ

α) Επιλογή Γ.

β) Παρατηρούμε ότι τα πρώτα 50 s η μεταβολή της $[SO_2(g)]$ είναι 0,3 M και επομένως η $[SO_3(g)]$ την ίδια χρονική στιγμή θα είναι επίσης 0,3 M. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως στο χρονικό διάστημα 50-100 s η μεταβολή της $[SO_2(g)]$ θα είναι μικρότερη από 0,3 M και άρα η αύξηση της$[SO_3(g)]$ στο ίδιο διάστημα θα είναι μικρότερη από 0,3 M. Έτσι η $[SO_3(g)]$ τη χρονική στιγμή t = 100 s θα είναι μικρότερη από 0,6 M.

γ) i. $$\upsilon = -\frac{\Delta[SO_2]}{2\Delta t} = -\frac{[SO_2]_{\tau\varepsilon\lambda} - [SO_2]_{\alpha\rho\chi}}{2\Delta t} = \frac{0,3}{2\cdot 50} = 3\cdot 10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$$

ii. Καθώς, όπως είπαμε, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου και επομένως η μεγαλύτερη ταχύτητα της αντίδρασης θα αντιστοιχεί για t = 0. Έτσι θα ισχύει: $\upsilon_0 > \upsilon(0 \rightarrow t_{\nu})$.

7. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L **εισάγουμε** 0,6 mol **NO και** 0,6 mol **O_2. Θερμαίνουμε το μίγμα σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε αρχίζει η αντίδραση:**

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

Κατά διάρκεια της αντίδρασης η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή, ενώ η πίεση στο δοχείο ελαττώνεται και σταθεροποιείται μετά από χρόνο t_{ν} =2 min**.**

α) Να εξηγήσετε που οφείλεται η μεταβολή στην τιμή της πίεσης.

β) Να προσδιορίσετε τη σύσταση του μίγματος (σε mol) που υπάρχει στο δοχείο μετά τη σταθεροποίηση της πίεσης.

γ) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό μείωσης της συγκέντρωσης του NO, καθώς και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για όλη τη διάρκειά της.

ΛΥΣΗ

α) Με την πάροδο του χρόνου ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στο δοχείο μειώνεται, καθώς σε κάθε 3 mol αντιδρώντων (συνολικά) αντιστοιχούν 2 mol προϊόντων.

Εφ' όσον τα μεγέθη V και T διατηρούνται σταθερά, η συνεχής μείωση του συνολικού αριθμού mol θα επιφέρει τη συνεχή μείωση της πίεσης (από την καταστατική εξίσωση των αερίων, $P_{ολ}\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T$). Μετά το τέλος της αντίδρασης, παύει πια η μείωση του αριθμού των mol των αερίων και επομένως από εκεί και πέρα η ολική πίεση παραμένει σταθερή.

β) Για την παραπάνω αντίδραση καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	**2NO(g)**	**+ O_2(g)**	**→ $2NO_2$(g)**
Αρχικά (t = 0)	0,6	0,6	—
Μεταβολές	−0,6	−0,3	0,6
Τελικά (t_v)	—	0,3	0,6

γ) Ο μέσος ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του NO υπολογίζεται ως εξής:

$$\upsilon_{NO} = -\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = -\frac{[NO]_{τελ} - [NO]_{αρχ}}{2-0} = -\frac{0-0,6}{2} = 0,3\ M\cdot min^{-1}.$$

Για τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης έχουμε:

$$\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = 0,15\ M\cdot min^{-1}$$

8. Σε δοχείο όγκου V = 2 L **στους θ°C εισάγονται** 6 mol **A και** 3 mol **B, οπότε κάτω από κατάλληλες συνθήκες διεξάγεται η αντίδραση:**

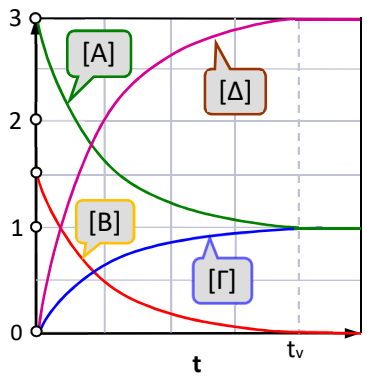
$$4A(g) + 3B(g) \rightarrow 2Γ(g) + 6Δ(g)$$

α) Να κατασκευάσετε τις καμπύλες τις αντίδρασης για τα συστατικά A, B, Γ και Δ.
β) Σε κάποια χρονική στιγμή t_1 ο ρυθμός αύξησης της [Γ] είναι ίση με 0,32 $M\cdot min^{-1}$**. Να υπολογιστούν τη χρονική στιγμή t_1: i. Η ταχύτητα της αντίδρασης. ii. Ο ρυθμός μείωσης της συγκέντρωσης του συστατικού A.**
γ) Τη χρονική στιγμή t_2 = 2 min **η ποσότητα του Γ στο δοχείο είναι ίση με** 1,8 mol**. Ποια η μέση τιμή της ταχύτητας της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0 → t_2;**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**4A(g)**	**+ 3B(g)**	**→ 2Γ(g)**	**+ 6Δ(g)**
Αρχικά (t = 0)	6	3	—	—
Μεταβολές	–4	–3	2	6
Τελικά (t_v)	2	—	2	6



β) $\upsilon = -\frac{1}{4}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{3}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[Γ]}{\Delta t} = \frac{1}{6}\frac{\Delta[Δ]}{\Delta t}$

Από τον παραπάνω ορισμό προκύπτουν:

i. $2\upsilon = \frac{\Delta[Γ]}{\Delta t} = \upsilon_Γ$. Επομένως: $\upsilon = \frac{\upsilon_Γ}{2} = 0{,}16\ M\cdot min^{-1}$.

ii. $4\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \upsilon_A = 0{,}64\ M\cdot min^{-1}$.

γ)

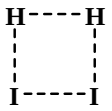
mol	**4A(g)**	**+ 3B(g)**	**→ 2Γ(g)**	**+ 6Δ(g)**
Αρχικά (t = 0)	6	3	—	—
Μεταβολές	−3,6	−2,7	1,8	5,4
Τελικά (t_2)	2,4	0,3	1,8	5,4

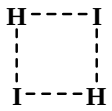
$$\upsilon = \frac{1}{2}\frac{\Delta[Γ]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{[Γ]_{τελ} - [Γ]_{αρχ}}{t_2} = \frac{1}{2}\ \frac{0{,}9-0}{2} = 0{,}225\ M\cdot min^{-1}.$$

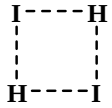
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

4.1. Το αντικείμενο μελέτης της χημικής κινητικής είναι:
Α) οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων
Β) οι παράγοντες που επηρεάζουν τις ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων
Γ) οι μηχανισμοί με τους οποίους πραγματοποιούνται οι χημικές αντιδράσεις
Δ) όλα τα παραπάνω

4.2. Ένα μόριο $H_2(g)$ και ένα μόριο $I_2(g)$ συγκρούονται με την κατάλληλη ενέργεια και το σωστό προσανατολισμό προς σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου και στη συνέχεια το σχηματισμό δύο μορίων HI(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$. Ποιο από τα παρακάτω Α, Β, Γ, ή Δ μπορεί να είναι το ενεργοποιημένο σύμπλοκο της αντίδρασης;

Α) 

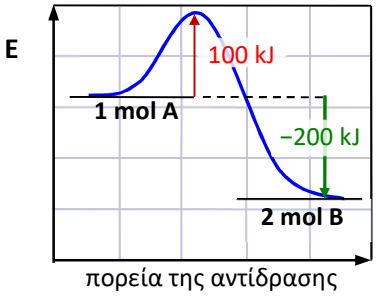
Β) 

Γ) 

Δ)

4.3. Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a):
Α) εμφανίζεται τόσο στις ενδόθερμες όσο και στις εξώθερμες αντιδράσεις
Β) εμφανίζεται μόνο στις ενδόθερμες αντιδράσεις
Γ) είναι θετική στις ενδόθερμες αντιδράσεις και αρνητική στις εξώθερμες
Δ) είναι αρνητική στις ενδόθερμες αντιδράσεις και θετική στις εξώθερμες

4.4. Για την αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση, $A(g) \rightarrow 2B(g)$, αντιστοιχεί το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί. Για την αντίδραση, $2B(g) \rightarrow A(g)$, η τιμή της ενθαλπίας της αντίδρασης (ΔΗ) και η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) είναι, αντίστοιχα:
Α) −200 και 100 kJ,
Β) 200 και 300 kJ
Γ) 200 και −300 kJ
Δ) −200 και 0 kJ

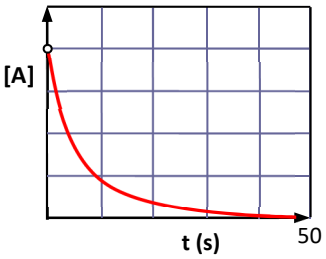


4.5. Σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, τα αντιδρώντα κατά τη σύγκρουση απορροφούν την ενέργεια ενεργοποίησης E_a και σχηματίζουν ένα ασταθές σωματίδιο υψηλής ενέργειας, που αναφέρεται ως:
Α) προσανατολισμένο σύμπλοκο
Β) ενεργοποιημένο σύμπλοκο
Γ) ενεργοποιημένο μόριο
Δ) μεταβατικό ενδιάμεσο

4.6. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη που αντιστοιχούν στην αντίδραση $A(g) \rightarrow B(g)$ μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές;
Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Β) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης, $B(g) \rightarrow A(g)$
Γ) Η ταχύτητα της αντίδρασης
Δ) Η ενθαλπία της αντίδρασης

4.7. Σε δοχείο εισάγονται ισομοριακές ποσότητες από τις αέριες ουσίες Α και Β, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:
$A(g) + 2B(g) \rightarrow Γ(g)$
Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυτής:
Α) η συγκέντρωση του Α και η συγκέντρωση του Β μειώνονται με τον ίδιο ρυθμό
Β) η συγκέντρωση του Γ αυξάνεται με σταθερό ρυθμό
Γ) η συγκέντρωση του Β ελαττώνεται με διπλάσιο ρυθμό από τη συγκέντρωση του Α
Δ) η συγκέντρωση του Α ελαττώνεται με φθίνοντα ρυθμό και τελικά μηδενίζεται

4.8. Για την αντίδραση,
$A(g) \rightarrow 2B(g) + Γ(g)$,
η μεταβολή της [A(g)] με το χρόνο παριστάνεται από το διπλανό διάγραμμα. Ποια από τις ταχύτητες που ακολουθούν είναι η μεγαλύτερη;



Α) Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης
Β) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης
Γ) Η τελική ταχύτητα της αντίδρασης
Δ) Η ταχύτητα όταν η [A] έχει υποδιπλασιαστεί

4.9. Σε δοχείο γίνεται η αντίδραση:
$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$
Ποιος είναι ο λόγος του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσης του N_2O_5 ($υ_1$) προς το ρυθμό αύξησης της της συγκέντρωσης του NO_2 ($υ_2$);
Α) 1 : 2 Β) 2 : 1 Γ) 1 : 4 Δ) 4 : 1

4.10. Για την αντίδραση, $2A(s) + B(g) \rightarrow Γ(g) + 3Δ(g)$, ποια από τις εκφράσεις που ακολουθούν δεν είναι σωστή;

Α) $υ = \frac{Δ[Δ]}{3Δt}$ Β) $υ_B = \frac{υ_Δ}{3}$ Γ) $υ = -\frac{Δ[A]}{2Δt}$ Δ) $υ_Δ = 3 \cdot υ_Γ$

4.11. Στην αντίδραση: $αA(g) + βB(g) \rightarrow 2Γ(g)$, η ταχύτητα κατανάλωσης του Α είναι τριπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β, ενώ η ταχύτητα σχηματισμού του Γ είναι διπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β. Με βάση τα δεδομένα αυτά, οι συντελεστές α και β των σωμάτων A(g) και B(g) είναι αντίστοιχα ίσοι με:
Α) 3 και 1 Β) 1 και 3 Γ) 3 και 2 Δ) 2 και 3

4.12. Σε κάποια χρονική στιγμή t κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης, $2NO_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NO_2Cl(g)$, ισχύει: $-d[Cl_2]/dt = 0{,}10\ M\cdot s^{-1}$. Την ίδια χρονική στιγμή (t), ποια θα είναι η τιμή της παράστασης: $d[NO_2Cl]/dt$;

Α) $0{,}20\ M\cdot s^{-1}$ Β) $-0{,}20$ □ $\cdot s^{-1}$

Γ) $0{,}10\ M\cdot s$ Δ) 0,050 M/s

4.13. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να εξηγήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Σε μία αντίδραση ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης ενός προϊόντος αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

β) Οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων σε όλη τη διάρκειά τους παραμένουν σταθερές.

γ) Για τον υπολογισμό της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης, $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow \gamma \Gamma(g)$, πρέπει να γνωρίζουμε τη μεταβολή της συγκέντρωσης ενός συστατικού, αντιδρώντος ή προϊόντος, σε ένα θεωρούμενο χρονικό διάστημα, καθώς και το συντελεστή του συστατικού αυτού.

4.14. Για την αντίδραση, $2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$, έχουμε τα εξής δεδομένα: $\Delta H = 115$ kJ και $E_a = 264$ kJ.

α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να κατασκευάσετε το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης σαν συνάρτηση της πορείας της αντίδρασης σημειώνοντας την ενθαλπία της αντίδρασης και την ενέργεια ενεργοποίησης.

γ) Ποια η τιμή της ενθαλπίας και ποια η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης για την αντίστροφη αντίδραση,

$$2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$$

δ) Ποιος ο ορισμός της μέσης ταχύτητας για την αντίδραση:

$$2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g);$$

4.15. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία εισάγουμε ισομοριακές ποσότητες των αερίων Α και Β που αντιδρούν μεταξύ τους, σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 3\Delta(g)$. Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, ποιες από τις επόμενες προτάσεις είναι σωστές και ποιες όχι; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η [Β] αυξάνεται με διπλάσιο ρυθμό σε σχέση με τη [Α].

β) Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται συνεχώς.

γ) Στο τέλος της αντίδρασης η [Α] μηδενίζεται.

δ) Στο τέλος της αντίδρασης η [Β] μηδενίζεται.

ε) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση αυξάνεται μέχρι που σταθεροποιείται από κάποια χρονική στιγμή και μετά.

4.16. Δίνεται η αντίδραση: $\alpha A(g) + \beta B(g) \rightarrow \gamma \Gamma(g)$, όπου α, β και γ ακέραιοι οι συντελεστές της. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\upsilon = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[\Gamma]}{2\Delta t}$$

Ποιες οι μικρότερες τιμές των συντελεστών α, β και γ;

4.17. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται x mol A(g) και x mol B(s) που αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow \lambda\Gamma(g) + \Delta(g),$$

όπου $\lambda \geq 1$ ο ακέραιος συντελεστής του σώματος Γ(g). Με βάση το συντελεστή λ, να διερευνήσετε αν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, υπό σταθερή θερμοκρασία, η πίεση στο δοχείο αυξάνεται, μειώνεται ή μένει σταθερή.

4.18. Η εισαγωγή ακόμη και ενός μικροσκοπικού σπινθήρα σε ένα μίγμα $H_2(g)$ και $O_2(g)$ οδηγεί σε μία ισχυρά εξώθερμη και εκρηκτική αντίδραση που παράγει $H_2O(g)$.

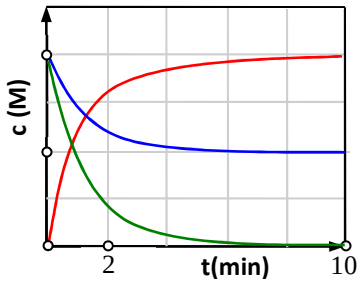
α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να σημειώσετε αν $\Delta H > 0$ ή $\Delta H < 0$.

β) Να συγκρίνετε το ρυθμό κατανάλωσης του $O_2(g)$ (υ_1) με το ρυθμό παραγωγής των υδρατμών (υ_2).

γ) Χωρίς τον σπινθήρα, το μίγμα παραμένει αναλλοίωτο πρακτικά επ' άπειρο. Να εξηγήσετε το φαινόμενο αυτό.

4.19. Σε δοχείο σταθερού όγκου V εισάγονται ποσότητες των ενώσεων A(g) και B(g) και διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση:

$$A(g) + \mu B(g) \rightarrow \lambda\Gamma(g) + \mathbf{\Delta(s)}$$



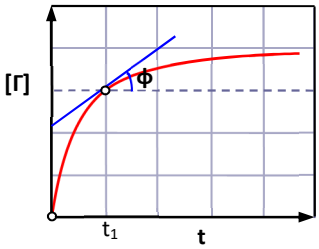
Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για τρία από τα 4 σώματα που σχετίζονται με την αντίδραση δίνονται στο διπλανό γράφημα.

α) Να προσδιοριστούν οι τιμές των <u>ακέραιων</u> συντελεστών μ και λ.

β) Να εξηγήσετε αν η πίεση κατά τη διάρκεια της αντίδρασης αυξάνεται, μειώνεται ή μένει σταθερή.

γ) Κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων λεπτών της αντίδρασης εκλύεται ποσό θερμότητας ίσο με α kJ, ενώ τα επόμενα 2 λεπτά εκλύεται ποσό θερμότητας ίσο με β kJ. Να συγκρίνετε την τιμή α με την τιμή β (μεγαλύτερη, μικρότερη, ίση). Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.20. Σε δοχείο σταθερού όγκου V διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$, υπό σταθερή θερμοκρασία Τ. Η μεταβολή της [Γ(g)] με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, τη χρονική στιγμή t_1 η στιγμιαία ταχύτητα (υ_1) της αντίδρασης είναι:



Α) $\upsilon_1 = \varepsilon\varphi\varphi$ Β) $\upsilon_1 = \varepsilon\varphi\varphi/2$

Γ) $\upsilon_1 = \varepsilon\varphi(\varphi/2)$ Δ) $\upsilon_1 = 2\varepsilon\varphi\varphi$

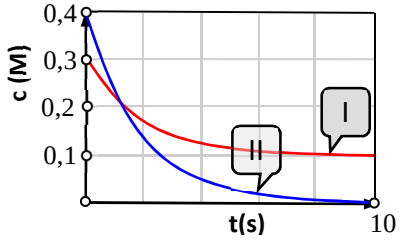
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Προβλήματα

4.21. Σε δοχείο 2 L εισάγονται 0,6 mol A και 3 mol B, που αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$. Μετά από 10 s στο δοχείο βρέθηκαν 0,4 mol A. Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για τα πρώτα 10 s.

4.22. Σε δοχείο 500 mL εισάγονται 0,3 mol $N_2O_5(g)$ και από t = 0 ξεκινά η αντίδραση: $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$. Τη χρονική στιγμή t = 10 s βρέθηκε ότι η ποσότητα του $N_2O_5(g)$ έχει υποδιπλασιαστεί.
α) Για το χρονικό διάστημα από t = 0 μέχρι t = 10 s, να υπολογιστούν: i. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης. ii. Η μέση ταχύτητα κατανάλωσης του $N_2O_5(g)$ καθώς και οι μέσες ταχύτητες σχηματισμού του $NO_2(g)$ και του $O_2(g)$.
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των 3 συστατικών στο τέλος της αντίδρασης.

4.23. Τα σώματα A(g) και το B(g) εισάγονται σε δοχείο όγκου V και πραγματοποιείται, από t = 0 μέχρι t_v = 10 s, η αντίδραση: $2A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g) + 3Δ(g)$. Οι καμπύλες I και II που ακολουθούν αντιστοιχούν σε δύο από τα συστατικά της.



α) Ποιο από τα δύο αντιδρώντα συστατικά είναι σε περίσσεια, το A(g) ή το B(g); Να εξηγήσετε την απάντησή σας.
β) Να σχεδιάσετε τις καμπύλες για τα άλλα δύο συστατικά της αντίδρασης.
γ) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t = 0 μέχρι t_v = 10 s.
δ) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα κατανάλωσης των A(g) και B(g) καθώς και την ταχύτητα σχηματισμού των Γ(g) και Δ(g).
ε) Ποια η στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης για t = 10 s; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

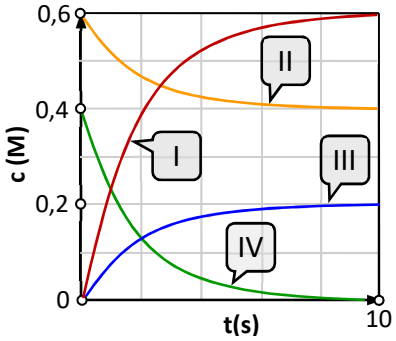
4.24. Σε δοχείο όγκου V = 1 L εισάγονται 3,5 mol αερίου A και 4,5 mol αερίου B, υπό σταθερή θερμοκρασία και διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$. Τη χρονική στιγμή t_1 = 4 s στο δοχείο βρέθηκαν 3 mol A, ενώ τη χρονική στιγμή t_2 = 9 s βρέθηκαν 3 mol από το Γ.
α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) των άλλων αερίων τις χρονικές στιγμές t_1 και t_2.
β) Να υπολογιστούν η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα $Δt = t_2 - t_1$, καθώς και ο ρυθμοί μείωσης της [A] και αύξησης της [Γ] στο χρονικό διάστημα Δt.

4.25. Δοχείο σταθερού όγκου που περιέχει $NH_3(g)$ σε συγκέντρωση 0,8 M και $O_2(g)$ σε συγκέντρωση 1,2 M θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε από t = 0 αρχίζει η αντίδραση:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

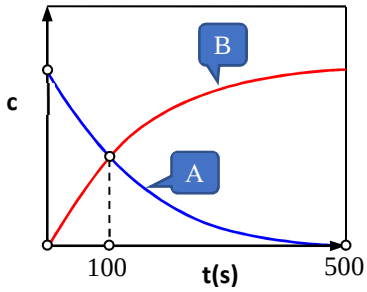
Μετά από t = 2 min η συγκέντρωση της $NH_3(g)$ στο δοχείο προσδιορίστηκε ίση με 0,6 M. Να υπολογιστούν:
α) Οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων σωμάτων τη χρονική στιγμή t = 2 min.
β) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t = 0 έως t = 2 min.
γ) Οι μέσοι ρυθμοί κατανάλωσης ή παραγωγής των σωμάτων που συμμετέχουν στην αντίδραση, από t = 0 έως t = 2 min.

4.26. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες αντίδρασης για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα της αντίδρασης: $A(g) + 2B(g) \rightarrow xΓ(g) + Δ(g)$.



α) i. Να προσδιορίσετε την τιμή του x (συντελεστής του προϊόντος Γ). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
ii. Να κατασκευάσετε τον πίνακα της αντίδρασης, με τις αρχικές ποσότητες, τις ποσότητες που αντιδρούν και παράγονται καθώς και τις τελικές ποσότητες. Ο όγκος του δοχείου είναι V = 1 L.
β) Να υπολογίσετε το μέσο ρυθμό μεταβολής (αύξησης ή μείωσης) των συγκεντρώσεων όλων των σωμάτων, καθώς και τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης 0 - 10 s.
γ) Τη χρονική στιγμή t_1 = 1 s η ποσότητα του συστατικού B στο δοχείο αντίδρασης βρέθηκε ίση με 0,3 mol. Ποια η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t_0 = 0 σε t_1 = 1 s;

4.27. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγουμε ποσότητα ένωσης A(g) η οποία από t = 0 διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση: $A(g) \rightarrow B(g) + 2Γ(g)$.
Για τα σώματα A(g) και B(g) λαμβάνουμε τις καμπύλες αντίδρασης που εμφανίζονται στο γράφημα που ακολουθεί.



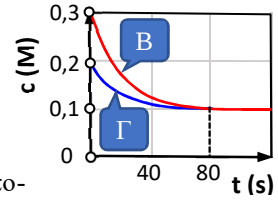
α) Αν τη χρονική στιγμή t = 100 s, ισχύει: [A] = [B] = 1 M, να υπολογιστούν: i. Η αρχική ποσότητα του σώματος A(g), σε mol. ii. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από 0 σε 100 s. iii. Η συγκέντρωση του Γ(g) για t = 100 s.
β) Η αντίδραση τελειώνει τη χρονική στιγμή t_v = 500 s. Τη χρονική αυτή στιγμή να προσδιοριστούν, i. η ταχύτητα της αντίδρασης και ii. οι τελικές συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων.

4.28. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2:
Διάλυμα Δ1: A(aq) συγκέντρωσης 0,012 M.
Διάλυμα Δ2: B(aq) συγκέντρωσης 0,004 M.
Σε ένα πείραμα αναμιγνύονται ίσοι όγκοι του διαλύματος Δ1 και του διαλύματος Δ2 και αμέσως μετά αρχίζει η διεξαγωγή της αντίδρασης: $3A(aq) + B(aq) \rightarrow \mathbf{\Gamma(s)} + 2\Delta(aq)$.
Η αντίδραση ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή $t_v = 40$ s. Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-40 s.

4.29. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 2 L εισάγονται x mol A(s), 0,6 mol B(g) και 0,4 mol Γ(g) και υπό σταθερή θερμοκρασία T διεξάγεται η μονόδρομη αντίδραση:

$$\mathbf{A(s)} + 2B(g) + \Gamma(g) \rightarrow \mathbf{\Delta(s)} + 2E(g),\ \Delta H < 0$$

Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για τα σώματα B(g) και Γ(g) από την έναρξη της αντίδρασης (t = 0) μέχρι την ολοκλήρωσή της ($t_v = 80$ s) εμφανίζονται στο διπλανό γράφημα.



α) Να προσδιοριστεί η αρχική ποσότητα (x mol) του σώματος A(s).
β) Να υπολογιστεί ο ρυθμός παραγωγής του προϊόντος E(g) σε $M \cdot s^{-1}$ από t = 0 μέχρι $t_v = 80$ s καθώς και η ταχύτητα της αντίδρασης στο ίδιο χρονικό διάστημα, σε $M \cdot s^{-1}$.
γ) Το χρονικό διάστημα 0-40 s εκλύεται ποσό θερμότητας q_1 ενώ το χρονικό διάστημα 40-80 s εκλύεται ποσό θερμότητας q_2. Να συγκρίνετε τα ποσά θερμότητας q_1 και q_2. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.30. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου 82 L εισάγεται ποσότητα $(NH_4)_2CO_3(s)$, υπό σταθερή θερμοκρασία T = 400 K, που διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{(NH_4)_2CO_3(s)} \rightarrow 2NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(g)$$

Η αρχική πίεση στο δοχείο έχει τιμή $P_0 = 0$ και σταθεροποιείται στην τιμή P = 1 atm από τη χρονική στιγμή t = 25 s και μετά. Να υπολογιστεί η τιμή της μέσης ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι το τέλος της.
R = 0,082 L·atm/(mol·K). Π.Μ.Δ.Χ. 2016

4.31. **Πρόκληση!** Σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγονται ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία από την άλλη οι δύο αντιδράσεις (1) και (2):

$A(g) \rightarrow B(g)$ (1)
$A(g) \rightarrow \Gamma(g) + \Delta(g)$ (2)

Ποια από τις παρακάτω σχέσεις συσχετίζει σωστά το ρυθμό κατανάλωσης του σώματος A(g) με το ρυθμό παραγωγής των προϊόντων;

Α) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$ Β) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$

Γ) $-2 \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$ Δ) $\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} + \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$

4.32. Σε αραιό υδατικό διάλυμα NaOH, το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) διασπάται στους 20°C σύμφωνα με την εξίσωση:

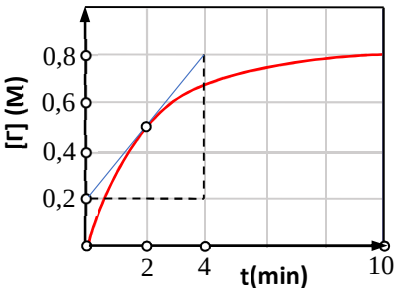
$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

α) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως οξειδοαναγωγική ή μη. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Παρακολουθήσαμε την αντίδραση για ένα χρονικό διάστημα από t = 0 - 1000 min και πήραμε τα δεδομένα που ακολουθούν.

t (min)	0	200	400	600	800	1000
$[H_2O_2]$	0,02	0,016	0,0131	0,0106	0,0086	0,0069

Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς και το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του H_2O_2, i. από 0 - 200 min, και ii. από 800 - 1000 min. Να εξηγήσετε γιατί στη 2η περίπτωση το αποτέλεσμα είναι μικρότερο.
γ) Να υπολογίσετε τον όγκο του O_2, σε STP, που ελευθερώνεται το χρονικό διάστημα από t = 400 μέχρι t = 600 min, αν είναι επίσης γνωστό ότι ο όγκος του διαλύματος είναι 2 L.

4.33. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ισομοριακό μίγμα των ενώσεων A(s) και B(g), οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία πραγματοποιείται η αντίδραση: $\mathbf{2A(s)} + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$ που ολοκληρώνεται τη χρονική στιγμή t = 10 min. Στο διπλανό διάγραμμα παρουσιάζεται η καμπύλη αντίδρασης για το προϊόν Γ.



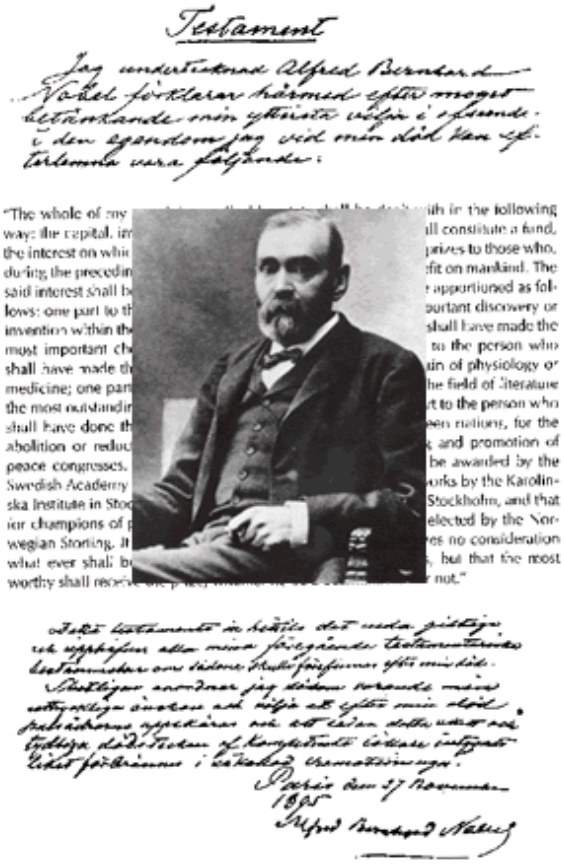
α) i. Ποια η τιμή της στιγμιαίας ταχύτητας της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 2 min (σε $M \cdot min^{-1}$); ii. Πως μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται, παραμένει σταθερή) η ταχύτητα της αντίδρασης, από t = 2 min μέχρι t = 10 min; Να αιτιολογήσετε την απάντηση.
β) Ποια η τιμή της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0-10 s (σε $M \cdot min^{-1}$);
γ) Να υπολογιστεί η τιμή του λόγου (P_2/P_1) των τιμών της πίεσης στο δοχείο κατά την έναρξη της αντίδρασης (P_1) και μετά την ολοκλήρωσή της (P_2).

Χημεία και… τέρατα: «Στο δρόμο για τη Στοκχόλμη!»

Το 1973 απονέμεται από κοινού στον Άγγλο Geoffrey Wilkinson και στον Γερμανό Ernst Otto Fischer το βραβείο Νόμπελ Χημείας για «τις πρωτοπόρες τους εργασίες στην Οργανομεταλλική Χημεία και των λεγομένων ενώσεων sandwich (!)». Ο Wilkinson εκείνη την εποχή εργαζόταν στο Imperial College του Λονδίνου, αλλά δεν ήταν μόνο εκεί…

Ο δρόμος για τη Στοκχόλμη είχε πολλές στάσεις για το «μεγάλο» Wilkinson: Από το Montreal και το Chalk River του Καναδά, το Πανεπιστήμιο Berkley της Καλιφόρνια, το διάσημο MIT της Μασαχουσέτης το 1950, στο Πανεπιστήμιο Harvard, το 1951 και πάλι πίσω στην Αγγλία το 1955 στο Imperial College, όπου τον «περίμενε» ο περίφημος καταλύτης του, τα στοιχεία μετάπτωσης, η Οργανομεταλλική Χημεία και τελικά το… βραβείο Νόμπελ.

Πως γεννήθηκε η ιδέα των βραβείων Νόμπελ; Η ιδέα των βραβείων ήταν μία ιδέα ζωής για το μεγάλο Σουηδό Alfred Nobel, χημικό, εφευρέτη και φιλάνθρωπο που γεννήθηκε το 1833 στη Στοκχόλμη. Στις 27 Νοεμβρίου του 1895 υπογράφει την τελική του διαθήκη στο Σουηδο-Νορβηγικό Club στο Παρίσι. Τον Απρίλιο του 1897 το Νορβηγικό κοινοβούλιο αποδέχεται τη διαθήκη και στη συνέχεια με τη σειρά τους και το ινστιτούτο Karolinska, η Σουηδική Ακαδημία και η Βασιλική Ακαδημία Επιστημών. Το ίδρυμα Νόμπελ που ιδρύθηκε λίγο μετά αποτελείται από τα ινστιτούτα Φυσικής και Χημείας (και αργότερα και Οικονομικών), το Ινστιτούτο Ιατρικής, το Ινστιτούτο Λογοτεχνίας και το Ινστιτούτο Ειρήνης. Καθένα από τα Ινστιτούτα αυτά διαθέτει και από μία επιτροπή που απονέμει τα βραβεία Νόμπελ κάθε χρόνο στις 10 Δεκεμβρίου, ημέρα που πέθανε ο εμπνευστής των βραβείων.


Testament

Jag undertecknad Alfred Bernhard Nobel förklarar härmed efter moget övervägande min yttersta vilja i afseende den egendom jag vid min död kan efterlemna vara följande:

"The whole of my ... ith in the following way: the capital, in ... all constitute a fund, the interest on which ... prizes to those who, during the preceding ... fit on mankind. The said interest shall be ... apportioned as follows: one part to the ... portant discovery or invention within the ... shall have made the most important ch... to the person who shall have made the ... in of physiology or medicine; one part ... the field of literature the most outstandin... t to the person who shall have done the ... en nations, for the abolition or reduc... and promotion of peace congresses. ... be awarded by the Swedish Academy ... orks by the Karolinska Institute in Stoc... Stockholm, and that ior champions of ... elected by the Norwegian Storting. It ... es no consideration what ever shall be ... but that the most worthy shall receive ... not."

Detta testamente är helt och hållet min egenhändiga skrift och min sista giltiga testamente och tidigare testamenten och kodicill som jag dödsdagen efterlämnar upphäfver och ogiltigförklarar i detta avseende.

Stockholm den 27 November 1895

Alfred Bernhard Nobel

Πολλοί ανώνυμοι μη-βραβεία Νόμπελ

Γιατί δεν απονέμονται βραβεία Νόμπελ στα Μαθηματικά; Ο Νόμπελ δεν δημιούργησε ένα βραβείο για τα Μαθηματικά, απλά γιατί δεν ενδιαφερόταν για τα Μαθηματικά και γενικότερα για τις θεωρητικές σπουδές. Μιλούσε για βραβεία σε ανακαλύψεις ή εφευρέσεις μεγάλης σπουδαιότητας για τον άνθρωπο. Σαν αποτέλεσμα, π.χ. έχουν δοθεί πολύ περισσότερα βραβεία Νόμπελ για σπουδαίες πειραματικές εργασίες Φυσικής, αλλά όχι για εργασίες πάνω στη θεωρία της Φυσικής.

Ένας άλλος πιθανός λόγος για τον οποίο ο Νόμπελ δεν δημιούργησε βραβείο για τα Μαθηματικά ήταν το ότι εκείνη την εποχή ήδη υπήρχε ένα Σκανδιναβικό βραβείο για τα Μαθηματικά και ίσως αυτό τον ώθησε να δώσει σημασία στις άλλες επιστήμες. Επίσης, αναφέρεται και η αντιπάθεια που είχε για έναν μεγάλο Σουηδό Μαθηματικό, τον Costa Mittag-Leffler (οι «κακές γλώσσες» λένε ότι η αντιπάθειά τους αυτή οφειλόταν στον έρωτά τους για την ίδια γυναίκα!). Ίσως ένας τελευταίος λόγος να ήταν το ότι τα μαθηματικά ήταν και είναι παρόντα σαν εργαλεία σε πολλές άλλες επιστήμες, όπως η Φυσική, η Χημεία και η Οικονομία.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-10, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

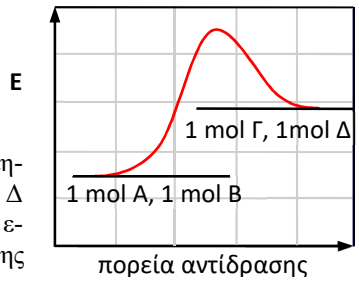
1. Η ενέργεια ενεργοποίησης E_a μιας αντίδρασης:
Α) είναι πάντα θετική
Β) είναι, σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, η ελάχιστη τιμή της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων για να είναι μία σύγκρουση αποτελεσματική
Γ) είναι, σύμφωνα με τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, η απαιτούμενη ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου
Δ) Ισχύουν όλα τα παραπάνω

2. Η χημική αντίδραση, $N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$, είναι πολύ αργή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, διότι:
Α) Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι αρνητική
Β) Η μεταβολή της ενθαλπίας είναι θετική
Γ) Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη
Δ) Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μικρή
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

3. Η ενέργεια του ενεργοποιημένου συμπλόκου είναι:
Α) μικρότερη από την ενέργεια τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων
Β) μικρότερη από την ενέργεια των αντιδρώντων αλλά μεγαλύτερη από την ενέργεια των προϊόντων
Γ) μεγαλύτερη από την ενέργεια των αντιδρώντων αλλά μικρότερη από την ενέργεια των προϊόντων
Δ) μεγαλύτερη από την ενέργεια τόσο των αντιδρώντων όσο και των προϊόντων

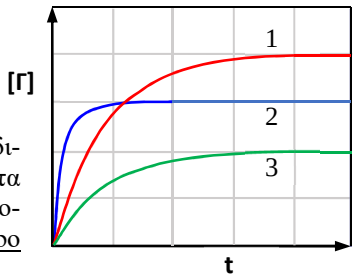
4. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνονται οι ενεργειακές μεταβολές κατά την αντίδραση:

$A + B \rightarrow Γ + Δ$



Με βάση το ενεργειακό διάγραμμα, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της $A + B \rightarrow Γ + Δ$ είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης της $Γ + Δ \rightarrow A + B$
Β) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης εκλύεται θερμότητα προς το περιβάλλον
Γ) Η αντίδραση $A + B \rightarrow Γ + Δ$ είναι ενδόθερμη και επομένως ισχύει ότι η ενθαλπία αντιδρώντων μεγαλύτερη από την ενθαλπία προϊόντων
Δ) Η αντίδραση $A + B \rightarrow Γ + Δ$ είναι εξώθερμη και επομένως ισχύει ότι η ενθαλπία αντιδρώντων μεγαλύτερη από την ενθαλπία προϊόντων

5. Η αντίδραση: $A(g) \rightarrow 2B(g) + Γ(g)$ διεξάγεται σε τρία διαφορετικά δοχεία (1, 2 και 3) και κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Οι μεταβολές στη συγκέντρωση του Γ στα τρία αυτά δοχεία δίνεται στο διπλανό σχήμα. Σε ποιο από τα 3 δοχεία η αντίδραση ολοκληρώθηκε σε <u>μικρότερο</u> χρονικό διάστημα;



Α) Στο δοχείο 1 Β) Στο δοχείο 2 Γ) Στο δοχείο 3
Δ) Δεν μπορεί να διαπιστωθεί από τα δεδομένα του σχήματος

6. Για την αντίδραση: $2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2H_2O(g) + N_2(g)$, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $0,2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ ενώ ο ρυθμός κατανάλωσης του H_2 είναι ίσος με:
Α) $0,3\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ Β) $0,1\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
Γ) $0,4\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$ Δ) $0,2\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

7. Για την αντίδραση, $3A(g) \rightarrow 2B(g)$, ισχύει:

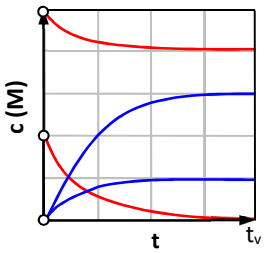
$$\frac{d[A]}{dt} = \lambda \cdot \frac{d[B]}{dt}.$$

Ποια η τιμή του λ;
Α) λ = −3/2 Β) λ = 3/2 Γ) λ = 2/3 Δ) λ = −2/3

8. Παρακολουθούμε την αντίδραση, $A(g) + 2B(g) \rightarrow 3Γ(g)$, από t = 0 (έναρξη της αντίδρασης) μέχρι $t = t_v$ (τέλος αντίδρασης). Οι ρυθμοί μείωσης των συγκεντρώσεων των Α και Β και ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του Γ παριστάνονται με τα μεγέθη $υ_A$, $υ_B$ και $υ_Γ$, αντίστοιχα. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης τα μεγέθη:
Α) $υ_A$, $υ_B$ και $υ_Γ$ αυξάνονται
Β) $υ_A$, $υ_B$ και $υ_Γ$ μειώνονται
Γ) $υ_A$ και $υ_B$ αυξάνονται και το $υ_Γ$ μειώνεται
Δ) $υ_A$ και $υ_B$ μειώνονται και το $υ_Γ$ αυξάνεται

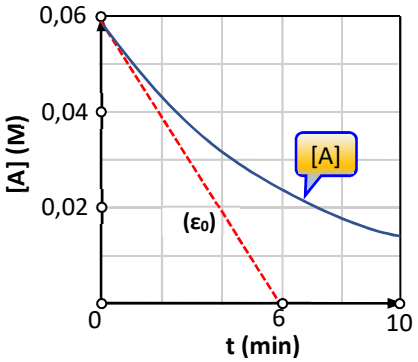
9. Σε δοχείο εισάγουμε ποσότητες των αερίων A(g) και B(g) και διεξάγεται η αντίδραση:

$A(g) + xB(g) \rightarrow Γ(g) + yΔ(g)$



όπου x και y οι συντελεστές των B(g) και Δ(g), αντίστοιχα. Στο διπλανό γράφημα εμφανίζονται οι καμπύλες των μεταβολών συγκεντρώσεων για όλα τα σώματα που σχετίζονται με την αντίδραση. Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ότι:
Α) x = 2, y = 3 Β) x = 1, y = 3
Γ) το σώμα Β είναι σε περίσσεια
Δ) η αντίδραση δεν ολοκληρώνεται

10. Σε δοχείο όγκου V εισάγουμε ποσότητα A(g) στους θ°C και από t = 0 διεξάγεται η αντίδραση: A(g) ⟶ B(g) + 2Γ(g). Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του A(g) σε σχέση με το χρόνο.

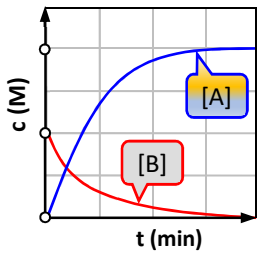


Για t = 0 η ευθεία ($ε_0$) παριστάνει την εφαπτομένη της καμπύλης τη χρονική αυτή στιγμή. Από τα δεδομένα αυτά συνάγεται ότι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με:

Α) $6\cdot10^{-3}$ M Β) $6\cdot10^{-3}$ M·s^{-1}

Γ) 1 M·min^{-1} Δ) 10^{-2} M·min^{-1}

11. Η γραφική παράσταση που ακολουθεί απεικονίζει τις συγκεντρώσεις αντιδρώντος και προϊόντος μιας χημικής αντίδρασης, σε συνάρτηση με το χρόνο.



Η χημική εξίσωση που ταιριάζει στην γραφική παράσταση είναι η:

Α) A ⟶ B Β) B ⟶ A

Γ) A ⟶ 2B Δ) B ⟶ 2A

α) Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

.....

.....

.....

.....

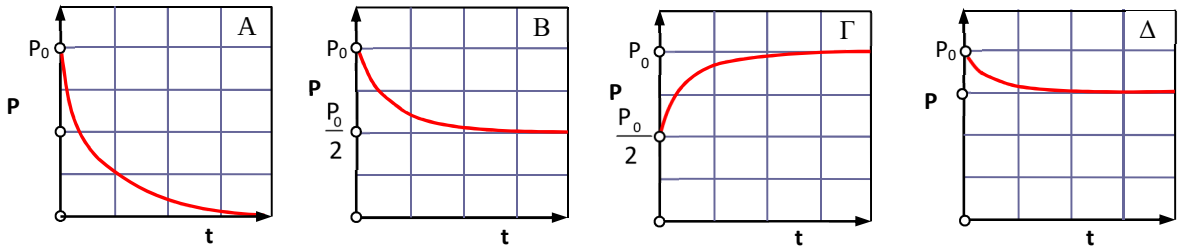
.....

12. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει ποσότητα A(g) το οποίο σε κατάλληλη σταθερή θερμοκρασία διασπάται σύμφωνα με τη μονόδρομη αντίδραση:

2A(g) ⟶ B(g) + **Γ(s)**

Η πίεση στο δοχείο πριν την έναρξη της αντίδρασης είναι ίση με P_0.

α) Ποιο από τα διαγράμματα Α-Δ που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή της πίεσης στο δοχείο σαν συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την ολοκλήρωσή της;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

13. Σε δοχείο όγκου V = 10 L, που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας T, εισάγονται x mol CO και x mol O_2, οπότε από t = 0 εξελίσσεται η αντίδραση: $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$.
Τη χρονική στιγμή t_1 = 10 s βρέθηκε ότι: [CO] = [CO_2] = 0,2 M.
α) Να υπολογίσετε τις ποσότητες (x mol) του CO και του O_2 που είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.
β) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t = 0 μέχρι t_1 = 10 s, καθώς και τις μέσες ταχύτητες κατανάλωσης των αντιδρώντων και σχηματισμού του προϊόντος στο ίδιο χρονικό διάστημα.
γ) Να εξηγήσετε αν τη χρονική στιγμή t_1 = 10 s η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί ή όχι.
δ) Μία επόμενη χρονική στιγμή $t_2 > t_1$ η συγκέντρωση του O_2 βρέθηκε ίση με 0,2 M. Να εξετάσετε αν η αντίδραση τη χρονική στιγμή t_2 έχει ολοκληρωθεί ή όχι. Ποια η (στιγμιαία) ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_2;
ε) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η πίεση στο δοχείο κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης.

5

ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ – ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα αντίδρασης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης είναι αυτοί που καθορίζουν και τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων. Οι παράγοντες αυτοί είναι οι εξής:

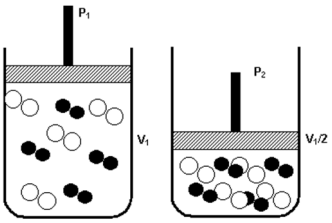
1. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων.
2. Η πίεση, με την προϋπόθεση ότι ένα τουλάχιστον απ' τα αντιδρώντα είναι αέριο.
3. Η επιφάνεια επαφής των στερεών αντιδρώντων.
4. Η θερμοκρασία.
5. Οι ακτινοβολίες.
6. Οι καταλύτες.

Η πιθανότητα σύγκρουσης γίνεται μεγαλύτερη με την αύξηση του αριθμού των αμαξιδίων ή όσο μειώνεται ο διαθέσιμος χώρος.

1. Συγκέντρωση των αντιδρώντων. Με βάση τη θεωρία των συγκρούσεων τα αντιδρώντα μόρια για να αντιδράσουν πρέπει να συγκρουστούν και επομένως όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των συγκρούσεων, τόσα περισσότερα μόρια αντιδρούν στη μονάδα του χρόνου. Προφανώς, όμως, ο αριθμός των συγκρούσεων εξαρτάται από τον αριθμό των αντιδρώντων μορίων ανά μονάδα όγκου, δηλαδή από τη συγκέντρωση. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων.

Κατά την εξέλιξη μίας συγκεκριμένης αντίδρασης τα αντιδρώντα μόρια μειώνονται και επομένως μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης, μέχρις ότου τα αντιδρώντα να εξαφανιστούν οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης μηδενίζεται.

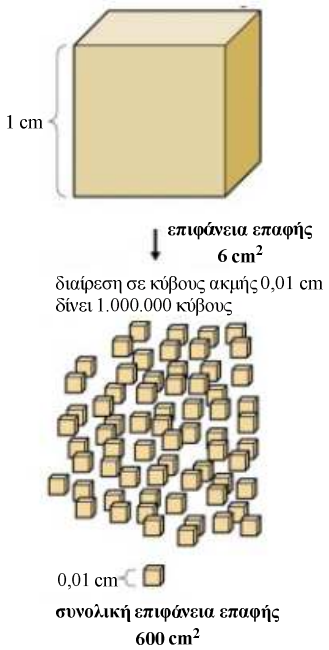
Τα τυχόν στερεά αντιδρώντα σώματα δεν είναι ομογενώς διεσπαρμένα και αντιδρούν μόνο μέσω της επιφανείας τους. Επομένως, η ταχύτητα δεν εξαρτάται από την ποσότητά τους ανά μονάδα όγκου.



Η ερώτηση της ημέρας: Παίζει ρόλο η πίεση στην ταχύτητα της αντίδρασης: **$CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$**

2. Πίεση. Η πίεση παίζει ρόλο στην ταχύτητα της αντίδρασης μόνο όταν σε αυτή συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα. Η αύξηση της πίεσης με μείωση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων των αερίων και επομένως υπάρχουν περισσότερα μόρια ανά μονάδα όγκου. Επομένως, η αύξηση της πίεσης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα.

3. Επιφάνεια επαφής στερεών. Σε μία αντίδραση που συμμετέχει ένα στερεό σώμα, η ταχύτητα αυξάνεται όσο περισσότερο το στερεό είναι σε πιο λεπτό διαμερισμό (σε πιο λεπτόκκοκη μορφή), καθώς όλο και μεγαλύτερη επιφάνεια του στερεού είναι «εκτεθειμένη» στα άλλα αντιδρώντα μόρια. Έτσι, π.χ. ο C (κάρβουνο) με τη μορφή σκόνης αντιδρά πιο γρήγορα με το O_2 σε σχέση με ένα μεγάλο «συμπαγές» κάρβουνο.



4. Θερμοκρασία. Οι ταχύτητες όλων σχεδόν των αντιδράσεων, εξώθερμων ή ενδόθερμων, αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και η αύξηση αυτή αποδίδεται κυρίως στην αύξηση του ποσοστού των αποτελεσματικών συγκρούσεων (η αύξηση του ρυθμού των συνολικών συγκρούσεων είναι μικρή). Με την αύξηση της θερμοκρασίας η κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων αυξάνεται σημαντικά. Έτσι, περισσότερα μόρια μπορούν να περάσουν το «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης E_a, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων αυξάνεται και επομένως αυξάνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C προκαλεί αύξηση της ταχύτητας συνήθως κατά 2 φορές αλλά ανάλογα με την αντίδραση μπορεί να κυμανθεί από 1,5 έως 4 φορές.

Η αύξηση της θερμοκρασίας ολοκληρώνει ταχύτερα μία χημική αντίδραση χωρίς να μεταβάλλει τις ποσότητες των προϊόντων της.

Εφαρμογή 1

Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Κατά πόσο θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 30ºC;

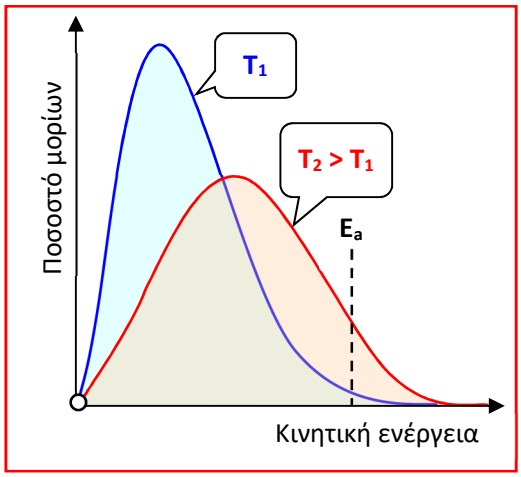
Έστω υ η ταχύτητα της αντίδρασης στους θºC. Στους (θ + 10)ºC η ταχύτητα θα είναι 3υ, στους (θ + 20)ºC η ταχύτητα θα είναι 3·(3υ) = 9υ, ενώ στους (θ + 30)ºC η ταχύτητα θα είναι 3·(9υ) = 27υ. Δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης θα 27πλασιαστεί.

Σε μία αντίδραση η ταχύτητα της οποίας διπλασιάζεται με κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC, ισχύει:

$$\frac{\upsilon_2}{\upsilon_1} = 2^{\frac{\Delta\theta}{10}}$$

όπου $\Delta\theta = \theta_2 - \theta_1$ η αύξηση της θερμοκρασίας, υ_1 η ταχύτητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία θ_1 και υ_2 η ταχύτητα σε θερμοκρασία θ_2.

Κατανομή Maxwell - Boltzmann. Η ταχύτητα με την οποία κινούνται τα μόρια ενός αερίου δεν είναι η ίδια αλλά κατανέμεται σε ένα μεγάλο εύρος τιμών, από πολύ μικρές έως πολύ μεγάλες. Η κατανομή Maxwell - Boltzmann αποδίδει γραφικά την κατανομή των μορίων των αερίων σε σχέση με την κινητική τους ενέργεια (ή την ταχύτητά τους).



Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (T_1) μικρό ποσοστό των μορίων ξεπερνάει το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης E_a. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ($T_2 > T_1$) όλο και μεγαλύτερο ποσοστό μορίων ξεπερνάει το φράγμα αυτό. Το συνολικό εμβαδόν κάτω και από τις δύο γραμμές είναι το ίδιο, καθώς αντιστοιχεί στο συνολικό αριθμό των μορίων.

Αν και η διπλανή κατανομή ενεργειών κατά Maxwell - Boltzmann εφαρμόζεται στα (ιδανικά) αέρια, τα συμπεράσματα που βγάζουμε μπορούν να εφαρμοστούν και για αντιδράσεις σε υγρή φάση.

Απουσία φωτός η αντίδραση $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ διεξάγεται με ασήμαντη ταχύτητα. Αντίθετα, με την ακτινοβόλησή της πυροδοτείται με εκρηκτικό τρόπο.

Σημαντικός είναι ο ρόλος των ακτινοβολιών και σε μια σειρά βιοχημικών αντιδράσεων, όπως είναι ο μηχανισμός όρασης και η φωτοσύνθεση, αλλά και σε πολλές άλλες αντιδράσεις με ενδιαφέρουσες εφαρμογές (φωτογραφία κτλ.).

Ο κλάδος της Χημείας που ασχολείται με τη μελέτη της επίδρασης του φωτός στις χημικές ενώσεις και τις χημικές αντιδράσεις ονομάζεται **φωτοχημεία**. Οι φωτοχημικές αντιδράσεις οφείλονται αποκλειστικά στην απορροφούμενη από τις αντιδρώντες ουσίες ακτινοβολία, η οποία παρέχει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

5. Ακτινοβολίες. Ορισμένες χημικές αντιδράσεις επηρεάζονται από την επίδραση ακτινοβολιών κατάλληλου μήκους κύματος και συνήθως αυξάνουν την ταχύτητά τους. Η αύξηση της ταχύτητας στις περιπτώσεις αυτές αποδίδεται συνήθως στην αλλαγή του μηχανισμού διεξαγωγής της αντίδρασης με τη συμμετοχή και της ακτινοβολίας σε κάποια στάδιά της.

2. Καταλύτες

Τα υδατικά διαλύματα του υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2, φαίνονται μάλλον σταθερά στη συνηθισμένη θερμοκρασία. Στην πραγματικότητα, όμως, διασπώνται πολύ αργά σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Παρατηρούμε ότι αν σε υδατικό διάλυμα H_2O_2 προσθέσουμε, μικρή ποσότητα KI ή ένα κομμάτι μεταλλικού Pt ή ακόμη λίγες σταγόνες αίμα (!), το H_2O_2 διασπάται ταχύτατα ακριβώς στα ίδια προϊόντα.

Άλλο ένα παράδειγμα: Το O_2 παρασκευάζεται εργαστηριακά με θέρμανση χλωρικού καλίου, $KClO_3(s)$. Αν στο $KClO_3$ προσθέσουμε μικρή ποσότητα $MnO_2(s)$, η αντίδραση διάσπασης είναι ταχύτερη και μπορεί να γίνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το MnO_2 μένει αναλλοίωτο και για το λόγο αυτό αναγράφεται πάνω από το βέλος της εξίσωσης:

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{MnO_2(s)} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Τα παραπάνω παραδείγματα δείχνουν την επίδραση των καταλυτών στην ταχύτητα μιας αντίδρασης. Δηλαδή:

Καταλύτης ονομάζεται μια ουσία, η οποία με την παρουσία της σε μικρά ποσά αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, ενώ στο τέλος της αντίδρασης παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητος τόσο στη μάζα όσο και στη χημική του σύσταση.

Τρία βασικά κριτήρια πρέπει να ικανοποιούνται, ώστε μία ουσία να θεωρείται καταλύτης σε μία αντίδραση:

α) Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης.

β) Ο καταλύτης δεν καταναλώνεται θεωρητικά κατά τη διάρκεια της αντίδρασης.

γ) Πολύ μικρή ποσότητα καταλύτη είναι ικανή να επηρεάσει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης.

Προσέξτε τώρα τις αντιδράσεις που ακολουθούν, παρουσία καταλυτών:

$$2CO(g) + O_2(g) \xrightarrow{H_2O(g)} 2CO_2(g) \quad (1) \qquad H_2O_2(aq) \xrightarrow{KI(aq)} H_2O(\ell) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad (2)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{V_2O_5(s)} 2SO_3(g) \quad (3)$$

Στην 1η περίπτωση ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα (αντιδρώντα) βρίσκονται στην ίδια φάση. Λέμε ότι η κατάλυση είναι **ομογενής**. Ομογενής είναι και η κατάλυση της αντίδρασης (2) καθώς το H_2O_2 είναι σε υγρή φάση, το ίδιο και ο καταλύτης. Στην 3η περίπτωση, όμως, τα αντιδρώντα είναι σε αέρια φάση, ενώ ο καταλύτης (V_2O_5, πεντοξείδιο του βαναδίου) είναι στερεό και επομένως η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως **ετερογενής**.

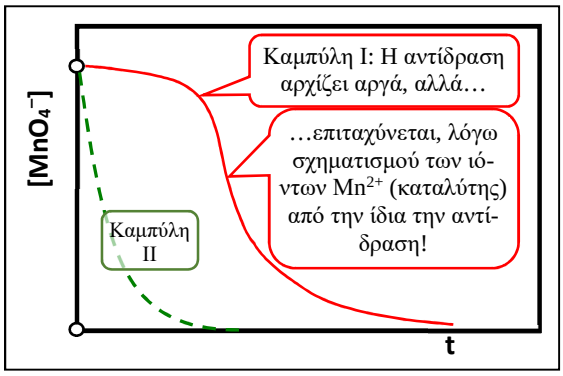
Σε μία άλλη περίπτωση κατάλυσης, την **αυτοκατάλυση**, ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης δρα ως καταλύτης της ίδιας αντίδρασης. Από τα πιο κλασικά παραδείγματα αυτοκατάλυσης είναι η οξείδωση διαλύματος οξαλικού οξέος, $(COOH)_2$, από όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4$, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2KMnO_4 + 5(COOH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$$

ροδόχρωμο — άχρωμο

Παράδειγμα αυτοκατάλυσης είναι και η οξείδωση ενός σιδερένιου αντικειμένου, η οποία επιταχύνεται από το ίδιο το προϊόν της, δηλαδή, τη σκουριά ($Fe_2O_3 \cdot xH_2O$) !

Η αντίδραση είναι πολύ αργή, ακόμη και στους 60°C. Και αυτό φαίνεται από το γεγονός ότι ο αποχρωματισμός του ροδόχρωμου διαλύματος των ιόντων MnO_4^- γίνεται στην αρχή πολύ αργά, σταδιακά όμως επιταχύνεται (καμπύλη I στο σχήμα που ακολουθεί). Πως εξηγείται αυτό; Το προϊόν Mn^{2+} (από το $MnSO_4$) λειτουργεί ως καταλύτης της ίδιας της αντίδρασης. Έτσι, όταν σχηματιστεί μια επαρκής ποσότητα Mn^{2+} η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Αν στο δοχείο της αντίδρασης προσθέσουμε από την αρχή μικρή ποσότητα $MnSO_4$, το διάλυμα αποχρωματίζεται γρήγορα και αυτό δείχνει ότι τα ιόντα Mn^{2+} λειτουργούν ως καταλύτης της αντίδρασης (καμπύλη II).



Η ταχύτητα μιας τυπικής αντίδρασης σε σχέση με το χρόνο.

Μερικές ουσίες έχουν την ικανότητα να απορροφώνται πολύ έντονα και μη αντιστρεπτά στα ενεργά κέντρα των καταλυτών (περιοχές του καταλύτη στις οποίες παρουσιάζεται η καταλυτική δράση) με αποτέλεσμα να τους απενεργοποιούν. Οι ουσίες αυτές αναφέρονται ως **δηλητήρια** καταλυτών. Τέτοια δράση δείχνουν κυρίως ορισμένα βαρέα μέταλλα, όπως είναι ο Pb και ο Hg. Για παράδειγμα, μικρές ποσότητες αρσενικού (As) εκμηδενίζουν την καταλυτική δράση του Pt στην αντίδραση:

Οι καταλύτες έχουν μεγάλη βιομηχανική σημασία, καθώς επιταχύνουν διάφορες αντιδράσεις, μειώνοντας το κόστος παραγωγής. Παρουσιάζουν εξειδικευμένη δράση, ενώ σε πολλές περιπτώσεις η εκλογή κατάλληλου καταλύτη μπορεί να καθορίσει και τα προϊόντα.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{Pt(s)} 2SO_3(g)$$

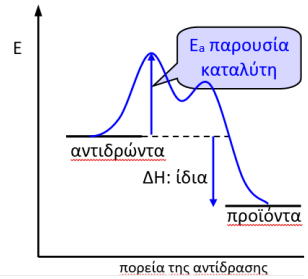
3. Πως ερμηνεύεται η δράση των καταλυτών

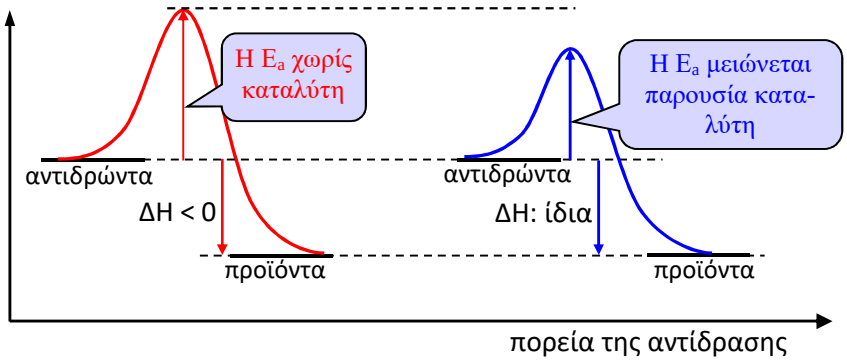
Οι αντιδράσεις με μεγάλες ενέργειες ενεργοποίησης είναι αργές καθώς μικρό ποσοστό των αντιδρώντων μορίων έχει αρκετή κινητική ενέργεια για να ξεπεράσει το ενεργειακό φράγμα της αντίδρασης και να οδηγήσει στα προϊόντα. Αντίθετα αντιδράσεις με μικρές ενέργειες ενεργοποίησης είναι γρήγορες.

Οι καταλύτες αυξάνουν την ταχύτητα των αντιδράσεων παράγοντας ένα νέο μηχανισμό (διαφορετικά στάδια αντίδρασης) με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης, E_a, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.

Εκτός από μία μικρή κατηγορία αντιδράσεων που χαρακτηρίζονται ως απλές, οι περισσότερες αντιδράσεις αποτελούνται από στάδια το σύνολο τον οποίων αποτελεί το μηχανισμό της αντίδρασης, τον τρόπο δηλαδή με τον οποίο τα αντιδρώντα μετασχηματίζονται στα προϊόντα.

Γενικά, ο καταλύτης δημιουργεί νέο μηχανισμό στην αντίδραση, με περισσότερα στάδια και επομένως περισσότερα ενεργοποιημένα σύμπλοκα:





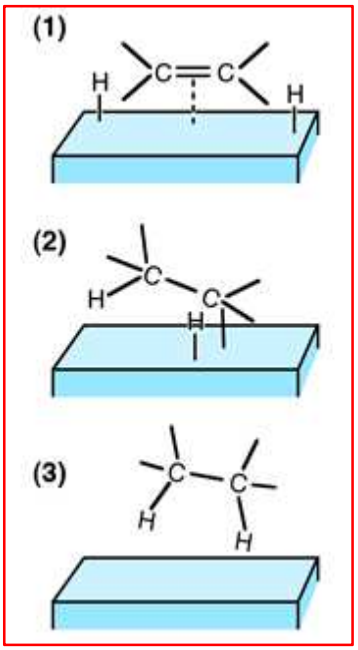
Με τον τρόπο αυτό, ένα μεγαλύτερο ποσοστό των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων έχουν αρκετή ενέργεια για να ξεπεράσουν το «φράγμα» της ενέργειας ενεργοποίησης με αποτέλεσμα η ταχύτητα της αντίδρασης να αυξάνεται.

Δύο βασικές θεωρίες ερμηνεύουν τη δράση των καταλυτών, η θεωρία των ενδιαμέσων προϊόντων και η θεωρία της προσρόφησης.

Θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων. Στην προηγούμενη παράγραφο είδαμε την καταλυτική επίδραση του KI στην αντίδραση: $2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(aq) + O_2(g)$. Χωρίς τη χρήση καταλύτη, η αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο. Με τη χρήση του καταλύτη, όμως, γίνεται σε δύο στάδια, δηλαδή αλλάζει ο μηχανισμός της αντίδρασης:

$$H_2O_2(aq) + \cancel{I^-(aq)} \rightarrow H_2O(aq) + \cancel{OI^-(aq)} \qquad \text{1ο στάδιο}$$
$$\cancel{OI^-(aq)} + H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(aq) + O_2(g) + \cancel{I^-(aq)} \qquad \text{2ο στάδιο}$$
$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(aq) + O_2(g) \qquad \text{συνολική εξίσωση}$$

Στην παραπάνω αντίδραση ο καταλύτης (I^-) καταναλώνεται στο 1ο στάδιο παράγοντας ένα ενδιάμεσο προϊόν (το OI^-) και αναγεννάται στο 2ο. Έτσι, η συγκέντρωση του καταλύτη δεν αλλάζει, με αποτέλεσμα μικρή ποσότητα καταλύτη να είναι αρκετή για την καταλυτική δράση. <u>Τα δύο στάδια είναι πιο γρήγορα (έχουν μικρότερη E_a) με αποτέλεσμα η συνολική αντίδραση να είναι ταχύτερη.</u>



Στάδια καταλυτικής δράσης, σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης.

Θεωρία της προσρόφησης. Η θεωρία της προσρόφησης εφαρμόζεται στην ετερογενή κατάλυση. Ας δούμε ένα παράδειγμα που είχαμε και προηγουμένως χρησιμοποιήσει:

$$CH_2{=}CH_2(g) + H_2(g) \xrightarrow{Ni(s)} CH_3CH_3(g)$$

Κατά τη διάρκεια της καταλυτικής δράσης, τα μόρια του $CH_2{=}CH_2$ και τα μόρια H_2 προσροφώνται στην επιφάνεια του Ni(s). Με την προσρόφηση αυτή, ο δεσμός C=C και ο δεσμός H–H εξασθενίζουν και τελικά «σπάζουν» με αποτέλεσμα να είναι πιο εύκολος ο σχηματισμός των επιπλέον δεσμών C−H που υπάρχουν στα προϊόντα.

Εφαρμογή 2

Ποια θεωρία εξηγεί την καταλυτική δράση του Au(s) στην αντίδραση:

$$2N_2O(g) \xrightarrow{Au(s)} 2N_2(g) + O_2(g)$$

Εκλεκτικότητα των καταλυτών. Σε πολλές περιπτώσεις αντιδράσεων που μπορούν να δώσουν διαφορετικά προϊόντα, ο καταλύτης μπορεί να επιταχύνει την αντίδραση εκλεκτικά προς ορισμένα προϊόντα. Π.χ.:

$$CH_3CH_2OH(g) \xrightarrow[400^oC]{Al_2O_3(s)} CH_2{=}CH_2(g) + H_2O(g) \quad \text{[αφυδάτωση αιθανόλης]}$$

$$CH_3CH_2OH(g) \xrightarrow[300^oC]{Cu(s)} CH_3CH{=}O(g) + H_2(g) \quad \text{[αφυδρογόνωση αιθανόλης]}$$

4. Ένζυμα ή βιοκαταλύτες

Τα ένζυμα είναι μακρομόρια πρωτεϊνικής συνήθως φύσης και άρα πολύπλοκης δομής, που καταλύουν κυρίως βιοχημικές αντιδράσεις, δηλαδή αντιδράσεις που συμβαίνουν στους οργανισμούς. Τα ένζυμα είναι πολύ σημαντικά στη διατήρηση της ζωής, καθώς οι περισσότερες χημικές αντιδράσεις θα συνέβαιναν πολύ αργά ή θα οδηγούσαν σε διαφορετικά και μη επιθυμητά προϊόντα. Παρουσιάζουν εξειδικευμένη δράση και συχνά απόλυτη εξειδίκευση για μία συγκεκριμένη αντίδραση.

Όπως όλοι οι καταλύτες, τα ένζυμα παρέχουν έναν «εναλλακτικό δρόμο» μικρότερης ενέργειας ενεργοποίησης σε μια βιοχημική αντίδραση, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ταχύτητά της, συχνά αρκετά εκατομμύρια φορές. Η δραστικότητά τους επηρεάζεται, όπως σε όλες τις πρωτεΐνες, από το **pH** και από τη **θερμοκρασία** (η δράση των ενζύμων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, αλλά σε θερμοκρασίες πάνω από 50ºC δε λειτουργούν, λόγω αλλαγής στη δομή τους).

Παραδείγματα δράσης των ενζύμων.

α) Η πτυαλίνη είναι ένζυμο που υπάρχει στο σάλιο και επιταχύνει τη μετατροπή του αμύλου σε σάκχαρο.

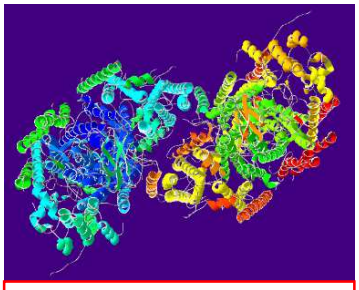
β) Στην αλκοολική ζύμωση χρησιμοποιείται το ένζυμο ζυμάση:

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

γ) Πρωτεάσες, λιπάσες και αμυλάσες, χρησιμοποιούνται σε οικιακά απορρυπαντικά, για τη διάσπαση λεκέδων από πρωτεΐνες, λίπη ή άμυλο σε ρούχα, πιατικά κτλ.

δ) Λιπάσες χρησιμοποιούνται στην παρασκευή τυριών, όπως το καμαμπέρ ή το ροκφόρ.

ε) Πολλά ένζυμα βρίσκουν εφαρμογή στην παραγωγή φαρμάκων, π.χ. αντιβιοτικών.



Μοντέλο δομής και δράσης για το ένζυμο οξειδάση του κυτοχρώματος C, ένα μεγαλομόριο πρωτεϊνικής φύσης που βρίσκεται στο μιτοχόνδριο που μετατρέπει το μοριακό O_2 σε H_2O.

Η καταλυτική δράση του ενζύμου συμβαίνει σε μία πολύ μικρή περιοχή του που αναφέρεται ως **ενεργό κέντρο** του ενζύμου.

Η δράση πολλών αντιβιοτικών φαρμάκων στηρίζεται στην αναστολή των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για διαφόρων λειτουργιών των βακτηρίων οδηγώντας έτσι στο θάνατό τους.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι ακόλουθες προτάσεις.

α) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μόνο των ενδόθερμων αντιδράσεων.

β) Αν η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, είναι φανερό ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 40ºC θα τετραπλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης.

γ) Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$**, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται (διπλασιάζεται).**

δ) Σκόνη Zn(s) μάζας m αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl ταχύτερα από ό,τι σύρμα Zn(s) της ίδιας μάζας.

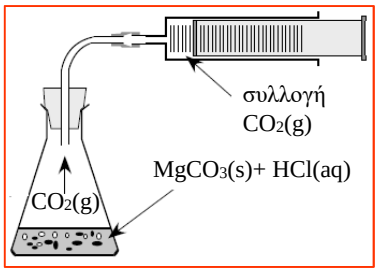
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Λανθασμένη. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων. Άρα, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται ανεξάρτητα αν είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

β) Λανθασμένη. Αν η αντίδραση στους θ°C έχει ταχύτητα υ, στους (θ + 10)°C θα έχει ταχύτητα 2υ, στους (θ + 20)°C θα έχει ταχύτητα 2·(2υ) = 4υ, στους (θ + 30)°C θα έχει ταχύτητα 2·(4υ) = 8υ και στους (θ + 40)°C θα έχει ταχύτητα 2·(8υ) = 16υ. Με άλλα λόγια, η ταχύτητα τα 16πλασιαστεί.

γ) Λανθασμένη. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, μειώνεται η πίεση στο δοχείο με αποτέλεσμα να μειώνονται και οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.

δ) Σωστό. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν στερεά αντιδρώντα εξαρτάται από την επιφάνεια επαφής του στερεού, καθώς όσο πιο λεπτόκοκκο είναι το στερεό τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, η σκόνη Zn(s) αντιδρά ταχύτερα με περίσσεια διαλύματος HCl από ό,τι το σύρμα Zn(s) της ίδιας μάζας.



2. Όταν προστεθεί περίσσεια σκόνης $MgCO_3(s)$ σε 50 mL **διαλύματος HCl** 1 M **λαμβάνει χώρα η αντίδραση:** $MgCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$.

α) Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι ακόλουθες μεταβολές (i-vii) στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης (βραδύτερη - ταχύτερη - ίδια). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Εκτός από τη μεταβολή vii η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

i. Ίδια ποσότητα $MgCO_3$ προστίθεται υπό τη μορφή μεγαλύτερων κόκκων σκόνης.

ii. 100 mL **διαλύματος HCl** 1 M **χρησιμοποιούνται αντί** 50 mL **διαλύματος HCl** 1 M.

iii. 50 mL **διαλύματος HCl** 2 M **χρησιμοποιούνται αντί** 50 mL **διαλύματος HCl** 1 M.

iv. 25 mL **διαλύματος HCl** 2 M **χρησιμοποιούνται αντί** 50 mL **διαλύματος HCl** 1 M.

v. Ίσος όγκος νερού προστίθεται στο οξύ πριν από την προσθήκη του $MgCO_3(s)$.

vi. 0,01 mol **NaOH(s) διαλύεται στο οξύ πριν την προσθήκη του $MgCO_3(s)$, χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος.**

vii. Αύξηση στη θερμοκρασία του διαλύματος.

β) Να υπολογίστε το συνολικό όγκο του $CO_2(g)$ σε STP που θα σχηματιστεί σε καθεμία από τις περιπτώσεις (i-vii).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Βραδύτερη, γιατί οι μεγαλύτεροι κόκκοι μειώνουν την επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος και άρα μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης.

ii. Ίδια. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι η ίδια.

iii. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

iv. Ταχύτερη. Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση του HCl που είναι μεγαλύτερη.

v. Βραδύτερη, γιατί η συγκέντρωση του HCl μειώνεται με την προσθήκη νερού, λόγω αραίωσης.

vi. Βραδύτερη. Η προσθήκη της ποσότητας του NaOH(s) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του HCl, λόγω αντίδρασης (εξουδετέρωσης):

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$$

0,01 0,01 mol

Η ποσότητα του HCl που απομένει είναι 0,05 − 0,01 = 0,04 mol που αντιστοιχεί σε συγκέντρωση 0,04/0,05 = 0,8 M (μικρότερη).

vii. Ταχύτερη. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται.

β) Καθώς το $MgCO_3$(s) είναι σε περίσσεια η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου CO_2(g) εξαρτάται αποκλειστικά από την ποσότητα του HCl. Η αρχική ποσότητα του HCl είναι n = 0,05 mol και επομένως θα προκύψουν συνολικά 0,025 mol CO_2(g):

$$\mathbf{MgCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

0,05 mol 0,025 mol

Η ποσότητα αυτή του CO_2(g) αντιστοιχεί σε V = 0,025·22,4 = 0,56 L.

i. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol CO_2(g) ή 0,56 L.

ii. Η ποσότητα του HCl είναι n = 0,1·1 = 0,1 mol και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου CO_2(g) θα είναι 0,05 mol που αντιστοιχεί σε 1,12 L.

iii. Η ποσότητα του HCl είναι n = 0,05·2 = 0,1 mol και επομένως η συνολική ποσότητα του σχηματιζόμενου CO_2(g) θα είναι 0,05 mol που αντιστοιχεί σε 1,12 L.

iv. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται (n = 0,025·2 = 0,05 mol) και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol CO_2(g) ή 0,56 L.

v. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol CO_2(g) ή 0,56 L.

vi. Λόγω της αντίδρασης με το NaOH η ποσότητα του HCl είναι τώρα 0,05 – 0,01 = 0,04 mol και επομένως σχηματίζονται 0,02 mol CO_2(g) ή 0,448 L.

vii. Η ποσότητα του HCl δεν μεταβάλλεται και επομένως θα προκύψουν πάλι 0,025 mol CO_2(g) ή 0,56 L.

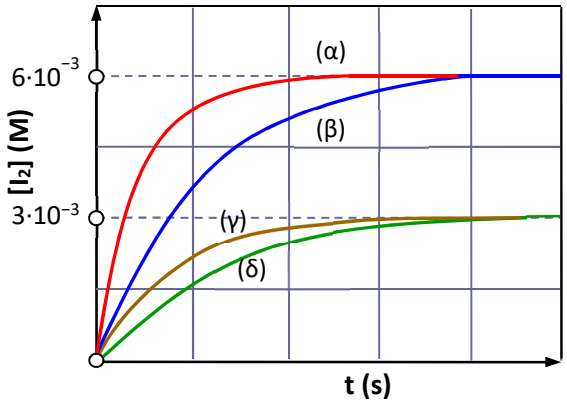
3. Θέλουμε να μελετήσουμε την κινητική της αντίδρασης:

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O + I_2$$

Για το σκοπό αυτό πραγματοποιούμε 4 **πειράματα. Όλες οι πειραματικές συνθήκες εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί, στον οποίο σημειώνονται με** $[I^-]_0$**,** $[H_2O_2]_0$ **και** $[H^+]_0$ **οι αντίστοιχες αρχικές συγκεντρώσεις (για** t = 0**).**

	$[I^-]_0$ (M)	$[H_2O_2]_0$ (M)	$[H^+]_0$ (M)	θ (°C)	Κατα-λύτης
Πείραμα 1	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	20	όχι
Πείραμα 2	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	20	όχι
Πείραμα 3	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$3{,}0\cdot10^{-3}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	40	όχι
Πείραμα 4	$1{,}2\cdot10^{-2}$	$6{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{-2}$	20	ναι

Στη συνέχεια καταγράφονται στους ίδιους άξονες οι καμπύλες των συγκεντρώσεων του σχηματιζόμενου I_2(aq) **στα 4 πειράματα:**

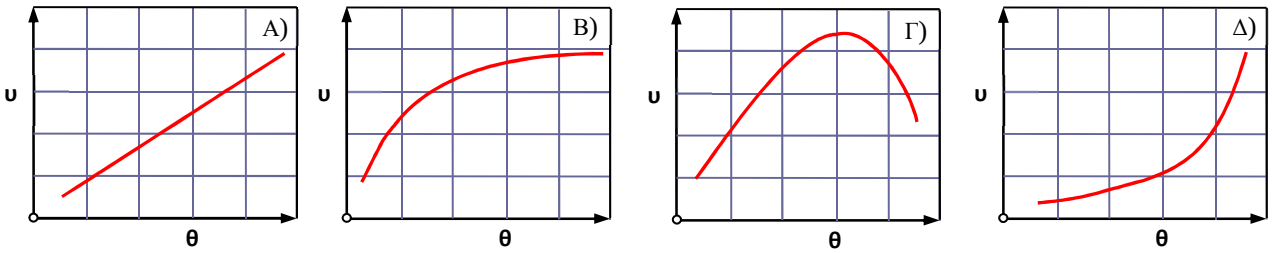


α) Να αντιστοιχήσετε τα 4 πειράματα (1-4) με τις 4 καμπύλες (α-δ).
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας:
i. Υπολογίζοντας την τελική συγκέντρωση του $I_2(aq)$ σε όλα τα πειράματα.
ii. Σε σχέση με τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της αντίδρασης.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Πείραμα 1: Καμπύλη (γ)
Πείραμα 2: Καμπύλη (α)
Πείραμα 3: Καμπύλη (δ)
Πείραμα 4: Καμπύλη (β)

β) Και στα 4 πειράματα οι αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Έτσι, οι τελικές ποσότητες I_2 θε είναι: $[I_2]_{τελ} = [H_2O_2]_0$. Επομένως, στα πειράματα 1 και 3 θα ισχύει: $[I_2]_{τελ} = 3{,}0\cdot10^{-3}$ M ενώ στα πειράματα 2 και 4 $[I_2]_{τελ} = 6{,}0\cdot10^{-3}$ M.
Τελικά:
− Στα πειράματα 1 και 3 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι η θερμοκρασία. Στο πείραμα 3 η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη και η ταχύτητα της σχηματισμού του $I_2(aq)$ είναι μεγαλύτερη (μεγαλύτερος ρυθμός αποτελεσματικών συγκρούσεων).
− Στα πειράματα 2 και 4 η μόνη παράμετρος που αλλάζει είναι ο καταλύτης. Το πείραμα 4 γίνεται παρουσία καταλύτη που αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης.

4. Ποια από τις παρακάτω γραφικές παραστάσεις αντιπροσωπεύει καλύτερα την ταχύτητα μιας ενζυμικά καταλυόμενης αντίδρασης στον ανθρώπινο οργανισμό σε συνάρτηση με την αύξηση της θερμοκρασίας; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

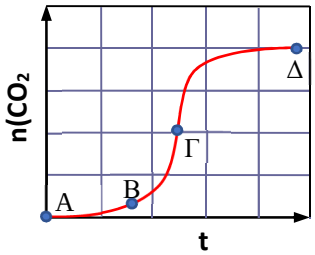
Επιλογή **Γ.** Η δράση των ενζύμων αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Όμως, σε θερμοκρασίες πάνω από τη θερμοκρασία του ανθρώπινου οργανισμού (37°C) αρχίζουν να αδρανοποιούνται λόγω αλλαγών στη δομή τους, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της δραστικότητάς τους και τελικά τη μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης την οποία καταλύουν.

5. Στην αντίδραση του οξαλικού οξέος, $(COOH)_2$ **με το** $KMnO_4$**, παρουσία** H_2SO_4 **απαντάται το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης:**

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

α) Να εξηγήσετε τι σημαίνει αυτοκατάλυση.

β) Για την αντίδραση αυτή η παραγόμενη ποσότητα του προϊόντος CO_2 **(σε mol) σαν συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι το τέλος της αποδίδεται από το διάγραμμα που ακολουθεί.**



Σε ποιο από τα σημεία Α, Β, Γ **ή** Δ **η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Να εξηγήσετε τη μορφή της καμπύλης.**

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος και ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλονται.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η περίπτωση κατά την οποία ένα από τα προϊόντα μιας αντίδρασης λειτουργεί ως καταλύτης, στην περίπτωση αυτή τα ιόντα Mn^{2+} (από το $MnSO_4$).

β) Στο σημείο Γ. Στο σημείο αυτό έχουμε τη μέγιστο ρυθμό αύξησης της παραγόμενης ποσότητας του CO_2 (μέγιστη τιμή του $dn(CO_2)/dt$) και επομένως μέγιστη ταχύτητα της αντίδρασης. Πράγματι στην αυτοκατάλυση, η ταχύτητα της αντίδρασης είναι αρχικά πολύ μικρή καθώς το προϊόν που λειτουργεί ως καταλύτης (εδώ το ιόν Mn^{2+}) δεν έχει σχηματιστεί σε επαρκείς ποσότητες. Όταν όμως αυτό επιτευχθεί, η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά και αυτό εκδηλώνεται στο διάγραμμα με την απότομη αύξηση του ρυθμού παραγωγής του CO_2. Προς το τέλος της αντίδρασης, τα αντιδρώντα αρχίζουν να εκλείπουν και η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται μέχρι που μηδενίζεται ($dn(CO_2)/dt = 0$).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

5.1. Ποιοι από τους παράγοντες που ακολουθούν επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
1. Η χρήση καταλύτη
2. Η θερμοκρασία
3. Η συγκέντρωση των αντιδρώντων
4. Η φύση των αντιδρώντων

Α) Μόνο οι παράγοντες 1 και 3
Β) Μόνο οι παράγοντες 1 και 4
Γ) Μόνο οι παράγοντες 2 και 3
Δ) Όλοι οι παράγοντες 1, 2, 3 και 4

5.2. Όλοι οι παράγοντες που ακολουθούν μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης της γενικής μορφής, $A(aq) + B(aq) \rightarrow Γ(aq) + Δ(aq)$, εκτός από έναν. Ποιος είναι;
Α) Η φύση των αντιδρώντων
Β) Η συγκέντρωση των αντιδρώντων
Γ) Η θερμοκρασία
Δ) Η πίεση

5.3. Η ταχύτητα της αντίδρασης: $\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightarrow Γ(g)$, αυξάνεται, όταν:
Α) αυξηθεί η συγκέντρωση του Α
Β) ελαττώνεται η συγκέντρωση του Β
Γ) ελαττώνεται η συγκέντρωση του Γ
Δ) αυξηθεί η θερμοκρασία

5.4. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης επειδή:
Α) η συχνότητα των συγκρούσεων των μορίων αυξάνεται εντυπωσιακά
Β) αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Γ) μεγαλύτερο ποσοστό μορίων έχει την ελάχιστη ενέργεια, ώστε να δώσει αποτελεσματικές συγκρούσεις
Δ) οι δεσμοί στα αντιδρώντα μόρια χαλαρώνουν

5.5. Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης, $A + B \rightarrow Γ + Δ$ μόνο όταν:
Α) μεταξύ των αντιδρώντων υπάρχει κάποιο αέριο
Β) η αντίδραση γίνεται σε υδατική φάση
Γ) όλα τα αντιδρώντα σώματα είναι αέρια
Δ) όλα τα σώματα, αντιδρώντα και προϊόντα, είναι αέρια

5.6. Σε δοχείο σταθερού όγκου διεξάγεται η αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$. Η μείωση της ταχύτητας κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να οφείλεται:
Α) στην αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος
Β) στην ελάττωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων
Γ) στη μείωση της πίεσης
Δ) στην αύξηση της συγκέντρωσης των προϊόντων

5.7. Μεταξύ των αποτελεσμάτων που ακολουθούν, ποια οφείλονται σε μία αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης σε αέρια φάση;
I. Αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων
II. Αύξηση της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων μορίων
III. Αύξηση της κινητικής ενέργειας των προϊόντων μορίων
IV. Αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων

Α) I μόνο Β) II και III μόνο
Γ) I, II και IV μόνο Δ) I, II, III και IV

5.8. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας μιας αντίδρασης. Αυτό οφείλεται βασικά:
Α) στην αύξηση του αριθμού των μορίων
Β) στην αύξηση του όγκου
Γ) στην αύξηση του αριθμού των συγκρούσεων ανά μονάδα χρόνου
Δ) στην αύξηση της ενέργειας των μορίων

5.9. Σε δοχείο σταθερού όγκου πραγματοποιείται η αντίδραση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$. Η ταχύτητα σχηματισμού της αέριας NH_3 αυξάνεται με:
Α) προσθήκη NH_3
Β) προσθήκη N_2
Γ) μείωση της θερμοκρασίας
Δ) αύξηση του όγκου του δοχείου

5.10. Έστω η αντίδραση:

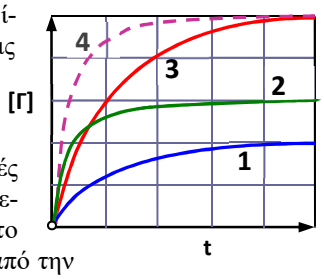
$$2I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow \mathbf{I_2(s)} + 2SO_4^{2-}(aq)$$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν <u>δεν</u> επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων I^-
Β) Η προσθήκη καταλύτη
Γ) Η μεταβολή της θερμοκρασίας
Δ) Η μεταβολή της πίεσης

5.11. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα αερίου CO_2 καθώς και περίσσεια στερεού C, οπότε σε κατάλληλες συνθήκες διεξάγεται η αντίδραση: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$. Η ταχύτητα της παραπάνω αντίδρασης <u>δεν</u> επηρεάζεται από:
Α) τη συγκέντρωση του CO
Β) τη συγκέντρωση του CO_2
Γ) τη θερμοκρασία
Δ) την επιφάνεια επαφής του στερεού C

5.12. Η πλειονότητα των αντιδράσεων σε αέρια φάση δεν είναι πολύ γρήγορες. Σε μία τέτοια αντίδραση πως μπορούμε να αυξήσουμε τον αριθμό των αποτελεσματικών συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων;
Α) Αυξάνοντας τη θερμοκρασία και μειώνοντας ταυτόχρονα την πίεση
Β) Αυξάνοντας τη θερμοκρασία και μειώνοντας ταυτόχρονα τον όγκο του δοχείου
Γ) Αυξάνοντας τον όγκο και μειώνοντας ταυτόχρονα τη θερμοκρασία
Δ) Αυξάνοντας τη συγκέντρωση των αντιδρώντων αερίων και μειώνοντας ταυτόχρονα τη θερμοκρασία

5.13. Η αντίδραση, A(g) + B(g) → Γ(g), διεξάγεται σε δύο ίδια δοχεία Δ1 και Δ2 με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις των A(g) και B(g). Το Δ1 βρίσκεται σε θερμοκρασία T_1 ενώ το Δ2 σε θερμοκρασία $T_2 > T_1$. Ποιες από διπλανές καμπύλες 1-4 αποδίδουν τη μεταβολή της [Γ] σε σχέση με το χρόνο στα δοχεία Δ1 και Δ2 από την αρχή μέχρι την ολοκλήρωση των αντιδράσεων;

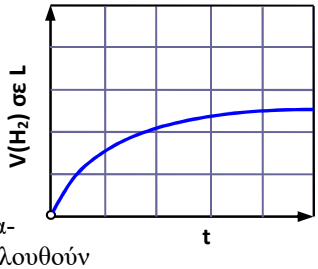


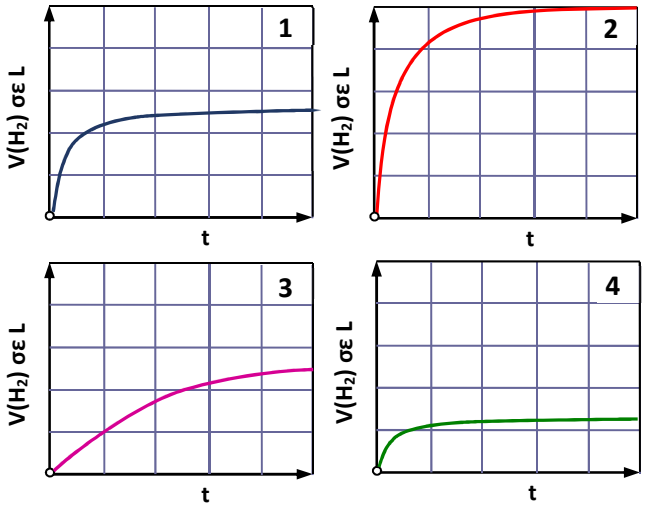
Α) Η καμπύλη 1 για το δοχείο Δ1 και η καμπύλη 2 για το Δ2
Β) Η καμπύλη 2 για το δοχείο Δ1 και η καμπύλη 3 για το Δ2
Γ) Η καμπύλη 3 για το δοχείο Δ1 και η καμπύλη 4 για το Δ2
Δ) Η καμπύλη 4 για το δοχείο Δ1 και η καμπύλη 2 για το Δ2

5.14. Ρινίσματα Mg(s) μάζας m αντιδρούν με περίσσεια HCl(aq) 1 M σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{Mg(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Το διπλανό διάγραμμα δίνει το όγκο του $H_2(g)$ που ελευθερώνεται σε σχέση με το χρόνο. Σε ένα άλλο πείραμα η ίδια ποσότητα των ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια HCl(aq) 2 M αντί για 1 M. Ποιο από τα διαγράμματα 1, 2, 3 ή 4 που ακολουθούν αποδίδει τον όγκο του $H_2(g)$ σε σχέση με το χρόνο;





5.15. Σε τρία δοχεία σταθερού όγκου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:

$C + O_2 \rightarrow CO_2$, $\Delta H < 0$ (I)
$2HgO \rightarrow 2Hg + O_2$, $\Delta H > 0$ (II)
A + B → Γ + Δ, $\Delta H = 0$ (III)

Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία των τριών συστημάτων, τότε οι ταχύτητες υ_1, υ_2 και υ_3 των αντιδράσεων (I), (II) και (III) αντίστοιχα μεταβάλλονται ως εξής:
Α) η υ_1 αυξάνεται, η υ_2 ελαττώνεται, ενώ η υ_3 δε μεταβάλλεται
Β) αυξάνονται και οι τρεις
Γ) η υ_1 ελαττώνεται, η υ_2 αυξάνεται, ενώ η υ_3 δε μεταβάλλεται
Δ) δε μεταβάλλεται καμία

5.16. Ποιο από τα παρακάτω αυξάνει τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων;
Α) Αν έχουμε ένα στερεό στα αντιδρώντα, να το σπάσουμε σε όσο το δυνατόν μικρότερα κομμάτια
Β) Αν έχουμε αέρια στα αντιδρώντα να μειώσουμε την πίεση, αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου
Γ) Η μείωση της θερμοκρασίας
Δ) Για αντιδράσεις που γίνονται σε διαλύματα να μειώσουμε τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων

5.17. Θεωρούμε ότι κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Αν σε θερμοκρασία 20°C η αρχική ταχύτητα είναι υ, σε θερμοκρασία 50°C, και για σταθερή συγκέντρωση του A, η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι ίση με:
Α) 4υ Β) 8υ Γ) 16υ Δ) 50υ

5.18. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις εξηγεί καλύτερα τη δράση ενός καταλύτη;
Α) Αυξάνει την ποσότητα των προϊόντων
Β) Αυξάνει την κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων
Γ) Δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση
Δ) Αυξάνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

5.19. Δύο θεωρίες εξήγησης της δράσης των καταλυτών είναι η θεωρία:
Α) της μεταβατικής κατάστασης και η θεωρία των συγκρούσεων
Β) του ενεργοποιημένου συμπλόκου και η θεωρία των συγκρούσεων
Γ) της ομογενούς κατάλυσης και η θεωρία της αυτοκατάλυσης
Δ) της προσρόφησης και η θεωρία των ενδιαμέσων προϊόντων

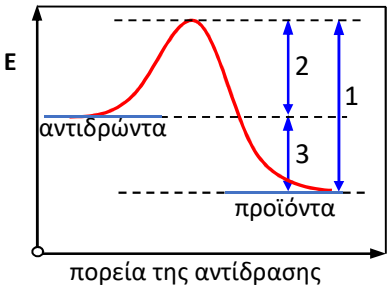
5.20. Στην ομογενή κατάλυση:
Α) τα αντιδρώντα και ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση
Β) τα αντιδρώντα, τα προϊόντα και ο καταλύτης είναι στην ίδια φάση
Γ) τα αντιδρώντα σώματα και τα προϊόντα είναι στην ίδια φυσική κατάσταση
Δ) τόσο το καταλυόμενο σύστημα, όσο και ο καταλύτης είναι αέρια

5.21. Το H_2O_2 διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$H_2O_2(aq) \rightarrow H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Με την προσθήκη μικρής ποσότητας $FeCl_3(aq)$ η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά. Ποιος όρος περιγράφει το ρόλο του $FeCl_3$;
Α) Μεταβατική κατάσταση Β) Ενδιάμεσο αντίδρασης
Γ) Ετερογενής κατάλυση Δ) Ομογενής κατάλυση

5.22. Όταν ένας καταλύτης προστεθεί σε μία χημική αντίδραση που παριστάνεται από το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί, ποιο ή ποια από τα μεγέθη 1, 2 ή 3 θα μεταβληθεί-ούν;



Α) Το 1 και το 2 Β) Το 1 και το 3
Γ) Το 2 και το 3 Δ) Το 1, το 2 και το 3

5.23. Το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, οξειδώνεται προς CO_2 από όξινο διάλυμα $KMnO_4$ στους 70°C. Όταν λίγες σταγόνες του όξινου διαλύματος $KMnO_4$ προστεθούν σε θερμό διάλυμα $(COOH)_2$, παρέρχονται λίγα δευτερόλεπτα πριν το ιώδες διάλυμα του $KMnO_4$ αποχρωματιστεί. Στη συνέχεια προσθέτουμε λίγες ακόμη σταγόνες διαλύματος $KMnO_4$, οπότε το ιώδες χρώμα του εξαφανίζεται αμέσως. Με βάση τα παραπάνω, ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι ορθή;
Α) Η αντίδραση επιβραδύνεται από το εκλυόμενο CO_2
Β) Η αντίδραση αυτοκαταλύεται από το οξαλικό οξύ
Γ) Η αντίδραση αυτοκαταλύεται από τα ιόντα $Mn^{2+}(aq)$
Δ) το οξαλικό οξύ είναι σε περίσσεια

5.24. Ποια από τις χημικές εξισώσεις που ακολουθούν υπονοεί την παρουσία καταλύτη;
Α) Α + Β → Δ + Β Β) Α + Β → Γ + Δ
Γ) 2Α → Δ Δ) Α → Β + Γ

5.25. Οι χλωροφθοράνθρακες διασπώνται στην ανώτερη ατμόσφαιρα προς άτομα Cl(g) που εμπλέκονται στη διάσπαση του όζοντος, σύμφωνα με το μηχανισμό:

$$Cl(g) + O_3(g) \rightarrow ClO(g) + O_2(g)$$
$$ClO(g) + O_3(g) \rightarrow Cl(g) + 2O_2(g)$$

Με βάση τον παραπάνω μηχανισμό προκύπτει ότι:
Α) Τα άτομα Cl(g) είναι ο καταλύτης της αντίδρασης
Β) Το $O_2(g)$ είναι ο καταλύτης της αντίδρασης
Γ) Η συνολική εξίσωση της αντίδρασης είναι: $3O_2(g) \rightarrow 2O_3(g)$
Δ) Ο αριθμός των mol του $O_2(g)$ που παράγονται είναι ίσος με τον αριθμό των mol του $O_3(g)$ που καταναλώνονται

5.26. Να εξετάσετε την ισχύ των προτάσεων που ακολουθούν.
α) Για την μείωση της ταχύτητας αντιδράσεων που οδηγούν στην αλλοίωση των τροφίμων τα βάζουμε στο ψυγείο ή τον καταψύκτη.
β) Αν στο δοχείο της αντίδρασης: $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$, εισάγουμε ποσότητα HCl υπό σταθερή πίεση, η ταχύτητα της αντίδρασης δε μεταβάλλεται.
γ) Αν η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα μιας αντίδρασης, τότε η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 100°C θα εικοσαπλασιάζει την ταχύτητα.
δ) Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης καθώς μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης (E_a).

5.27. Δίνεται η χημική εξίσωση της αντίδρασης:

$$\mathbf{Fe(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow FeCl_2(aq) + H_2(g)$$

Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες. Να δικαιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
α) Η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl(aq) μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης.
β) Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται, όταν ο Fe(s) έχει τη μορφή σκόνης παρά τη μορφή σύρματος.
γ) Όταν αυξάνεται η πίεση υπό την οποία πραγματοποιείται η αντίδραση και η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η ταχύτητα της αντίδρασης πάντοτε αυξάνεται.

5.28. Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου, H_2O_2, προστίθεται σε διάλυμα NaI οξινισμένου με HCl και συμβαίνει η αντίδραση που ακολουθεί.

$$H_2O_2(aq) + 2NaI(aq) + 2HCl(aq) \rightarrow 2NaCl(aq) + I_2(aq) + 2H_2O(l)$$

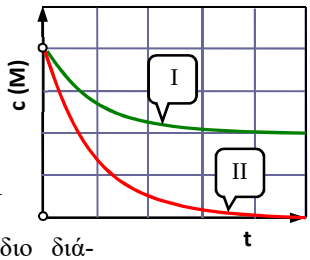
Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται με κάποιες μεταβολές στις συνθήκες, μία κάθε φορά. Για κάθε μία μεταβολή να εξηγήσετε την επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή).
α) Αύξηση της συγκέντρωσης του H_2O_2.
β) Μείωση της θερμοκρασίας του διαλύματος της αντίδρασης.
γ) Το διάλυμα του NaI(aq) παρασκευάζεται από σκόνη στερεού NaI(s) αντί για μεγάλους κρυστάλλους NaI(s).

5.29. Μία αντίδραση παρουσία καταλύτη γίνεται μέσω των παρακάτω δύο σταδίων:

Α + Β → Γ (γρήγορη αντίδραση) και
Γ + Δ → Ε + Β (γρήγορη αντίδραση)

α) Να γράψετε την εξίσωση της συνολικής αντίδρασης.
β) Ποια από τις ουσίες που συμμετέχουν στα δύο στάδια είναι ο καταλύτης της αντίδρασης; Ποιο είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης;

5.30. Έστω η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow \Gamma(g) + 2\Delta(g)$. Στο διπλανό διάγραμμα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των σωμάτων Α και Β σε συνάρτηση με το χρόνο και σε σταθερή θερμοκρασία T_1.



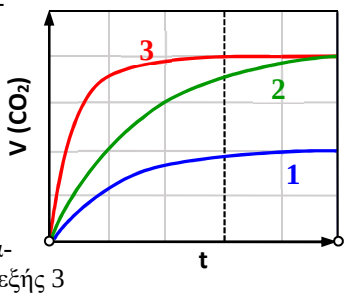
α) Να εξηγήσετε ποια καμπύλη αντιστοιχεί στο σώμα Α και ποια στο Β.
β) Να κατασκευάσετε το ίδιο διάγραμμα, αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε θερμοκρασία $T_2 > T_1$.
γ) Να κατασκευάσετε το διάγραμμα της συγκέντρωσης των Γ και Δ σε συνάρτηση με το χρόνο, σε ανάλογο σύστημα αξόνων, στη θερμοκρασία T_1.

5.31. Δίνεται η αντίδραση:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

α) Να υποδείξετε τρεις τρόπους (εκτός από τους καταλύτες και τις ακτινοβολίες) με τους οποίους μπορούμε να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης.

β) Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται ο όγκος του $CO_2(g)$, σε STP, σε σχέση με το χρόνο, όταν περίσσεια κόκκων $CaCO_3(s)$ συγκεκριμένου μεγέθους αντιδράσουν με διάλυμα HCl στις εξής 3 περιπτώσεις:



I. Περίσσεια $CaCO_3(s)$ αντιδρά με x L HCl 2 M.
II. Περίσσεια $CaCO_3(s)$ αντιδρά με x L HCl 1 M.
III. Περίσσεια $CaCO_3(s)$ αντιδρά με 2x L HCl 1 M.

Η θερμοκρασία είναι η ίδια και στις 3 περιπτώσεις. i. Να αντιστοιχήσετε τα διαγράμματα 1, 2 και 3 με τις περιπτώσεις I, II και III. ii. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

5.32. Σε δοχείο Α όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2, στους 400°C. Μετά από 10 s και πριν η αντίδραση ολοκληρωθεί βρίσκουμε ότι έχουν παραχθεί n_A = 0,8 mol HI. Επαναλαμβάνουμε το ίδιο πείραμα σε 3 δοχεία Β, Γ και Δ με τα ακόλουθα δεδομένα. Στο δοχείο Β όγκου 1 L εισάγουμε 2 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 400°C. Στο δοχείο Γ όγκου 2 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 400°C. Στο δοχείο Δ όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol H_2 και 1 mol I_2 στους 300°C.

i. Μετά από 10 s για τις ποσότητες n_B, $n_Γ$, $n_Δ$ του HI που βρίσκονται στα δοχεία Β, Γ και Δ αντίστοιχα ισχύει:

Α) $n_B > n_A$, $n_Γ > n_A$, $n_Δ > n_A$ Β) $n_B > n_A$, $n_Γ < n_A$, $n_Δ < n_A$
Γ) $n_B < n_A$, $n_Γ < n_A$, $n_Δ < n_A$ Δ) $n_B > n_A$, $n_Γ = n_A$, $n_Δ < n_A$

ii. Να εξηγήσετε γιατί η ταχύτητα με την οποία αρχίζει να πραγματοποιείται η αντίδραση στα δοχεία Γ και Δ διαφέρει από την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στο δοχείο Α.

5.33. Το καλαμοσάκχαρο υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow \underset{\text{γλυκόζη}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{φρουκτόζη}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

Να εξηγήσετε τις παρακάτω πειραματικές παρατηρήσεις:
Διάλυμα καλαμοσακχάρου για να υδρολυθεί πρέπει να θερμανθεί μέχρι βρασμού για πολύ χρόνο, ενώ παρουσία μικρής ποσότητας οξέος η υδρόλυση ολοκληρώνεται σε λίγα λεπτά.

5.34. α) Η αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει μικρή αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων. Παρόλα αυτά η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται θεαματικά. Γιατί;

β) Αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης: $A(g) \rightarrow B(g) + Γ(g)$. Σε δοχείο όγκου V που βρίσκεται σε θερμοκρασία 40°C εισάγεται ποσότητα A(g) και η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $υ_1$. Αν η ίδια ποσότητα του A(g) εισαχθεί στο ίδιο δοχείο αλλά σε θερμοκρασία 80°C η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $υ_2$. Να υπολογιστεί ο λόγος $υ_2/υ_1$.

5.35. Η κατεργασία του μυρμηκικού ή μεθανικού οξέος (HCOOH) με H_2SO_4 είναι ένας εύκολος τρόπος παρασκευής CO(g) στο εργαστήριο και διεξάγεται με βάση την εξίσωση:

$$HCOOH \rightarrow CO + H_2O$$

Χωρίς τη χρήση καταλύτη η αντίδραση είναι πολύ αργή σε θερμοκρασία δωματίου.

α) Να αναφέρετε έναν ενεργειακό παράγοντα για τον οποίο μία αντίδραση είναι πολύ αργή.

β) Με τη συμμετοχή καταλύτη η αντίδραση διεξάγεται με βάση τον παρακάτω μηχανισμό 3 σταδίων:

Στάδιο 1: $HCOOH + H^+ \rightarrow HCOOH_2^+$

Στάδιο 2: $HCOOH_2^+ \rightarrow H_2O + HCO^+$

Στάδιο 3: $HCO^+ \rightarrow CO + H^+$

i. Να αναγνωρίσετε τα ενδιάμεσα της αντίδρασης.
ii. Να αναγνωρίσετε τον καταλύτη της αντίδρασης.

5.36. Σε κλειστό δοχείο και σε θερμοκρασία Τ, ποσότητα αερίου HI διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

α) Πώς θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν ελαττωθεί ο όγκος του δοχείου; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Η διάσπαση του αερίου HI μπορεί να γίνει και καταλυτικά παρουσία Au(s). Πώς χαρακτηρίζεται η κατάλυση στην περίπτωση αυτή;

γ) Πώς ονομάζεται η θεωρία που ερμηνεύει ικανοποιητικά την παραπάνω κατάλυση;

5.37. Υδατικό διάλυμα της ουσίας A(aq) συγκέντρωσης 0,1 M αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα της ουσίας B(aq) 0,2 M ίσου όγκου. Από t = 0 οι ουσίες αντιδρούν, υπό σταθερή θερμοκρασία $θ_1$, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A(aq) + 3B(aq) \rightarrow 2Γ(aq) + Δ(aq)$$

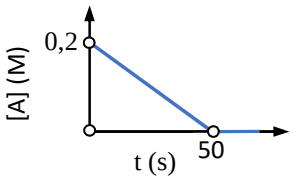
Τη χρονική στιγμή t = 500 s από την έναρξη της αντίδρασης βρέθηκε ότι: [Γ(aq)] = 0,05 M.

α) Να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των 3 άλλων συστατικών της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 500 s.

β) Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από t = 0 μέχρι t = 500 s.

γ) Το ίδιο πείραμα διεξάγεται με τις ίδιες αρχικές συγκεντρώσεις, αλλά σε μεγαλύτερη θερμοκρασία $θ_2$ ($θ_2 > θ_1$). Η [A(aq)] τη χρονική στιγμή t = 500 s από την έναρξη της αντίδρασης, θα είναι μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση σε σχέση με τη [A(aq)] στο 1ο πείραμα την ίδια χρονική στιγμή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

5.38. Με τη διαβίβασή της σε δοχείο με θερμαινόμενο Au(s) ως καταλύτη, η ουσία A(g) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση: 2A(g) → B(g) + 2Γ(g). Η μεταβολή της [A(g)] σε σχέση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό γράφημα.

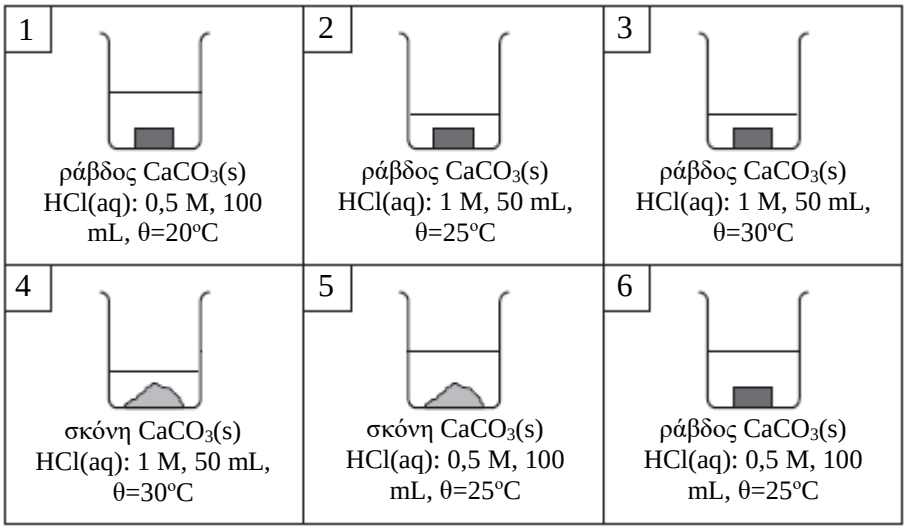


α) i. Με βάση το γράφημα να εξηγήσετε γιατί η ταχύτητα της αντίδρασης διατηρείται σταθερή με την πάροδο του χρόνου και να υπολογίσετε την τιμή της. ii. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των σωμάτων B(g) και Γ(g) για t ≥ 50 s. iii. Να χαρακτηρίσετε την κατάλυση ως ομογενή ή ετερογενή.
β) Να σχεδιάσετε τις γραφικές παραστάσεις, i. της ταχύτητας της αντίδρασης σαν συνάρτηση του χρόνου και ii. της μεταβολής της [B] και της [Γ] σαν συνάρτηση του χρόνου (σε κοινό διάγραμμα).

5.39. Φοιτητής μελετά την ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ σταθερής ποσότητας περίσσειας κιμωλίας, $CaCO_3(s)$ και αραιού διαλύματος υδροχλωρικού οξέος, HCl(aq), σύμφωνα με την εξίσωση:

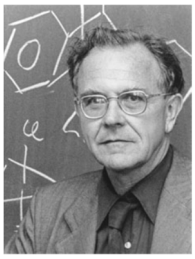
$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Για το σκοπό αυτό διεξάγει 6 πειράματα μεταβάλλοντας την μορφή της στερεής κιμωλίας (ράβδος ή σκόνη), τη συγκέντρωση του διαλύματος HCl (0,5 M ή 1 M) και τη θερμοκρασία (20ºC, 25ºC ή 30ºC). Οι αρχικές συνθήκες των 6 αυτών πειραμάτων εμφανίζονται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) Να εξηγήσετε γιατί μετά το πέρας όλων των πειραμάτων η συνολική ποσότητα (mol) του εκλυόμενου $CO_2(g)$ θα είναι η ίδια.
β) Ποια δύο από τα πειράματα 1-6 πρέπει να συγκριθούν ώστε να αναδειχθεί αποκλειστικά η επίδραση της συγκέντρωσης του HCl(aq) στην ταχύτητα της αντίδρασης;
γ) Σε ποιο από τα πειράματα η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι η μεγαλύτερη;
Σε όλες τις περιπτώσεις να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

Χημεία και… τέρατα: «Geoffrey Wilkinson»



Ο Sir (παρακαλώ!) Geoffrey Wilkinson (1921-1996). Άγγλος χημικός γεννημένος στο Yorkshire. Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1973. Καθηγητής στο Imperial College of Science and Technology, στο Πανεπιστήμιο Berkeley, στο Harvard και στο περίφημο MIT. Έγινε γνωστός για τις εργασίες του στις οργανομεταλλικές ενώσεις και κυρίως για τον περίφημο «καταλύτη Wilkinson», ένα σύμπλοκο του ροδίου (Rh) με τύπο: $Rh(PPh_3)_3Cl$, που χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων και στις εκλεκτικές υδρογονώσεις αλκενίων σε ομογενείς συνθήκες, π.χ. στις υδρογονώσεις φυτικών ελαίων για παραγωγή μαργαρίνης.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-10, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν **δεν** αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης;
Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Β) Η προσθήκη κατάλληλου καταλύτη
Γ) Η αύξηση της συγκέντρωσης ενός αντιδρώντος
Δ) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής ενός στερεού αντιδρώντος
Ε) Η αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης

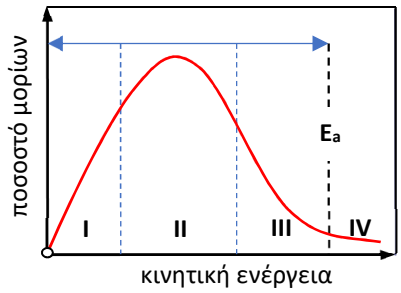
2. Με θέρμανση της φιάλης στην οποία διεξάγεται η αντίδραση: Α(ℓ) + Β(ℓ) → Γ(ℓ) + Δ(ℓ), η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται γιατί:
Α) αυξάνεται η ενθαλπία της αντίδρασης
Β) μειώνεται η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης
Γ) Ποσότητα των αντιδρώντων εξατμίζεται
Δ) αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια των αντιδρώντων μορίων

3. Σε κατάλληλο δοχείο εισάγονται ένα κομμάτι C(s) και ποσότητα CO_2(g) σε πίεση 1 atm και θερμοκρασία 1000 K, οπότε διεξάγεται η αντίδραση:

$$\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g),\ \Delta H = 172\ kJ$$

Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα προκαλέσει αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης;
Α) Μετατροπή του κομματιού του C(s) σε σκόνη
Β) Μείωση της θερμοκρασίας
Γ) Αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης
Δ) Μείωση της πίεσης στο δοχείο

4. Με βάση το διάγραμμα κατά Maxwell - Boltzmann που ακολουθεί σε ποια περιοχή αντιστοιχούν μόρια με την απαιτούμενη ενέργεια για αποτελεσματικές συγκρούσεις;



Α) Στην περιοχή I
Β) Στην περιοχή II
Γ) Στην περιοχή III
Δ) Στην περιοχή IV

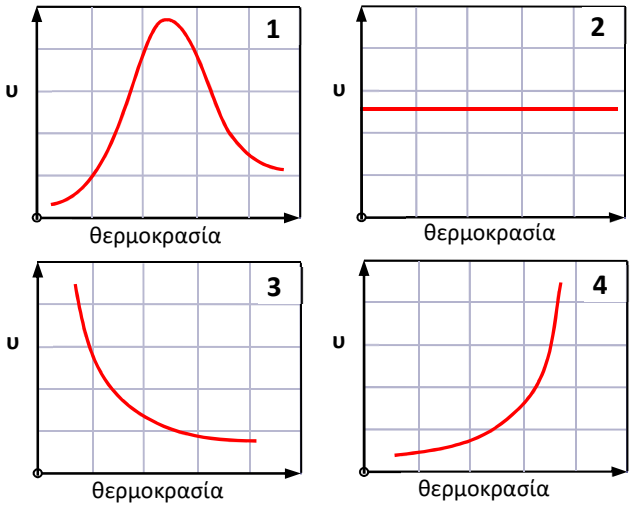
5. Η δράση ενός καταλύτη οφείλεται στη μείωση της:
Α) ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης
Β) ενθαλπίας των προϊόντων
Γ) ενθαλπίας των αντιδρώντων
Δ) ενθαλπίας της αντίδρασης

6. Για την αντίδραση που παριστάνεται με την εξίσωση:

$$N_2O(g) + NO(g) \rightarrow N_2(g) + NO_2(g)$$

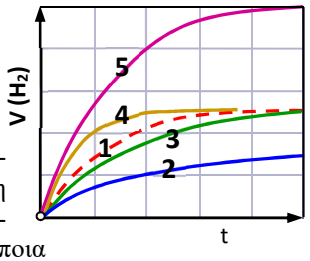
είναι γνωστές οι τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης και της ενθαλπίας της αντίδρασης, ίσες με E_a = 209 kJ.mol^{-1} και ΔΗ = −138 kJ·mol^{-1}. Πως θα μεταβληθούν τα μεγέθη αυτά παρουσία καταλύτη;
Α) Η E_a θα μειωθεί και η ΔΗ θα παραμείνει η ίδια
Β) Η E_a θα αυξηθεί και η ΔΗ θα παραμείνει η ίδια
Γ) Η E_a θα μειωθεί και η ΔΗ θα μειωθεί
Δ) Η E_a παραμείνει η ίδια και η ΔΗ θα μειωθεί

7. Για την αντίδραση **A(s)** + B(g) → Γ(g) + Δ(g) η σχέση της ταχύτητας (υ) της με τη θερμοκρασία, με ποιο από το παρακάτω διαγράμματα (1-4) αποδίδεται, συνήθως;



Α) Από το διάγραμμα 1 Β) Από το διάγραμμα 2
Γ) Από το διάγραμμα 3 Δ) Από το διάγραμμα 4

8. Σε ένα πείραμα ποσότητα ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl(aq) 1 M σύμφωνα με την εξίσωση: **Mg(s)** + 2HCl(aq) → $MgCl_2$(aq) + H_2(g). Σε ένα άλλο πείραμα η ίδια ποσότητα των ίδιων ρινισμάτων Mg(s) αντιδρά με περίσσεια διαλύματος HCl(aq) 2 M, στην ίδια θερμοκρασία. Αν στο 1ο πείραμα ο εκλυόμενος όγκος του H_2(g) σε συνάρτηση με το χρόνο δίνεται από την καμπύλη (1) στο διπλανό σχήμα, ποια καμπύλη θα αποδίδει τον εκλυόμενο όγκο του H_2(g) σε συνάρτηση με το χρόνο στην περίπτωση του 2ου πειράματος;



Α) Η καμπύλη (2) Β) Η καμπύλη (3)
Γ) Η καμπύλη (4) Δ) Η καμπύλη (5)
Ο όγκος του H_2 μετράται στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

9. Σε μία ανοικτή φιάλη γίνεται η αντίδραση:

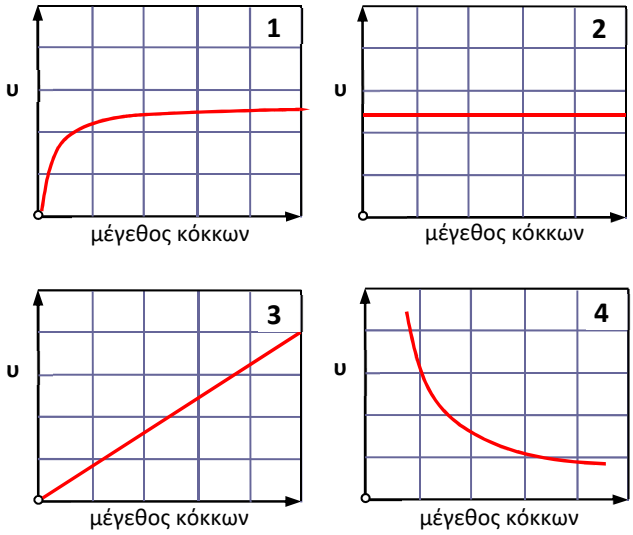
$$A(aq) + \mathbf{B(s)} \longrightarrow Γ(aq) + Δ(aq)$$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν <u>δεν</u> επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Η συγκέντρωση του Α(aq)
Β) Η εξωτερική πίεση του διαλύματος
Γ) Το μέγεθος των κόκκων του Β(s)
Δ) Η θερμοκρασία

10. Η σχέση της ταχύτητας (υ) της αντίδρασης,

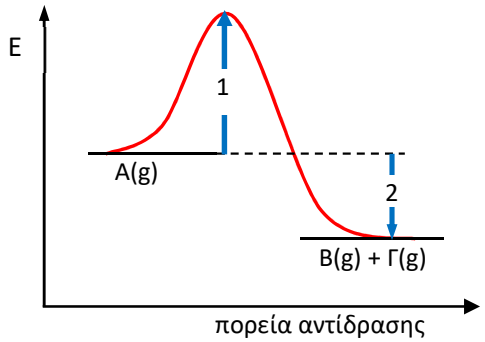
$$\mathbf{A(s)} + 2B(aq) \rightarrow Γ(aq) + Δ(aq)$$

με το μέγεθος των κόκκων του στερεού αντιδρώντος, με ποιο από το παρακάτω διάγραμμα (1-4) μπορεί να αποδοθεί;



Α) Από το διάγραμμα 1 Β) Από το διάγραμμα 2
Γ) Από το διάγραμμα 3 Δ) Από το διάγραμμα 4

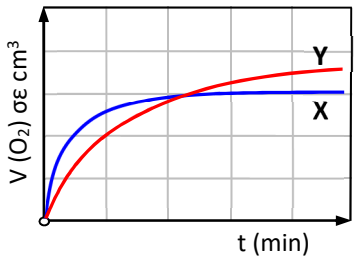
11. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα Α(g) και σε θερμοκρασία Τ πραγματοποιείται η αντίδραση: Α(g) → Β(g) + Γ(g). Το ενεργειακό διάγραμμα της αντίδρασης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί:



Η ίδια αντίδραση γίνεται ξανά με μοναδική αλλαγή την παρουσία Ni(s) ως καταλύτη.
α) i. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση ως εξώθερμη ή ενδόθερμη.
ii. Ποιο από τα διανύσματα (1) ή (2) του διαγράμματος αντιστοιχεί στην ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης;
iii. Να σημειώσετε αν η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως ομογενής ή ετερογενής.
iv. Να αναφέρετε τη θεωρία που είναι πιθανόν να εξηγεί την καταλυτική δράση του Ni(s).
Δεν απαιτούνται αιτιολογήσεις των απαντήσεων.
β) Να σημειώσετε αν και πως θα μεταβληθούν με την παρουσία καταλύτη τα εξής μεγέθη: i. Η ενθαλπία (ΔΗ) της της αντίδρασης. ii. Η ενθαλπία των αντιδρώντων και η ενθαλπία των προϊόντων. iii. Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. iv. Οι ποσότητες των Β(g) και Γ(g) στο τέλος της αντίδρασης. v. Ο χρόνος στο οποίο ολοκληρώνεται η αντίδραση. vi. Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α(g), για t = 0.
Δεν απαιτούνται αιτιολογήσεις των απαντήσεων.

12. Στην καμπύλη Χ του ακόλουθου γραφήματος παριστάνεται ο όγκος του οξυγόνου (O_2), ο οποίος εκλύεται κατά τη διάρκεια της καταλυτικής αποσύνθεσης διαλύματος υπεροξειδίου του υδρογόνου 1 Μ σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η αντίδραση είναι:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow O_2(g) + 2H_2O(\ell)$$

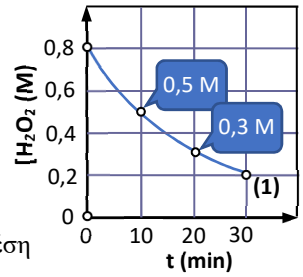


Να εξηγήσετε με ποια από τις παρακάτω μεταβολές παράγεται η καμπύλη Υ.
1. Προσθήκη επιπλέον ποσότητας H_2O.
2. Προσθήκη διαλύματος H_2O_2 0,1 Μ.
3. Χρήση διαφορετικού καταλύτη.
4. Ελάττωση της θερμοκρασίας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

……
……
……
……
……
……
……
……
……

13. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) διασπάται στα υδατικά του διαλύματα υπό σταθερή θερμοκρασία Τ, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$



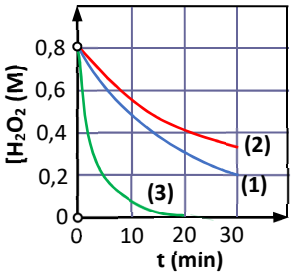
Στο διπλανό διάγραμμα εμφανίζεται η καμπύλη (1) που δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του $H_2O_2(aq)$ σε σχέση με το χρόνο από t = 0 μέχρι t = 30 min.

α) Να υπολογίσετε τη μέση ταχύτητα διάσπασης του $H_2O_2(aq)$ για τα χρονικά διαστήματα: i. 0-10 min και ii. 20-30 min. Να εξηγήσετε γιατί η ταχύτητα στο δεύτερο διάστημα είναι μικρότερη.

β) Η ίδια αντίδραση διεξάγεται παρουσία KI(aq) που λειτουργεί ως καταλύτης.

i. Να χαρακτηρίσετε την κατάλυση ως ομογενή ή ετερογενή.

ii. Ποια από τις καμπύλες (2) ή (3) θα δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του $H_2O_2(aq)$ σε σχέση με το χρόνο στην περίπτωση αυτή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

6

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ - ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Απλές και πολύπλοκες αντιδράσεις - Μηχανισμός αντίδρασης

Οι αντιδράσεις διακρίνονται στις απλές (ή στοιχειώδεις) και στις πολύπλοκες.

Οι στοιχειώδεις αντιδράσεις είναι αυτές που δε διαθέτουν ενδιάμεσα στάδια, δε μπορούν δηλαδή να αναλυθούν σε άλλες απλούστερες αντιδράσεις. Σε μία τέτοια αντίδραση όλα τα σώματα που εμπλέκονται, αντιδρώντα και προϊόντα, «φαίνονται» στην εξίσωση της αντίδρασης. Δεν υπάρχουν δηλαδή ενδιάμεσα σώματα που να παράγονται σε κάποιο στάδιο και να αναγεννώνται σε κάποιο επόμενο, ώστε να μην εμφανίζονται στη συνολική εξίσωση.

Τις περισσότερες φορές οι αντιδράσεις δεν είναι απλές, αλλά αποτελούνται από μία σειρά απλών αντιδράσεων, που το «άθροισμά» τους δίνει τη συνολική εξίσωση. Το σύνολο αυτό των απλών αντιδράσεων - σταδίων αποκαλείται μηχανισμός της αντίδρασης. Στα απλά στάδια μιας αντίδρασης εμφανίζονται και τα λεγόμενα ενδιάμεσα, τα οποία παράγονται σε κάποιο στάδιο του μηχανισμού, αλλά αναγεννώνται σε κάποιο από τα επόμενα και βέβαια δεν αντιστοιχούν ούτε σε προϊόντα ούτε σε αντιδρώντα. Τόσο ο μηχανισμός της αντίδρασης, όσο και τα ενδιάμεσα μπορούν να προσδιοριστούν **μόνο** πειραματικά.

Για παράδειγμα, η αντίδραση, $NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, πιστεύεται ότι συμβαίνει με τον εξής μηχανισμό δύο σταδίων:

1ο στάδιο	$2NO_2(g) \rightarrow NO_3(g) + NO(g)$
2ο στάδιο	$NO_3(g) + CO(g) \rightarrow NO_2(g) + CO_2(g)$
Συνολική εξίσωση	$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$

Το $NO_3(g)$ είναι ένα βραχύβιο ενδιάμεσο στην αντίδραση αυτή, καθώς παράγεται στο 1ο στάδιο και καταναλώνεται στο 2ο. Επομένως, δεν εμφανίζεται στη συνολική εξίσωση (το τονίζουμε πάλι, δεν είναι ούτε στα αντιδρώντα ούτε στα προϊόντα της αντίδρασης!).

Πρέπει να σημειωθεί ότι βλέποντας μια χημική εξίσωση δε μπορούμε να ξέρουμε αν η αντίδραση που αντιστοιχεί είναι απλή ή αν αποτελείται από ενδιάμεσες αντιδράσεις - στάδια, διαθέτει δηλαδή μηχανισμό. Τόσο η ύπαρξη μηχανισμού, όσο και τα ενδιάμεσα στάδια μπορούν να προκύψουν μόνο πειραματικά και όχι «βλέποντας» την εξίσωση της αντίδρασης.

2. Νόμος ταχύτητας αντίδρασης

Είδαμε στην προηγούμενη ενότητα ότι η ταχύτητα της αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων. Έτσι, για κάθε χημική αντίδραση υπάρχει μία μαθηματική έκφραση που συσχετίζει την ταχύτητα της αντίδρασης με τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Η μαθηματική αυτή σχέση ονομάζεται νόμος της ταχύτητας.

Ειδικά και μόνο στην περίπτωση απλών αντιδράσεων η ταχύτητα υ της αντίδρασης μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωσή της, καθώς είναι ανάλογη με το γινόμενο των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων σωμάτων, καθεμία υψωμένη στο στοιχειομετρικό της συντελεστή. Π.χ. για την απλή αντίδραση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow Γ(g),$$

ισχύει: $υ = k\cdot[A]\cdot[B]^2$. Η σταθερά k ονομάζεται **σταθερά ταχύτητας** και η τιμή της εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία (και φυσικά από τη φύση των αντιδρώντων σωμάτων) και όχι από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων.

Οι περισσότερες, όμως, αντιδράσεις δεν είναι απλές και επομένως ο νόμος ταχύτητας δεν προκύπτει από την εξίσωση της αντίδρασης. Έτσι, ο νόμος της αντίδρασης προκύπτει μόνο πειραματικά.

Οι αριθμοί x και y παίρνουν τις περισσότερες φορές ακέραιες τιμές: 0, 1, 2…, χωρίς να αποκλείονται κλασματικοί ή και αρνητικοί αριθμοί!

Γενικά, στις περισσότερες αντιδράσεις ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης: $αA + βB \rightarrow γΓ + δΔ$ (α, β, γ και δ συντελεστές) έχει τη μορφή:

$$\boxed{υ = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y}$$

Τα **στερεά** αντιδρώντα σώματα παραλείπονται από το νόμο της ταχύτητας, καθώς η ταχύτητα εξαρτάται από το εμβαδόν της επιφανείας τους και όχι από τη συνολική τους

Με βάση τον παραπάνω νόμο αντίδρασης, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως x τάξης ως προς το αντιδρών A και y τάξης ως προς το B, ενώ η συνολική τάξη της αντίδρασης είναι ίση με (x + y).

Στην περίπτωση που η αντίδραση δεν είναι απλή, θα ισχύει: $x \neq α$ ή $y \neq β$ ή και τα δύο. Η σταθερά k λέγεται, όπως είπαμε και προηγουμένως, **σταθερά ταχύτητας**, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη φύση των αντιδρώντων και είναι αριθμητικά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης, όταν οι συγκεντρώσεις καθενός από τα αντιδρώντα είναι 1 M.

Υπάρχουν αντιδράσεις στις οποίες οι εκθέτες στο νόμο ταχύτητας είναι ίδιοι με τους αντίστοιχους συντελεστές, αλλά δεν είναι απλές. Π.χ. η αντίδραση, $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ έχει νόμο ταχύτητας $υ = k\cdot[NO]^2\cdot[O_2]$ αλλά αποτελείται από στάδια !

Οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k δεν είναι πάντα ίδιες και εξαρτώνται από την τάξη της αντίδρασης. Έτσι, για μια αντίδραση τρίτης τάξης στην οποία ο νόμος ταχύτητας έχει τη μορφή $υ = k\cdot[A]^2\cdot[B]$, οι μονάδες της σταθεράς k θα είναι:

Μαθηματική έκφραση της k	Μονάδες της k
$k = \dfrac{υ}{[A]^2\cdot[B]}$	$\dfrac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{mol^3\cdot L^{-3}} = \dfrac{L^2}{mol^2\cdot s}$

Ο πειραματικός προσδιορισμός του νόμου ταχύτητας, δηλαδή η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, είναι πολύ σημαντικός, καθώς οδηγεί στη διερεύνηση του μηχανισμού της αντίδρασης. Έτσι, με βάση τον πειραματικά προσδιοριζόμενο νόμο της ταχύτητας μιας αντίδρασης μπορεί να προταθεί κάποιος μηχανισμός, ο οποίος βέβαια απαιτεί επιπλέον πειραματικά δεδομένα για να επιβεβαιωθεί.

Εφαρμογή 1

Δίνεται η αντίδραση που παριστάνεται από τη χημική εξίσωση:

$$NO_2(g) + 2HCl(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g) + Cl_2(g)$$

α) *Ποιος θα ήταν ο νόμος ταχύτητας αν η αντίδραση ήταν απλή;*

β) *Με βάση πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]$. Ποια η τάξη της αντίδρασης;*

γ) *Ποιες οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας k, αν η ταχύτητα μετριέται σε $M\cdot s^{-1}$;*

α) Με βάση τα όσα εκθέσαμε παραπάνω για το νόμο ταχύτητας των απλών αντιδράσεων, θα είχαμε: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]^2$. Έτσι, αν η αντίδραση ήταν απλή, θα έπρεπε να ήταν 3ης τάξης.

β) Προσέχουμε το άθροισμα των εκθετών στον πραγματικό (πειραματικό) νόμο ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[NO_2]\cdot[HCl]$: 1 + 1 = 2. Επομένως, η αντίδραση είναι 2ης τάξης.

γ)

Μαθηματική έκφραση της k	Μονάδες της k
$k = \dfrac{\upsilon}{[NO_2]\cdot[HCl]}$	$\dfrac{mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}}{mol^2\cdot L^{-2}} = \dfrac{L}{mol\cdot s}$

Γενικά, για μία αντίδραση τάξης n, η μονάδα για τη σταθερά ταχύτητας είναι $M^{1-n}\ s^{-1}$. Έτσι, για μία αντίδραση 1ης τάξης (n = 1) η μονάδα για τη σταθερά ταχύτητας είναι s^{-1}, για μία αντίδραση 2ης τάξης είναι $M^{-1}\ s^{-1}$ ($L\ mol^{-1}\ s^{-1}$) κτλ. Επίσης, για μία αντίδραση μηδενικής τάξης ($\upsilon = k$) η μονάδα είναι $M\cdot s^{-1}$.

Εμείς εδώ θα ασχοληθούμε με μία ειδική περίπτωση πολύπλοκων αντιδράσεων ο μηχανισμός των οποίων περιλαμβάνει μονόδρομες (→) αντιδράσεις και μάλιστα κάποιο στάδιο του μηχανισμού είναι πολύ πιο αργό σε σχέση με όλα τα άλλα. Στην περίπτωση αυτή <u>το καθοριστικό στάδιο είναι το πιο αργό στάδιο και ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης είναι αυτός του πιο αργού σταδίου.</u>

Ας δούμε τις εφαρμογές που ακολουθούν.

Εφαρμογή 2

Το NO αντιδρά με το Cl_2 σύμφωνα με την εξίσωση, $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$. Για την αντίδραση αυτή έχει προταθεί ο εξής μηχανισμός δύο σταδίων:

$$NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow NOCl_2(g) \qquad \textit{γρήγορο στάδιο}$$
$$NOCl_2(g) + NO(g) \rightarrow 2NOCl(g) \qquad \textit{αργό στάδιο}$$

Ποιος θα είναι ο νόμος ταχύτητας και η τάξη της αντίδρασης με βάση τον παραπάνω μηχανισμό; Ποιο είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης;

Ξέρουμε ότι η ταχύτητα μιας αντίδρασης που αποτελείται από στάδια καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο, και μάλιστα όταν το αργό στάδιο είναι σημαντικά πιο αργό από τα υπόλοιπα ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης θα είναι ο νόμος ταχύτητας του σταδίου αυτού. Έτσι, για την παραπάνω αντίδραση θα έχουμε: $\upsilon = k\cdot[NOCl_2]\cdot[NO]$. Προφανώς, η αντίδραση είναι 2ης τάξης.

Παρατηρούμε ότι η ένωση $NOCl_2$ παράγεται στο 1ο στάδιο του μηχανισμού και αναγεννάται στο 2ο, οπότε αποτελεί το ενδιάμεσο του μηχανισμού.

Εφαρμογή 3

Διαπιστώθηκε ότι η ταχύτητα της αντίδρασης, $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, ακολουθεί τον νόμο: $υ = k·[A]·[B]$. Με βάση το δεδομένο αυτό τι συμπέρασμα προκύπτει; Να προτείνετε ένα πιθανό μηχανισμό για την αντίδραση.

Κατ' αρχάς η αντίδραση δεν είναι απλή. Θεωρώντας ότι ένα από τα στάδια του μηχανισμού της αντίδρασης είναι πολύ πιο αργό από τα άλλα και με βάση το νόμο της ταχύτητας προκύπτει ότι στο στάδιο αυτό θα εμπλέκονται 1 μόριο Α και 1 μόριο Β. Με βάση το σκεπτικό αυτό θα μπορούσαμε να προτείνουμε τον εξής μηχανισμό:

$A(g) + B(g) \rightarrow E(g)$ πολύ αργό στάδιο
$E(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$ γρήγορο στάδιο

$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$

Πρέπει να σημειωθεί ότι ο προτεινόμενος μηχανισμός ταιριάζει απλά με τα πειραματικά δεδομένα. Δεν είναι απαραίτητα ο σωστός, θα μπορούσε να ήταν, όμως!

3. Μεθοδολογία ασκήσεων: Μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων

Είδαμε ότι ο νόμος ταχύτητας σε μία αντίδραση είναι μία μαθηματική έκφραση που περιγράφει την εξάρτηση της ταχύτητας από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων σωμάτων στην οποία εμφανίζεται και η σταθερά (k) της ταχύτητας.

Η μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων είναι μία κοινή πρακτική για προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας μιας αντίδρασης. Συνίσταται στον προσδιορισμό της αρχικής ταχύτητας (δηλαδή για t = 0) μιας αντίδρασης σε μία σειρά πειραμάτων καθένα από τα οποία διαφέρει σε κάποια από τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Με τη μέθοδο αυτή μπορούμε να προσδιορίσουμε την τάξη της αντίδρασης αλλά και τη σταθερά k του νόμου της ταχύτητας.

Ας δούμε τη μέθοδο αυτή αναλυτικά με βάση την εφαρμογή που ακολουθεί:

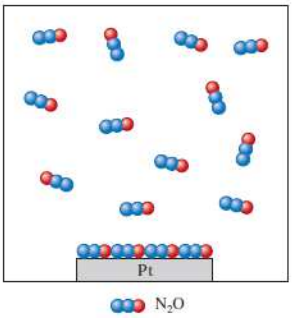
Εφαρμογή 4

Προσδιορίσαμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, $O_2(g) + 2NO(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ σε μία σειρά τριών πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	*Αρχικές συγκεντρώσεις (M)*		*Αρχική ταχύτητα ($υ_0$)*
	$[O_2]_0$	$[NO]_0$	$(M·s^{-1})$
1	0,01	0,01	$3·10^{-3}$
2	0,02	0,01	$6·10^{-3}$
3	0,01	0,03	$2,7·10^{-2}$

Να προσδιορίσετε το νόμο της ταχύτητας, την τάξη της αντίδρασης καθώς και την τιμή και τις μονάδες της σταθεράς k.

Αντιδράσεις μηδενικής τάξης!
Οι αντιδράσεις μηδενικής τάξης απαντώνται σε περιπτώσεις που μία ένωση αντιδρά στην επιφάνεια ενός καταλύτη, π.χ. η αντίδραση διάσπασης του $N_2O(g)$ σε επιφάνεια Pt(s):
$2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$
Όταν η επιφάνεια του καταλύτη καλύπτεται πλήρως από τα μόρια του $N_2O(g)$, η αύξηση της συγκέντρωσής του δεν έχει πια επίδραση στην ταχύτητα της αντίδρασης.



Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε υψηλή θερμοκρασία αλλά χωρίς την παρουσία καταλύτη δεν είναι πια μηδενικής τάξης!

Έστω υ = k·$[O_2]^x$·$[NO]^y$ η μαθηματική έκφραση του νόμου της ταχύτητας. Αντικαθιστούμε διαδοχικά τις τιμές από τα πειράματα 1, 2 και 3:

$$3\cdot10^{-3} = k\cdot0,01^x\cdot0,01^y \quad (1)$$
$$6\cdot10^{-3} = k\cdot0,02^x\cdot0,01^y \quad (2)$$
$$27\cdot10^{-3} = k\cdot0,01^x\cdot0,03^y \quad (3)$$

Διαιρούμε κατά μέλη τις εξισώσεις (1) και (2) ώστε να απλοποιηθεί το y και να υπολογίσουμε το x:

$$\frac{6\cdot10^{-3}}{3\cdot10^{-3}} = \frac{k\cdot0,02^x\cdot0,01^y}{k\cdot0,01^x\cdot0,01^y}\ ,\ 2 = 2^x,\ x = 1$$

Διαιρούμε κατά μέλη τις εξισώσεις (3) και (1) ώστε να απλοποιηθεί το x και να υπολογίσουμε το y:

$$\frac{27\cdot10^{-3}}{3\cdot10^{-3}} = \frac{k\cdot0,01^x\cdot0,03^y}{k\cdot0,01^x\cdot0,01^y}\ ,\ 9 = 3^y,\ y = 2$$

Άρα, ο νόμος ταχύτητας είναι: υ = k·$[O_2]$·$[NO]^2$ και η τάξη της αντίδρασης είναι 1 + 2 = 3.
Για την εύρεση της τιμής της σταθεράς k αντικαθιστούμε σε μία από τις εξισώσεις (1), (2) ή (3). Π.χ. με βάση την εξίσωση (1), έχουμε:

$$3\cdot10^{-3} = k\cdot0,01\cdot0,01^2 \quad (1),\ k = \frac{3\cdot10^{-3}}{10^{-6}} = 3\cdot10^3\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$$

ΛΥΜΕΝΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Η αντίδραση: 2Α(g) + Β(g) → 3Γ(g) **πραγματοποιείται σε κατάλληλες συνθήκες σε δοχείο όγκου** 2 L**. Οι αρχικές ποσότητες των Α και Β είναι ίσες με** 5 mol **το καθένα. Μετά από** t = 10 s **από την έναρξη της αντίδρασης, στο δοχείο της αντίδρασης βρέθηκαν** 3 mol **του Γ.**
α) Ποιες οι ποσότητες των Α και Β υπάρχουν στο δοχείο για t = 10 s**;**
β) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για το διάστημα 0-10 s**.**
γ) i. Περαιτέρω μελέτες έδειξαν ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι υ = k·[A]·[B]**. Η αντίδραση είναι απλή ή γίνεται σε στάδια; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας και να καθορίσετε την τάξη της αντίδρασης.**
ii. Να εξετάσετε αν ο μηχανισμός:

Α(g) + Β(g) → Δ(g) + 2Γ(g) **(γρήγορο στάδιο)**
Β(g) + Δ(g) → Γ(g) **(αργό στάδιο)**

μπορεί να είναι ένας πιθανός μηχανισμός για την αντίδραση.

ΛΥΣΗ
α) Κατασκευάζουμε τον γνωστό πίνακα με τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων:

(mol)	2A(g) +	B(g) →	3Γ(g)
Αρχικά (t = 0)	5	5	—
Μεταβολές	–2x	–x	3x
Τελικά (t = 10 s)	5 − 2x	5 − x	3x

Με βάση τα δεδομένα της αντίδρασης θα ισχύει: 3x = 3, άρα: x = 1 mol. Άρα, οι ποσότητες των A και B στο δοχείο για t = 10 s θα είναι: 5 − 2x = 3 mol A και 5 − x = 4 mol B.

β) Η ταχύτητα ορίζεται από τη σχέση: $\upsilon = -\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$

Έτσι: $\upsilon = \frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{1}{3}\cdot\frac{1,5\ M}{10\ s} = 0,05\ M\cdot s^{-1}$

γ) i. Αν η αντίδραση ήταν απλή ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής: $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$ και η αντίδραση θα ήταν 3ης τάξης. Επειδή ο νόμος ταχύτητας είναι της μορφής: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$ η αντίδραση θα είναι 2ης τάξης και άρα θα γίνεται σε στάδια.

ii. Σε ένα πιθανό μηχανισμό, το στάδιο που καθορίζει την ταχύτητα της (συνολικής) αντίδρασης είναι το αργό στάδιο. Στον προτεινόμενο μηχανισμό, ο νόμος ταχύτητας θα ήταν της μορφής: $\upsilon = k\cdot[B]\cdot[\Delta]$, όπου Δ είναι το ενδιάμεσο της αντίδρασης. Επομένως, ο μηχανισμός που αναφέρεται δεν είναι δυνατός.

2. Σε ένα δοχείο, που κλείνεται με ευκίνητο έμβολο και το οποίο περιέχει ποσότητα CO_2 εισάγεται περίσσεια σκόνης C(s) σε λεπτό διαμερισμό. Το σύστημα θερμαίνεται στους 227°C**, οπότε αρχίζει να αντιδρά σύμφωνα με την απλή αντίδραση:**

$$CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightarrow 2CO(g)$$

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 4\cdot10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$**, ενώ η πίεση διατηρείται σταθερή στις** 4,1 atm**. Να υπολογιστούν:**
α) Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης.
β) Οι συγκεντρώσεις των αερίων μέσα στο δοχείο, όταν η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_2 = 10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$**.**
Δίνεται: $R = 0,082\ L\cdot atm\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Κατά την έναρξη της αντίδρασης το μοναδικό αέριο που υπάρχει στο δοχείο της αντίδρασης είναι το CO_2. Από την καταστατική εξίσωση των (ιδανικών) αερίων, έχουμε:

$$P\cdot V_1 = n_1\cdot R\cdot T,$$

όπου n_1 τα αρχικά mol του CO_2. Από την εξίσωση αυτή προκύπτει:

$$P = \frac{n_1}{V_1}\cdot RT = [CO_2]_1\cdot RT,\quad [CO_2]_1 = \frac{P}{R\cdot T} = \frac{4,1}{0,082\cdot 500} = 0,1\ M$$

Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\upsilon_1 = k\cdot[CO_2]_1,\ k = \frac{\upsilon_1}{[CO_2]_1} = 4\cdot10^{-4}\ s^{-1}$$

β) Τη χρονική στιγμή t_2 ισχύει: $[CO_2]_2 = \frac{\upsilon_2}{k} = \frac{10^{-5}}{4 \cdot 10^{-4}} = 0,025\ M$

Στην περίπτωση αυτή στο δοχείο της αντίδρασης θα συνυπάρχουν το CO_2 που δεν έχει αντιδράσει ακόμη σε συγκέντρωση $[CO_2]_2$ με το CO που έχει παραχθεί σε συγκέντρωση $[CO]_2$. Από την καταστατική εξίσωση, έχουμε:

$$P \cdot V_2 = (n_{CO_2} + n_{CO}) \cdot R \cdot T,\quad P = \frac{(n_{CO_2} + n_{CO})}{V_2} \cdot R \cdot T = ([CO_2] + [CO]) \cdot R \cdot T$$

$$[CO_2] + [CO] = \frac{P}{R \cdot T} = \frac{4,1}{0,082 \cdot 500} = 0,1\ M$$

Από τη γνωστή συγκέντρωση του CO_2, προκύπτει: $[CO]_2 = 0,075$ M.

3. Για προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης: 2Α + Β + Γ → προϊόντα**, έγιναν 4 πειράματα σε δοχείο όγκου** V = 1 L **στην ίδια θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στο πίνακα που ακολουθεί:**

	αρχική [Α], M	αρχική [Β], M	αρχική [Γ], M	αρχική ταχύτητα, $M \cdot min^{-1}$
Πείραμα 1	0,1	0,1	0,1	$3 \cdot 10^{-4}$
Πείραμα 2	0,3	0,2	0,1	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Πείραμα 3	0,3	0,1	0,1	$9 \cdot 10^{-4}$
Πείραμα 4	0,3	0,2	0,2	$3,6 \cdot 10^{-3}$

α) Ποιος είναι ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης;
γ) Στο πείραμα 4 **σε κάποια χρονική στιγμή t η ποσότητα του Α είναι ίση με** 0,1 mol**. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική αυτή στιγμή;**

ΛΥΣΗ

Η μέθοδος αυτή για τον προσδιορισμό του νόμου της ταχύτητα μιας αντίδρασης αναφέρεται ως **μέθοδος των αρχικών ταχυτήτων**.

α) Έστω $\upsilon = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^z$ ο νόμος ταχύτητας της παραπάνω αντίδρασης. Τον εφαρμόζουμε διαδοχικά για τα 4 πειράματα:

$$3 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,1^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z \qquad (1)$$
$$18 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,1^z \qquad (2)$$
$$9 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z \qquad (3)$$
$$36 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,3^x \cdot 0,2^y \cdot 0,2^z \qquad (4)$$

Διαιρώντας κατά μέλη την εξίσωση (3) με την (1), έχουμε:

$$\frac{(3)}{(1)}:\ \frac{9}{3} = \frac{0,3^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z}{0,1^x \cdot 0,1^y \cdot 0,1^z},\ 3 = \left(\frac{0,3}{0,1}\right)^x,\quad x = 1$$

Με ανάλογο τρόπο, διαιρώντας κατά μέλη την (2) με την (3), έχουμε:

$$\frac{(2)}{(3)}:\ \frac{18}{9}=\frac{0,3^x\cdot 0,2^y\cdot 0,1^z}{0,3^x\cdot 0,1^y\cdot 0,1^z},\ 2=\left(\frac{0,2}{0,1}\right)^y,\ \ y=1$$

Τέλος, διαιρώντας κατά μέλη την (4) με την (2), έχουμε:

$$\frac{(4)}{(2)}:\ \frac{36}{18}=\frac{0,3^x\cdot 0,2^y\cdot 0,2^z}{0,3^x\cdot 0,2^y\cdot 0,1^z},\ 2=\left(\frac{0,2}{0,1}\right)^z,\ \ z=1$$

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]\cdot[\Gamma]$

β) Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης υπολογίζεται με αντικατάσταση σε μία οποιαδήποτε από τις σχέσεις (1) - (4), π.χ. στην (1):

$$3\cdot 10^{-4} = k\cdot 0,1\cdot 0,1\cdot 0,1,\ \ 3\cdot 10^{-4} = k\cdot 10^{-3},\ \ \ k = 0,3\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}.$$

γ) Κατασκευάζουμε το γνωστό πίνακα με τις ποσότητες των αντιδρώντων από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t:

(mol)	**2A**	**+**	**B**	**+**	**Γ**	**→**	**προϊόντα**
Αρχικά (t = 0)	0,3		0,2		0,2		
Αντιδρούν	–2x		–x		–x		
Τελικά (t)	0,3 – 2x		0,2 – x		0,2 – x		

Ισχύει: 0,3 – 2x = 0,1, x = 0,1. Επομένως, οι συγκεντρώσεις των 3 αντιδρώντων συστατικών τη χρονική στιγμή t θα είναι: [A] = 0,1 M, [B] = 0,1 M, [Γ] = 0,1 M. Η ταχύτητα τη χρονική στιγμή t θα είναι: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]\cdot[\Gamma] = 0,3\cdot 0,1\cdot 0,1\cdot 0,1 = 3\cdot 10^{-4}$ (βλέπε πείραμα 1).

4. Σε δοχείο όγκου 2 L **εισάγονται** 14,6 g **ισομοριακού μίγματος** H_2 **και** Cl_2**. Το μίγμα θερμαίνεται και πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση (1):**

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g),$$

για την οποία ο νόμος ταχύτητας προσδιορίστηκε πειραματικά ότι είναι: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$ **(**$k = 5\ mol^{-1}\cdot L\cdot s^{-1}$**). Διαπιστώθηκε ότι μετά από** $t_1 = 20$ s **έχουν ελευθερωθεί** $q_1 = 5,28$ kcal **και μετά από** $t_2 = 40$ s **από την έναρξη της αντίδρασης έχουν ελευθερωθεί επιπλέον** $q_2 = 1,76$ kcal**.**
α) Να υπολογιστεί ο αριθμός των mol του HCl **που έχει παραχθεί μετά από** 20 s**, καθώς και η ταχύτητα** υ_1 **της αντίδρασης για** $t = t_1$**.**
β) Να υπολογιστεί ο αριθμός των mol του HCl που έχει παραχθεί μετά από 40 s**, καθώς και η ταχύτητα** υ_2 **της αντίδρασης για** $t = t_2$**. Να εξηγήσετε γιατί** $\upsilon_2 < \upsilon_1$ **και γιατί** $q_2 < q_1$**.**
Η αντίδραση (1) έχει $\Delta H = -44$ kcal**. Όλα τα ποσά θερμότητας και η ενθαλπία μετρήθηκαν στις ίδιες συνθήκες.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω x ο αριθμός mol κάθε συστατικού στο αρχικό μίγμα H_2 και Cl_2.

$$2x + 71x = 14,6,\ \ 73x = 14,6,\ \ x = 0,2\ mol$$

(mol)	$H_2(g)$ +	$Cl_2(g)$ →	$2HCl(g)$, $\Delta H = -44$ kcal
Αρχικά (t = 0)	0,2	0,2	—
Αντιδρούν	−y	−y	—
Παράγονται	—	—	2y
Τελικά (t_1 = 20s)	0,2 − y	0,2 − y	2y

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από t = 0 μέχρι t_1 = 20 s θα ισχύει: 44y = 5,28, y = 0,12 mol. Επομένως, τη χρονική στιγμή t_1 = 20 s θα έχουμε στο δοχείο: 0,2 – y = 0,08 mol H_2, 0,2 – y = 0,08 mol Cl_2 και 2y = 0,24 mol HCl.

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από τη σχέση: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$. Αντικαθιστώντας προκύπτει: $\upsilon_1 = 5\cdot 0{,}04\cdot 0{,}04 = 8\cdot 10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.

β) Για το χρονικό διάστημα $\Delta t = t_1 - t_2$ συμπληρώνουμε τον εξής πίνακα:

(mol)	$H_2(g)$ +	$Cl_2(g)$ →	$2HCl(g)$, $\Delta H = -44$ kcal
Αρχικά (t = 0)	0,08	0,08	0,24
Αντιδρούν	–ω	–ω	—
Παράγονται	—	—	2ω
Τελικά (t_1 = 20s)	0,08 – ω	0,08 – ω	0,24 + 2ω

Με βάση το ποσό θερμότητας που εκλύεται από t_1 = 20 s μέχρι t_2 = 40 s, ισχύει:

44ω = 1,76, ω = 0,04 mol

Τη χρονική στιγμή t_1 = 20 s θα έχουμε στο δοχείο: 0,08 – ω = 0,04 mol H_2, 0,08 – ω = 0,04 mol Cl_2 και 0,24 + 2ω = 0,32 mol HCl.

Η ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από τη σχέση: $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[Cl_2]$. Αντικαθιστώντας, προκύπτει: $\upsilon_2 = 5\cdot 0{,}02\cdot 0{,}02 = 2\cdot 10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$. Παρατηρούμε ότι προφανώς ισχύει: $\upsilon_2 < \upsilon_1$, καθόσον με την πάροδο του χρόνου μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, οπότε μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Επίσης, ισχύει: $q_2 < q_1$, δηλαδή ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται, όσο η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

6.1. Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης:

$A(g) + B(g) \rightarrow Γ(g) + Δ(g)$,

μπορεί να αυξηθεί με:
Α) αύξηση της [Β] Β) αύξηση της θερμοκρασίας
Γ) αύξηση των [Α] και [Β] Δ) μείωση της [Δ]

6.2. Η αντίδραση, $A(g) + B(g) \rightarrow Γ(g)$:
Α) είναι 2ης τάξης Β) δεν είναι 2ης τάξης
Γ) δεν αποκλείεται να είναι 2ης τάξης
Δ) είναι 1ης τάξης ως προς το Α και 1ης τάξης ως προς το Β

6.3. Αν η ταχύτητα μιας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση, $υ = k\cdot[A]\cdot[B]$, τότε:
Α) τα μοναδικά αντιδρώντα είναι τα σώματα Α και Β
Β) η αντίδραση είναι δευτέρας τάξης
Γ) οι συντελεστές των Α και Β στη στοιχειομετρική εξίσωση είναι 1 και 1, αντίστοιχα
Δ) η αντίδραση είναι απλή

6.4. Στην απλή αντίδραση: $A(g) + B(g) \rightarrow Γ(g)$, αν οι συγκεντρώσεις των Α και Β διπλασιαστούν ταυτόχρονα, η ταχύτητα της αντίδρασης:
Α) θα μειωθεί στο μισό της αρχικής Β) θα αυξηθεί 2 φορές
Γ) δε θα μεταβληθεί Δ) θα αυξηθεί 4 φορές

6.5. Ποιοι από τους παράγοντες I, II και III επηρεάζουν την τιμή της σταθεράς (k) της ταχύτητας της αντίδρασης:

$2A(g) \rightarrow B(g)$;

I: Η συγκέντρωση του Α II: Η πίεση III: Η θερμοκρασία
Α) I, II και III Β) I και II Γ) II και III Δ) III

6.6. Ποια από τις μαθηματικές εκφράσεις που ακολουθούν είναι ο νόμος ταχύτητας της απλής αντίδρασης,

$\mathbf{CaO(s)} + CO_2(g) \rightarrow \mathbf{CaCO_3(s)}$;

Α) $υ = k\cdot[CaO]\cdot[CO_2]$ Β) $υ = k\cdot[CO_2]$
Γ) $υ = k\cdot[CaCO_3]$ Δ) $υ = k/[CO_2]$

6.7. Στον πίνακα που ακολουθεί περιέχονται οι συγκεντρώσεις της ουσίας Α στην αντίδραση: $αA(g) \rightarrow B(g)$, σε διάφορες χρονικές στιγμές.

Χρόνος (min)	0	2	4	6	8
[A] (mol. L^{-1})	1	0,8	0,6	0,4	0,2

Από τη μελέτη του πίνακα αυτού προκύπτει ότι η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $αA \rightarrow B$, είναι:
Α) 1ης τάξης Β) 2ης τάξης
Γ) 3ης τάξης Δ) μηδενικής τάξης

6.8. Η αντίδραση, $2X(g) + Y(g) \rightarrow 2Z(g)$, έχει νόμο ταχύτητας: $υ = k\cdot[X]^2\cdot[Y]$. Σε τρία δοχεία Α, Β, Γ με όγκους V, V και 2V αντίστοιχα εισάγουμε αρχικά: στο δοχείο Α α mol X(g) και α mol Y(g), στο δοχείο Β α mol X(g) και 2α mol Y(g) και στο δοχείο Γ 2α mol X(g) και 2α mol Y(g). Η θερμοκρασία και στα τρία δοχεία διατηρείται σταθερή στους θ°C. Για την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στα τρία δοχεία Α, Β, Γ θα ισχύει:
Α) $υ_A = 2υ_B = 2υ_Γ$ Β) $2υ_A = υ_B = 2υ_Γ$
Γ) $υ_A = 2υ_B = υ_Γ$ Δ) $υ_A < υ_B < υ_Γ$

6.9. Τι από τους παρακάτω αποδίδει καλύτερα τον όρο «μηχανισμός μιας αντίδρασης»;
Α) Το πιο αργό στάδιο της αντίδρασης
Β) Το σύνολο των ενεργοποιημένων συμπλόκων σε μία αντίδραση
Γ) Το σύνολο των αντιδράσεων - σταδίων που οδηγούν στο σχηματισμό των προϊόντων μιας αντίδρασης
Δ) Το σύνολο των αντιδρώντων και των προϊόντων σε μία αντίδραση.

6.10. Η αντίδραση, $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$, έχει σταθερά ταχύτητας $k = 3\cdot10^{-3}\ s^{-1}$. Η αντίδραση αυτή θα είναι:
Α) 1ης τάξης Β) 2ης τάξης Γ) είναι μηδενικής τάξης
Δ) δεν αποκλείεται να είναι 2ης τάξης

6.11. Το $C_2H_4(g)$ αντιδρά με το $H_2(g)$, σύμφωνα με την εξίσωση: $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$. Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $υ = k\cdot[C_2H_4]\cdot[H_2]$. Σε ένα μίγμα των αντιδρώντων τα δύο συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία mol και ασκεί στο δοχείο πίεση P. Αν η πίεση αυξηθεί απότομα σε 3P με μεταβολή όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία, πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) 3 φορές Β) 6 φορές Γ) 9 φορές Δ) 12 φορές

6.12. Αν η αντίδραση: $3A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 2Γ(g) + Δ(g)$ είναι 2ης τάξης ως προς το συστατικό Α(g) και η [Α] διπλασιαστεί, πως θα μεταβληθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Θα διπλασιαστεί Β) Θα τετραπλασιαστεί
Γ) Θα μειωθεί στο μισό Δ) Εξαρτάται και από το αντιδρών Β

6.13. Το καθοριστικό στάδιο μιας απλής αντίδρασης είναι:
Α) το πιο αργό στάδιο Β) το πιο γρήγορο στάδιο
Γ) το στάδιο με την μικρότερη τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a)
Δ) Δεν υπάρχει καθοριστικό στάδιο σε μια απλή αντίδραση

6.14. Για την αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$,

ο νόμος ταχύτητας είναι: $υ = k\cdot[NO_2]^2$. Σε δοχείο με έμβολο και υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία εισάγουμε σε κατάλληλες συνθήκες α mol CO και 2α mol NO_2. Για την αντίδραση αυτή, ποιο από τα παρακάτω <u>δεν</u> είναι σωστό;
Α) Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του CO είναι ίσος με το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης του NO_2
Β) Η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης έχει μονάδα το $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$ και είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία
Γ) Είναι 2ης τάξης
Δ) Καθώς διεξάγεται η αντίδραση ο όγκος του δοχείου παραμένει σταθερός

6.15. Η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$3I^-(aq) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow 2SO_4^{2-}(aq) + I_3^-(aq),$$

βρέθηκε πειραματικά ότι ακολουθεί τον εξής νόμο ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[I^-]\cdot[S_2O_8^{2-}]$. Από τα δεδομένα αυτά συμπεραίνουμε ότι:

Α) ο μηχανισμός της αντίδρασης περιλαμβάνει τη σύγκρουση 3 ιόντων I^- με ένα ιόν $S_2O_8^{2-}$

Β) ο νόμος ταχύτητας αποτελείται από ένα μόνο στάδιο, καθώς η αντίδραση είναι 1ης τάξης και ως προς τα δύο αντιδρώντα

Γ) η ταχύτητα της αντίδρασης παρεμποδίζεται από την παρουσία των ιόντων I_3^-

Δ) το αργό στάδιο της αντίδρασης είναι πιθανόν να αντιστοιχεί σε αντίδραση ενός ιόντος I^- με ένα ιόν $S_2O_8^{2-}$.

6.16. Για την αντίδραση, $2NO(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2NOCl(g)$, έχει προταθεί ο εξής μηχανισμός:

$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl_2$ (πολύ αργό στάδιο)

$NOCl_2 + NO \rightarrow 2NOCl$ (γρήγορο στάδιο)

Ποιος από τους νόμους ταχύτητας που ακολουθεί είναι συνεπής με τον παραπάνω μηχανισμό;

Α) $\upsilon = k\cdot[NO]^2\cdot[Cl_2]$ Β) $\upsilon = k\cdot[NO]\cdot[Cl_2]$

Γ) $\upsilon = k\cdot[NO]\cdot[NOCl_2]$ Δ) $\upsilon = k\cdot[NO]^2$

6.17. Να εξηγήσετε αν ισχύουν οι προτάσεις που ακολουθούν.

α) Η αντίδραση: $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ είναι 3ης τάξης είτε είναι απλή είτε πολύπλοκης μορφής.

β) Για την απλή αντίδραση: $\alpha A \rightarrow B$ διαπιστώθηκε πειραματικά ότι ισχύει ο νόμος ταχύτητας: $\upsilon = k\cdot[A]$. Η πειραματική αυτή διαπίστωση μας συμπεραίνουμε ότι $\alpha = 1$.

γ) Η αντίδραση: $3A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$ είναι 5ης τάξης.

δ) Η σταθερά ταχύτητας της απλής αντίδρασης, $A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, ισούται με την ταχύτητα της αντίδρασης όταν [A] = [B] = 1 M.

6.18. Οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ);

α) Η μονάδα μέτρησης της σταθεράς της ταχύτητας για μια αντίδραση 1ης τάξης είναι s^{-1}.

β) Η απλή αντίδραση: $\mathbf{C(s)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ είναι 1ης τάξης.

γ) Οι αντιδράσεις της μορφής: $2A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, είναι πάντα 3ης τάξης.

δ) Η σταθερά ταχύτητας (k) μιας αντίδρασης ισούται με την αρχική ταχύτητα (υ_0) της αντίδρασης.

6.19. Σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγεται η απλή αντίδραση: $2A(g) \rightarrow 2B(g) + Γ(g)$. Παρατηρείται ότι μετά από παρέλευση 50 s από την έναρξη της αντίδρασης η ταχύτητα της αντίδρασης υποτετραπλασιάστηκε.

α) Αυτό σημαίνει ότι μετά από παρέλευση 50 s:

Α) η [A] υποδιπλασιάστηκε

Β) η [A] υποτετραπλασιάστηκε

Γ) η [Γ] τετραπλασιάστηκε

Δ) η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης υποτετραπλασιάστηκε

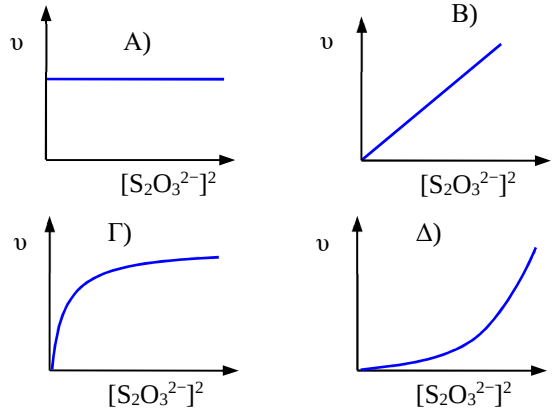
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.20. Διάλυμα θειοθειικού νατρίου, $Na_2S_2O_3(aq)$ αντιδρά με διάλυμα HCl(aq), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$S_2O_3^{2-}(aq) + 2H^+ \rightarrow S(s) + SO_2(aq) + H_2O(\ell)$$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k\cdot[S_2O_3^{2-}]^2$.

α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα είναι σωστό σύμφωνα με τις πληροφορίες αυτές;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) Πως μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας k με βάση τη σωστή επιλογή διαγράμματος;

6.21. Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης,

$$(CH_3)_3CCl(aq) + NaOH(aq) \rightarrow (CH_3)_3COH(aq) + NaCl(aq)$$

είναι $\upsilon = k\cdot[(CH_3)_3CCl]$.

α) Με βάση τις πληροφορίες αυτές μπορούμε να πούμε ότι:

Α) η αντίδραση είναι 2ης τάξης

Β) ο υποδιπλασιασμός της συγκέντρωσης του NaOH υποδιπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης

Γ) η ταχύτητα της αντίδρασης δεν επηρεάζεται από τις μεταβολές θερμοκρασίας

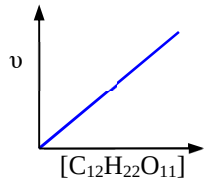
Δ) η σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης έχει μονάδα s^{-1}

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

6.22. Το καλαμοσάκχαρο υδρολύεται, παρουσία HCl ως ενζύμου, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$$

Η εξάρτηση της ταχύτητας της αντίδρασης από τη $[C_{12}H_{22}O_{11}]$ φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα ενώ δεν εξαρτάται από τη $[H_2O]$.



α) Να γράψετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.

β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση ή καμία μεταβολή) η τιμή της σταθεράς k, i. με αύξηση της $[C_{12}H_{22}O_{11}]$, ii. με αύξηση της θερμοκρασίας και iii. λόγω της παρουσίας του ενζύμου.

γ) Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ενέργεια ενεργοποίησης παρουσία του ενζύμου;

6.23. Σε δοχείο σταθερού όγκου διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία η αντίδραση: $A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g)$. Σε κάποια χρονική στιγμή t_1 η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ίση με υ. Σε μία μετέπειτα χρονική στιγμή t_2 η ταχύτητα της αντίδρασης έχει υποτετραπλασιαστεί ενώ οι συγκεντρώσεις και των δύο αντιδρώντων έχουν υποδιπλασιαστεί. Να εξετάσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή όχι.

6.24. Ο μηχανισμός της αντίδρασης μεταξύ των HBr(g) και $O_2(g)$ είναι ο εξής:

Στάδιο 1. $HBr + O_2 \rightarrow HOOBr$ (αργό)

Στάδιο 2. $HBr + HOOBr \rightarrow 2HOBr$ (γρήγορο)

Στάδιο 3. $HBr + HOBr \rightarrow H_2O + Br_2$ (γρήγορο)

α) Να γράψετε την εξίσωση της συνολικής αντίδρασης και να σημειώστε τα ενδιάμεσα. Να εξηγήσετε γιατί δεν είναι πιθανό η αντίδραση να είναι απλή.

β) i. Ποιο είναι το καθοριστικό στάδιο της αντίδρασης;

ii. Ποιος ο νόμος ταχύτητας της όλης αντίδρασης και ποια η τάξη της; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

6.25. Η αντίδραση που ακολουθεί είναι απλή (στοιχειώδης).

$$2\mathbf{A(s)} + B(g) \rightarrow 3Γ(g)$$

α) Να γράψετε την εξίσωση που αποδίδει το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης. Ποια η τάξη της;

β) Να γράψετε τη μονάδα της ταχύτητας καθώς και τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας k (χρόνος σε s).

γ) Πως επηρεάζεται η ταχύτητα της αντίδρασης, i. αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία διατηρώντας σταθερό τον όγκο του δοχείου και ii. αν αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου της αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία;

6.26. Η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g),$$

βρέθηκε πειραματικά ότι είναι 2ης τάξης ως προς NO(g) και 1ης τάξης ως προς $H_2(g)$.

α) Να γράψετε την εξίσωση που αποδίδει το νόμο ταχύτητας για την παραπάνω αντίδραση. Ποια η τάξη της αντίδρασης;

β) Ποια η μονάδα της σταθεράς k (χρόνος σε s);

γ) Αν η [NO] διπλασιαστεί (με σταθερή τη $[H_2]$), πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;

δ) Αν η [NO] διπλασιαστεί και η $[H_2]$ τριπλασιαστεί, πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης;

Η θερμοκρασία είναι σε όλες τις περιπτώσεις η ίδια.

6.27. Η αντίδραση: $OCl^-(aq) + I^-(aq) \rightarrow OI^-(aq) + Cl^-(aq)$, διεξάγεται με μηχανισμό 3 σταδίων από τα οποία τα δύο πρώτα είναι τα εξής:

Στάδιο 1: $OCl^- + H_2O \rightarrow HOCl + OH^-$

Στάδιο 2: $I^- + HOCl \rightarrow HOI + Cl^-$

α) Ποια η χημική εξίσωση του 3ου σταδίου;

β) Ποια είναι τα ενδιάμεσα της αντίδρασης;

6.28. Η διάσπαση του $N_2O(g)$ γίνεται με τον εξής μηχανισμό:

Στάδιο 1: $N_2O(g) \rightarrow N_2(g) + O(g)$

Στάδιο 2: $N_2O(g) + O(g) \rightarrow N_2(g) + O_2(g)$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $υ = k\cdot[N_2O]$.

α) Ποια είναι η συνολική εξίσωση της αντίδρασης;

β) Ποιο είναι πιθανόν το αργό στάδιο της αντίδρασης;

γ) Να αναγνωρίσετε το ενδιάμεσο ή τον τυχόν καταλύτη της αντίδρασης.

6.29. Έστω η αντίδραση:

$$NO_2(g) + CO(g) \rightarrow NO(g) + CO_2(g)$$

Εκτελώντας μία σειρά πειραμάτων στην ίδια θερμοκρασία παρατηρήσαμε ότι αν τριπλασιάσουμε την $[NO_2(g)]$ και υποδιπλασιάσουμε τη [CO(g)] η ταχύτητα της αντίδρασης αυξήθηκε 9 φορές.

α) Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης; Ποια η (ολική) τάξη της αντίδρασης;

β) Να προτείνετε ένα μηχανισμό δύο σταδίων στον οποίο να εμφανίζεται και ένα ενδιάμεσο σωματίδιο (Ε). Να σημειώσετε ποιο από τα δύο στάδιο του μηχανισμού που προτείνετε είναι το πιο αργό.

Προβλήματα

6.30. Για την αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση, $2A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, έχουμε τα δεδομένα που ακολουθούν για 4 πειράματα 1, 2, 3 και 4:

	$[A]_0$, M	$[B]_0$, M	$υ_0$, $M\cdot min^{-1}$
1	0,04	0,2	$6\cdot10^{-3}$
2	0,08	0,2	$2,4\cdot10^{-2}$
3	0,04	0,4	$1,2\cdot10^{-2}$
4	0,2	0,2	$υ_{04}$;

α) i. Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης; ii. Ποια η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης;

β) Ποια η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα 4;

γ) Το δοχείο της αντίδρασης στο πείραμα 4 έχει όγκο 1 L και τη χρονική στιγμή t_1 βρέθηκαν 0,2 mol από το προϊόν Γ. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1;

6.31. Για την αντίδραση του H_2O_2, με τα ιόντα I^- σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με την εξίσωση:

$$H_2O_2(aq) + 3I^-(aq) + 2H^+(aq) \rightarrow I_3^-(aq) + 2H_2O(ℓ)$$

έχουμε τα δεδομένα από μία σειρά τεσσάρων πειραμάτων που διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία και τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί:

	H_2O_2 (M)	I^- (M)	H^+ (M)	Αρχική ταχύτητα ($M\cdot s^{-1}$)
1	0,01	0,01	$5\cdot10^{-4}$	$1,15\cdot10^{-6}$
2	0,02	0,01	$5\cdot10^{-4}$	$2,3\cdot10^{-6}$
3	0,02	0,02	$5\cdot10^{-4}$	$4,6\cdot10^{-6}$
4	0,02	0,02	10^{-3}	$4,6\cdot10^{-6}$

α) Ποιος ο νόμος ταχύτητας και η τάξη της αντίδρασης;

β) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας;

γ) Σε διάλυμα που διεξάγεται η παραπάνω αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία, έχουμε σε κάποια χρονική στιγμή t_1 τις εξής συγκεντρώσεις: $[H_2O_2] = 0,01$ M και $[I^-] = 0,02$ M. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t_1;

6.32. Σε κλειστό δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται αρχικά 0,4 mol NO και 0,3 mol H_2, και από t = 0 πραγματοποιείται η αντίδραση (Ι) που ακολουθεί.

$$2NO(g) + 2H_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g) \quad (I)$$

Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται στα εξής στάδια:

$$2NO(g) + H_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O_2(g) \text{ (αργή αντίδραση)}$$

$$H_2O_2(g) + H_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) \text{ (γρήγορη αντίδραση)}$$

Θεωρείται ότι η αντίδραση (Ι) πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία θ°C.

α) Να γράψετε το νόμο της ταχύτητας για την αντίδραση (Ι). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Να υπολογίσετε για t = 10 s, i. τη συγκέντρωση κάθε αερίου που υπάρχει στο δοχείο και ii. την ταχύτητα της αντίδρασης (Ι). Δίνεται ότι η σταθερά της ταχύτητας της αντίδρασης (Ι) είναι $k = 4\ L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$ και ότι η μέση ταχύτητά της για τα πρώτα 10 s είναι $\upsilon = 5 \cdot 10^{-3}\ M \cdot s^{-1}$.

6.33. Η διάσπαση του N_2O_5 σε διάλυμά του σε CCl_4 στους 45ºC πραγματοποιείται με βάση την εξίσωση:

$$2N_2O_5(\text{διαλ.}) \rightarrow 4NO_2(\text{διαλ.}) + O_2(g)$$

Τη χρονική στιγμή t_1 η συγκέντρωση του $[N_2O_5]$ είναι ίση με 0,90 M και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 2{,}70 \cdot 10^{-4}\ M \cdot s^{-1}$ ενώ τη χρονική στιγμή t_2 η συγκέντρωση του $[N_2O_5]$ είναι ίση με 0,45 M και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_1 = 1{,}35 \cdot 10^{-4}\ M \cdot s^{-1}$.

α) i. Ποιος ο ρυθμός κατανάλωσης του N_2O_5 τη χρονική στιγμή t_1; ii. Ποιος ο ρυθμός παραγωγής του NO_2 τη χρονική στιγμή t_2; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

β) Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης και ποια η τάξη της; Να σημειώσετε τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k).

6.34. Σε κλειστό δοχείο όγκου 1 L εισάγουμε 3 mol A και 1 mol B οπότε διεξάγεται η απλή αντίδραση σε σταθερή θερμοκρασία T: $2A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g)$, με αρχική ταχύτητα $\upsilon_o = 1{,}2 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

α) Ποια είναι η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (k) της αντίδρασης στη θερμοκρασία T;

β) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης υ_1, όταν περισσεύουν 0,4 mol B;

γ) Ποια θα είναι η ταχύτητα της αντίδρασης υ_2, όταν περισσεύει 1 mol A;

Για …δυνατούς λύτες!

6.35. Σε δοχείο σταθερού όγκου 5 L και σε σταθερή θερμοκρασία 227°C εισάγονται 2 mol A και 3 mol B οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g),\ \Delta H = -40\ kJ$$

Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k \cdot [A] \cdot [B]$, ενώ η αρχική ταχύτητα είναι $\upsilon_0 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

α) Να υπολογιστούν η τιμή και η μονάδα της σταθεράς ταχύτητας k στους 227°C.

β) Τη χρονική στιγμή t_1 = 60 s έχει σχηματιστεί 1 mol Γ. Να υπολογιστούν: i. Η ταχύτητα της αντίδρασης και η ταχύτητα σχηματισμού του Γ τη χρονική στιγμή t_1. ii. Η ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0-60 s. iii. Το ποσό θερμότητας που έχει ελευθερωθεί μέχρι τη χρονική στιγμή t_1.

γ) Τη χρονική στιγμή t_2 η ολική πίεση στο δοχείο βρέθηκε ίση με 32,8 atm. Να υπολογιστεί η ταχύτητα της αντίδρασης της χρονική στιγμή t_2. R = 0,082 L·atm/(mol·K).

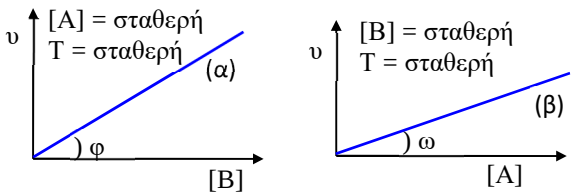
6.36. Για να μελετήσουμε την αντίδραση,

$$2A(aq) + B(aq) \rightarrow 2Γ(aq)$$

εκτελέσαμε τις παρακάτω σειρές πειραμάτων Ι και ΙΙ:

Ι. Προσδιορίσαμε την ταχύτητα της αντίδρασης σε $M \cdot s^{-1}$ για διαφορετικές τιμές της [B] και για σταθερή [A]. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων αυτών προέκυψε η γραφική παράσταση (α) που ακολουθεί.

ΙΙ. Κατασκευάσαμε με ανάλογο τρόπο τη γραφική παράσταση της συνάρτησης υ = f ([A]) για σταθερή τιμή της [B] και προέκυψε η ευθεία (β).



Με βάση τις παραπάνω γραφικές παραστάσεις να υπολογίσετε:

α) Την τάξη της αντίδρασης.

β) Την τιμή και τη μονάδα της σταθεράς k της ταχύτητας αν στο 2ο διάγραμμα ισχύει: [B] = 0,5 M και εφω = 0,58.

6.37. Αναμιγνύουμε 200 mL διαλύματος HIO_3 συγκέντρωσης 0,3 M με 200 mL άλλου διαλύματος H_2SO_3 συγκέντρωσης 0,3 M και στο διάλυμα Δ που προκύπτει όγκου 400 mL πραγματοποιείται η αντίδραση,

$$HIO_3(aq) + 3H_2SO_3(aq) \rightarrow HI(aq) + 3H_2SO_4(aq),$$

με αρχική ταχύτητα $\upsilon_0 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ M \cdot s^{-1}$. Η αντίδραση πραγματοποιείται με βάση τον ακόλουθο μηχανισμό:

$$HIO_3 + H_2SO_3 \rightarrow HIO_2 + H_2SO_4 \quad \text{(αργό στάδιο)}$$

$$HIO_2 + 2H_2SO_3 \rightarrow HI + 2H_2SO_4 \quad \text{(γρήγορο στάδιο)}$$

Να υπολογιστούν:

α) Η τιμή και τη μονάδα της σταθερά ταχύτητας (k) της αντίδρασης.

β) Η συγκέντρωση (c) του διαλύματος Δ μετά το τέλος της αντίδρασης για κάθε μία από τις ενώσεις που περιέχει.

6.38. Σε δοχείο 2 L εισάγουμε 2 mol A(g) και 2 mol B(g) και διεξάγεται στους θºC η απλή αντίδραση:

$$A(g) + B(g) \rightarrow 2Γ(g),\ \Delta H = -70\ kJ$$

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι $\upsilon_0 = 0{,}05\ M \cdot s^{-1}$.

α) Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας k της αντίδρασης;

β) Σε άλλο δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε, στους θºC, 8 mol A(g) και 8 mol B(g). Η αρχική ταχύτητα είναι υ ενώ σε κάποια χρονική στιγμή t_1 γίνεται ίση με υ/4.

i. Ποια η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης υ στην περίπτωση αυτή; ii. Ποιες οι ποσότητες των αερίων A, B και Γ τη χρονική στιγμή t_1; iii. Ποιο ποσό θερμότητας έχει παραχθεί από την αρχή της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t_1;

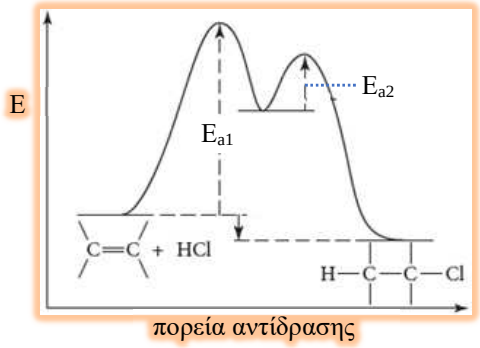
Οι θερμότητες και οι ενθαλπίες μετρήθηκαν σε πρότυπες συνθήκες.

6.39. Το HCl αντιδρά με το αιθυλένιο ($CH_2=CH_2$) σύμφωνα με την εξίσωση: $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$. Η αντίδραση γίνεται σε δύο στάδια σύμφωνα με τον εξής μηχανισμό:

1ο στάδιο $HCl + CH_2=CH_2 \rightarrow CH_3CH_2^+ + Cl^-$ E_{a1}

2ο στάδιο $CH_3CH_2^+ + Cl^- \rightarrow CH_3CH_2Cl$ E_{a2}

Το ενεργειακό διάγραμμα και των δύο σταδίων εμφανίζεται στο γράφημα που ακολουθεί.



α) Σύμφωνα με το διάγραμμα, ποιο από τα δύο στάδια είναι το καθοριστικό στάδιο της όλης αντίδρασης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Ποιος ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης και ποια η τάξη της;

γ) Η αντίδραση, $CH_2=CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH_2Cl$ είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

6.40. Προσδιορίσαμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης, $CHCl_3(g) + Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(g) + HCl(g)$, σε μία σειρά τριών πειραμάτων με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων συστατικών. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

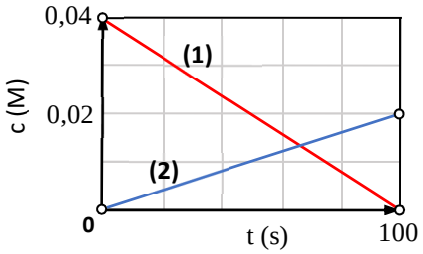
Πείραμα	Αρχικές συγκεντρώσεις (M)		υ_0
	$[CHCl_3]_0$	$[Cl_2]_0$	$(M\cdot s^{-1})$
1	0,01	0,01	$3,5\cdot10^{-3}$
2	0,02	0,01	$7\cdot10^{-3}$
3	0,02	0,04	$1,4\cdot10^{-2}$

Να προσδιορίσετε το νόμο της ταχύτητας, την τάξη της αντίδρασης καθώς και την τιμή και τη μονάδα της σταθεράς k.

6.41. Ποσότητα $NH_3(g)$ διασπάται πλήρως σε κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2NH_3(g) \rightarrow N_2(g) + 3H_2(g),$$

και παρουσία βολφραμίου, W(s), ως καταλύτη. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων σε δύο από τα τρία συστατικά της αντίδρασης δίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) i. Να εξηγήσετε σε ποια συστατικά αντιστοιχούν οι δύο ευθείες (1) και (2). ii. Να σημειώσετε την τελική συγκέντρωση του τρίτου συστατικού. iii. Να χαρακτηρίσετε την κατάλυση ως ομογενή ή ετερογενή.

β) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται, μένει σταθερή) η ταχύτητα της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου.

γ) Να γράψετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης και να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς k.

6.42. **Πρόκληση!** Σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγονται ταυτόχρονα και ανεξάρτητα η μία από την άλλη οι δύο απλές αντιδράσεις (1) και (2) που ακολουθούν:

$$A(g) \rightarrow B(g)\ (1) \text{ και } A(g) \rightarrow \Gamma(g)\ (2)$$

Οι σταθερές ταχύτητας των δύο αντιδράσεων είναι k_1 και k_2, αντίστοιχα. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις αποδίδει σωστά το ρυθμό κατανάλωσης του σώματος A(g);

A) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = (k_1 - k_2)\cdot[A]$ B) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = (k_1 + k_2)\cdot[A]$

Γ) $-2\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = (k_1 + k_2)\cdot[A]$ Δ) $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{(k_1 + k_2)\cdot[A]}{2}$

Χημεία και… τέρατα: «Η δημοκρατία δεν έχει ανάγκη από σοφούς!»

Antoine Laurent Lavoisier, ο πατέρας της μοντέρνας Χημείας, γεννημένος στο Παρίσι τον Αύγουστο του 1743 από πολύ πλούσια οικογένεια. Σπούδασε Χημεία, Βοτανική Αστρονομία και Μαθηματικά.

Εξήγησε –μεταξύ πολλών άλλων – το φαινόμενο της καύσης και το φαινόμενο της αναπνοής με τη χρήση χημικών αντιδράσεων και τη συμμετοχή ενός συστατικού του αέρα που ο ίδιος ονόμασε οξυγόνο. Διατύπωσε τον περίφημο **νόμο διατήρησης της μάζας** στις χημικές αντιδράσεις μετά από πολλά, πολλά πειράματα στο εργαστήριό του.

Κατά τη γαλλική επανάσταση κατηγορήθηκε για αντεπαναστατική δράση και εκτελέστηκε στην γκιλοτίνα στις 8 Μαΐου του 1794. Οι φίλοι του ζήτησαν χάρη από το δικαστήριο, αλλά απορρίφθηκε με το αιτιολογικό ότι «η δημοκρατία δεν έχει ανάγκη από σοφούς». Δύο χρόνια μετά αποδείχθηκε ότι ήταν αθώος!

Ο Henry Guerlac στο βιβλίο του, *Antoine-Laurent Lavoisier: Chemist and Revolutionary*, αναφέρει:

«Χρειάστηκε μόνο μια στιγμή για να κόψουν αυτό το κεφάλι, αλλά πολλά χρόνια για να γεννηθεί ένα άλλο σαν αυτό…».

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-7 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Δίνεται η απλή αντίδραση: 2Α(g) + **Β(s)** → 2Γ(g). Ποιος είναι ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση αυτή;
Α) $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$ Β) $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$ Γ) $\upsilon = k\cdot[A]^2$
Δ) Δεν μπορεί να προσδιοριστεί ο νόμος της ταχύτητας, από την εξίσωση της αντίδρασης

2. Σε ορισμένη θερμοκρασία η τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδραση που ακολουθεί είναι $k = 1{,}63\cdot10^{-6}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$. Ποια είναι η τάξη της αντίδρασης;

$$2ICl(g) + H_2(g) \rightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$$

Α) 1 Β) 2 Γ) 3
Δ) Δεν μπορεί να προσδιοριστεί με τα διαθέσιμα δεδομένα

3. Για την αντίδραση, Α + Β → προϊόντα, ο νόμος ταχύτητας είναι $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα προκαλέσει τη μεγαλύτερη μείωση στην ταχύτητα της αντίδρασης;
Α) Υποδιπλασιασμός της [Α]
Β) Υποδιπλασιασμός της [Β]
Γ) Ταυτόχρονος υποδιπλασιασμός της [Α] και της [Β]
Δ) Υποτετραπλασιασμός της [Β]

4. Για την αντίδραση: $2H_2(g) + 2NO(g) \rightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$ έχουμε τα εξής πειραματικά δεδομένα:
I. Με σταθερή τη συγκέντρωση του NO και τη θερμοκρασία, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης του H_2 διπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης.
II. Με σταθερή τη συγκέντρωση του H_2 και τη θερμοκρασία, ο διπλασιασμός της συγκέντρωσης το NO τετραπλασιάζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Για την αντίδραση αυτή ισχύει ότι:
Α) ο νόμος της αντίδρασης είναι; $\upsilon = k\cdot[H_2]\cdot[NO]^2$
Β) ο νόμος της αντίδρασης είναι; $\upsilon = k\cdot[H_2]^2\cdot[NO]^2$
Γ) είναι 4ης τάξης
Δ) ο ταυτόχρονος διπλασιασμός της $[H_2]$ και της [NO] θα 16πλασιάσει την ταχύτητα της αντίδρασης

5. Για την καταστροφή του όζοντος στην στρατόσφαιρα έχει προταθεί ο μηχανισμός:

1ο στάδιο: $Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$
2ο στάδιο: $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$
Σχετικά με το μηχανισμό αυτό, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Ο καταλύτης της αντίδρασης είναι το ClO
Β) Το O_2 είναι ένα ενδιάμεσο της αντίδρασης
Γ) Η συνολική εξίσωση της αντίδρασης είναι: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$
Δ) Ο αριθμός των mol του O_2 που παράγονται είναι ίσος με τον αριθμό των mol του O_3 που καταναλώθηκαν

6. Περίπου το 99,3% του φυσικού ουρανίου ($_{92}U$) αντιστοιχεί στο ισότοπο ^{238}U. Η ταχύτητα διάσπασης των πυρήνων αυτών ακολουθεί τον εξής νόμο 1ης τάξης:

$$\upsilon = -\frac{dN}{dt} = k\cdot N_0\,,$$

όπου N_0 ο αριθμός των αδιάσπαστων πυρήνων του ^{238}U μια χρονική στιγμή t_1, k η σταθερά διάσπασης και υ ο ρυθμός διάσπασης των πυρήνων ^{238}U. Μετά από εκατομμύρια χρόνια έχουν διασπαστεί τα $N_0/4$ των αρχικών πυρήνων ^{238}U και ο ρυθμός διάσπασης των πυρήνων ^{238}U εκείνη τη χρονική στιγμή είναι υ΄. Ποια είναι η τιμή του λόγου υ/υ΄;
Α) 4 Β) −1/4 Γ) 4/3 Δ) 3/4

7. Σε μία αντίδραση πολύπλοκης μορφής ποιο στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης;
Α) Το πρώτο Β) Το τελευταίο
Γ) Το πιο γρήγορο Δ) Το πιο αργό

---

8. Δίνεται η υποθετική αντίδραση: 2Α(g) + Β(g) → Γ(g) + Δ(g).
α) Ποια θα ήταν η έκφραση για το νόμο ταχύτητας στην περίπτωση απλής ή στοιχειώδους αντίδρασης; Γιατί είναι δύσκολο η αντίδραση να είναι απλή;
β) Με βάση πειραματικά δεδομένα βρέθηκε ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k\cdot[B]$.
i. Να γράψετε την τάξη της αντίδρασης και τις μονάδες της σταθεράς k.
ii. Πως επηρεάζεται η τιμή της σταθεράς k με την αύξηση της [Β] και πως με την αύξηση της θερμοκρασίας.

.....

γ) Με βάση πειραματικά δεδομένα στην ίδια θερμοκρασία, κατασκευάζουμε διάγραμμα υ = f([Β]). Πως από το διάγραμμα αυτό μπορούμε να υπολογίσουμε την τιμή της σταθεράς k στη συγκεκριμένη θερμοκρασία;

.....

δ) Ποιος από τους παρακάτω μηχανισμούς είναι συνεπής με το νόμο ταχύτητας $\upsilon = k\cdot[B]$;
Α) Α + Β → Μ (πολύ αργή), Α + Μ → Γ + Δ (γρήγορη) Β) 2Α → Μ (γρήγορη), Β + Μ → Γ + Δ (αργή)
Γ) Β → Μ (πολύ αργή), Μ + Α → Ν (γρήγορη), Ν + Α → Γ + Δ (γρήγορη)
Δ) Β → Μ (γρήγορη), Μ + Α → Ν ([πολύ αργή), Ν + Α → Γ + Δ (γρήγορη)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

.....

9. Για τον προσδιορισμό του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης,

$$H_2SeO_3 + 6I^- + 4H^+ \rightarrow Se + 2I_3^- + 3H_2O$$

εκτελέστηκαν 4 διαφορετικά πειράματα στην ίδια θερμοκρασία και προσδιορίστηκαν οι αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πείραμα	$[H_2SeO_3]_0$ (M)	$[I^-]_0$ (M)	$[H^+]_0$ (M)	υ_0 ($M \cdot s^{-1}$)
1	0,100	0,100	0,100	1,0
2	0,050	0,100	0,100	0,5
3	0,050	0,200	0,100	4,0
4	0,025	0,100	0,200	1,0

α) Με βάση τα δεδομένα του πίνακα να εξάγετε το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης καθώς και την τάξη για κάθε ένα αντιδρών ξεχωριστά.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά ταχύτητας (k) της αντίδρασης στη θερμοκρασία των πειραμάτων.
γ) Σε ένα άλλο πείραμα στην ίδια θερμοκρασία, οι αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι: $[H_2SeO_3]_0$ = 0,05 M, $[I^-]_0$ = 0,02 M και $[H^+]_0$ = 0,01 M. Ποια η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στην περίπτωση αυτή;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

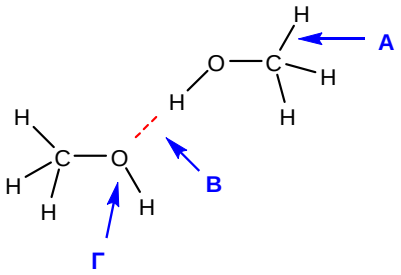
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1)

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ – ΩΣΜΩΣΗ - ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ - ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Το σχήμα που ακολουθεί παριστάνει δύο μόρια μεθανόλης, CH_3OH. Ποιο ή ποια γράμματα αντιστοιχούν σε δεσμό υδρογόνου;



Α) Μόνο το Α Β) Μόνο το Β Γ) Μόνο το Γ Δ) Το Β και το Γ

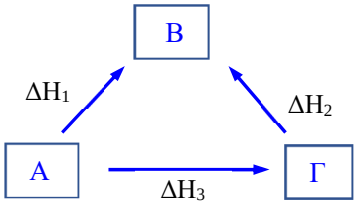
Α2. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη που αντιστοιχούν στη χημική αντίδραση A(g) → B(g) μπορεί να πάρει αρνητικές τιμές;

Α) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης

Β) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης, B(g) → A(g)

Γ) Η ταχύτητα της αντίδρασης Δ) Η ενθαλπία της αντίδρασης

Α3. Με βάση το θερμοχημικό κύκλο που ακολουθεί, προκύπτει:



Α) $\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3$ Β) $\Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_1$ Γ) $\Delta H_2 - \Delta H_3 = \Delta H_1$ Δ) $\Delta H_3 - \Delta H_2 = \Delta H_1$

Α4. Ποια από τις εκφράσεις που ακολουθούν αποδίδει σωστά την ταχύτητα της αντίδρασης, $A(g) + \frac{1}{2}B(g) \rightarrow 2\Gamma(g) + \mathbf{\Delta(s)}$

Α) $\upsilon = -2 \cdot \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$ Β) $\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t}$ Γ) $\upsilon = \frac{\Delta[\Delta]}{\Delta t}$ Δ) $\upsilon = -2 \cdot \frac{\Delta[A]}{\Delta t}$

Α5. Η δράση ενός καταλύτη οφείλεται στη μείωση της:

Α) ενέργειας ενεργοποίησης της αντίδρασης Β) ενθαλπίας των προϊόντων

Γ) ενθαλπίας των αντιδρώντων Δ) ενθαλπίας της αντίδρασης

Θέμα Β

Β1. Το πεντάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$) και το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο είναι δύο ισομερή αλκάνια.

α) Για τα σημεία βρασμού (σ.β.) των δύο αυτών ενώσεων ισχύει ότι:

Α) οι δύο ενώσεις έχουν τα ίδια σημεία βρασμού γιατί έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα (M_r)

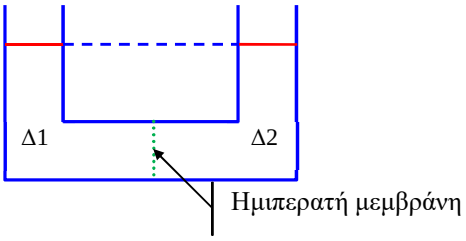
Β) το πεντάνιο έχει μεγαλύτερο σημείο βρασμού από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο

Γ) το πεντάνιο έχει μικρότερο σημείο βρασμού από το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο

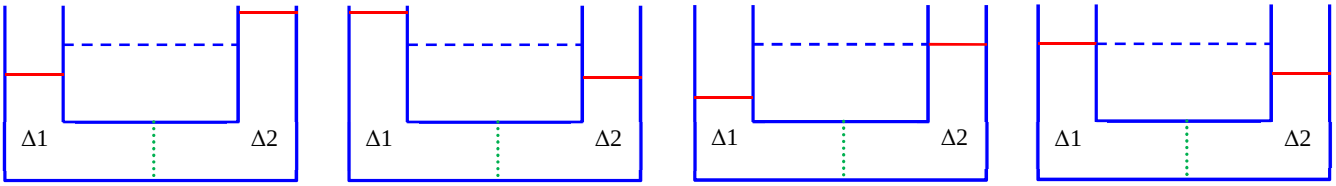
Δ) δεν μπορούμε να τα συγκρίνουμε καθώς τα δύο αλκάνια διαθέτουν διαμοριακές αλληλεπιδράσεις διαφορετικού τύπου

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β2. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, το Δ1 και το Δ2 της ίδιας %w/v περιεκτικότητας και του ίδιου όγκου. Το Δ1 είναι διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$, M_r = 180) και το Δ2 είναι διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$, M_r = 342). Τα δύο διαλύματα εισάγονται στο σωλήνα σχήματος U που ακολουθεί και χωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη. ΄



α) Σε μία μετέπειτα χρονική στιγμή και πολύ μετά την έναρξη του φαινομένου, πως θα έχει μεταβληθεί η διάταξη;



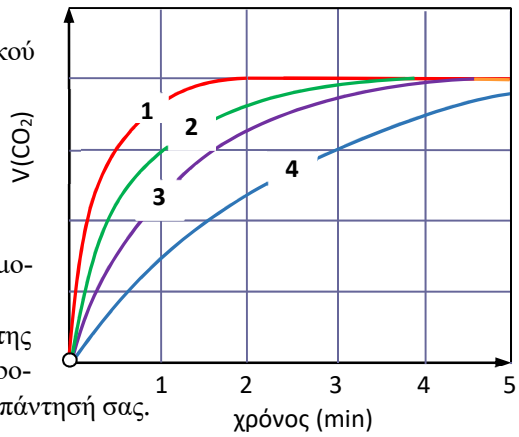
(Α) (Β) (Γ) (Δ)

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β3. Το ανθρακικό ασβέστιο, $CaCO_3(s)$ αντιδρά με αραιό διάλυμα HCl, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να μελετηθεί με τη μέτρηση του συνολικού όγκου του CO_2 (σε STP) που εκλύεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Το διπλανό διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζει τα αποτελέσματα 4 πειραμάτων 1-4. Σε κάθε πείραμα η ποσότητα του $CaCO_3(s)$ με τη μορφή ομοιόμορφων κόκκων, ο όγκος και η συγκέντρωση του διαλύματος HCl είναι όλα ίδια και το μόνο που αλλάζει είναι η θερμοκρασία.



α) Ποια από τις καμπύλες 1-4 αντιστοιχεί στο πείραμα με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Στο πείραμα που αντιστοιχεί στην καμπύλη 2, ποια σχέση έχει η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 1 min με την ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 2 min (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίδια); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β4. α) Πως μεταβάλλεται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ταχύτητα μιας αντίδρασης με την αύξηση της θερμοκρασίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Σε μία αντίδραση κάθε αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10ºC τριπλασιάζει την ταχύτητά της. Πόσες φορές θα αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης αν η θερμοκρασία μεταβληθεί κατά 40ºC; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$, $\Delta H^o = -92$ kJ
$N_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO(g)$, $\Delta H^o = -180$ kJ
$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, $\Delta H^o = -484$ kJ

α) Να υπολογίσετε την ενθαλπία της αντίδρασης:

$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$, $\Delta H^o = ;$

β) Αέριο μίγμα που περιέχει 1,2 mol NH_3 και 0,6 mol O_2 αντιδρά προς σχηματισμό N_2 και H_2O σύμφωνα με την παραπάνω θερμοχημική εξίσωση. Να υπολογίσετε το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την αντίδραση μετρημένο σε πρότυπες συνθήκες.

Γ2. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 2 L εισάγουμε 0,04 mol N_2O_5, οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία διεξάγεται η αντίδραση:

$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$

Τη χρονική στιγμή t_1 = 400 s βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του NO_2 είναι διπλάσια από τη συγκέντρωση του N_2O_5.
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων τη χρονική στιγμή t_1.
β) Να υπολογιστεί η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από 0 - 400 s, καθώς και οι μέσοι ρυθμοί κατανάλωσης ή παραγωγής των συγκεντρώσεων, αντιδρώντων και προϊόντων.
γ) Να υπολογίσετε τις τελικές συγκεντρώσεις (για $t = t_v$) των προϊόντων της αντίδρασης.
δ) Να εκτιμήσετε αν κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής της αντίδρασης η πίεση στο δοχείο αυξάνεται, μειώνεται ή μένει σταθερή. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Γ3. Υδατικό διάλυμα σακχαρόζης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) έχει συγκέντρωση 0,2 M, θερμοκρασία θ=27ºC και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με Π. Το διάλυμα διασπάται παρουσία καταλύτη στις ισομερείς ενώσεις γλυκόζη και φρουκτόζη σύμφωνα με την αντίδραση:

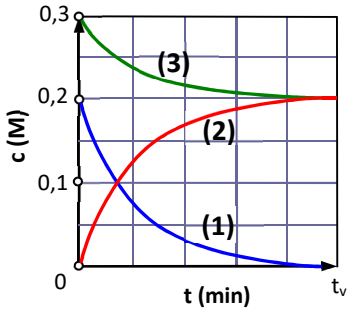
$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6(aq) + C_6H_{12}O_6(aq)$
(γλυκόζη) (φρουκτόζη)

Η αντίδραση διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία (Τ) και ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλεται. Κάποια χρονική στιγμή t η ωσμωτική πίεση του διαλύματος της αντίδρασης γίνεται ίση με 1,3Π.
α) Να υπολογιστεί το % ποσοστό της σακχαρόζης που διασπάστηκε σε γλυκόζη και φρουκτόζη μέχρι τη χρονική στιγμή t.
β) Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.
Δίνεται: R = 0,082 (L·atm)/(mol·L).

Θέμα Δ

Δ1. Σε δοχείο όγκου 2 L γίνεται η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$A(g) + 2B(g) \rightarrow 2Γ(g) + Δ(g),\ ΔH^o = -200\ kJ$$



Οι καμπύλες (1), (2) και (3) που εμφανίζονται στο διπλανό κοινό διάγραμμα δείχνουν τις μεταβολές των συγκεντρώσεων για τρία από τα τέσσερα σώματα της παραπάνω αντίδρασης.

α) i. Ποιες καμπύλες αντιστοιχούν σε ποια σώματα; Σε ποιο σώμα ανήκει η καμπύλη που λείπει;

ii. Ποιες ποσότητες (σε mol) θα έχουμε στο τέλος της αντίδρασης ($t = t_v$) από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα;

β) Να υπολογιστεί το ποσό θερμότητας που ελευθερώνεται από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των σωμάτων Β και Γ είναι ίσες.

γ) Για την εύρεση του νόμου της ταχύτητας έχουμε τα εξής πειραματικά δεδομένα:

	αρχική [A], M	αρχική [B], M	αρχική ταχύτητα, $M \cdot s^{-1}$
1	0,1	0,1	$2 \cdot 10^{-3}$
2	0,1	0,2	$4 \cdot 10^{-3}$
3	0,2	0,1	$4 \cdot 10^{-3}$

i. Ποια η μαθηματική έκφραση του νόμου ταχύτητας και ποια η τάξη της;

ii. Ποια η τιμή και οι μονάδες της σταθεράς ταχύτητας;

iii. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί απλή ή όχι.

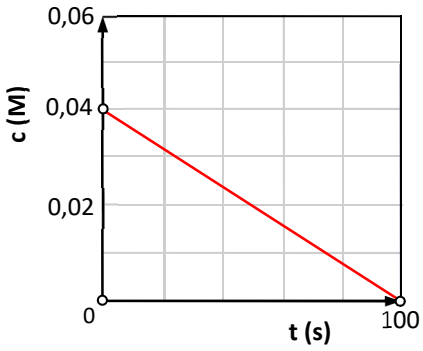
δ) Πειραματικά βρέθηκε ότι η αντίδραση συμβαίνει με τον εξής μηχανισμό:

$$A + B \rightarrow 2Γ + E \quad (1^o\ στάδιο)$$
$$E + B \rightarrow Γ + Δ \quad (2^o\ στάδιο)$$

Κάποιο από τα παραπάνω στάδια είναι πολύ πιο αργό από το άλλο. Ποιο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Δ2. Σε θερμοκρασία 600 K και παρουσία $Al_2O_3(s)$ η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CH_3CH_2OH(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2O(g)$$



Η μεταβολή της συγκέντρωσης της CH_3CH_2OH με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα.

α) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται (αυξάνεται, μειώνεται, μένει σταθερή) η ταχύτητα της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου και να υπολογίσετε την τιμή της.

β) Σε ποια χρονική στιγμή η συγκέντρωση της CH_3CH_2OH έχει υποδιπλασιαστεί; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

7 ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ – ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Μονόδρομες ή ποσοτικές αντιδράσεις

Μέχρι τώρα, σε όλες τις περιπτώσεις αντιδράσεων, υποθέταμε ότι τα αντιδρώντα μετατρέπονται πλήρως στα προϊόντα της αντίδρασης. Με άλλα λόγια, στο τέλος της αντίδρασης η ποσότητα του ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα έχει μηδενιστεί.

Θα υποθέσουμε ότι σε δοχείο όγκου V εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol $Cl_2(g)$. Τα στοιχεία αυτά αντιδρούν ζωηρά, παρουσία ηλιακού φωτός, σχηματίζοντας HCl(g):

mol	$H_2(g)$	+ $Cl_2(g)$	→ $2HCl(g)$
Αρχικά (t = 0)	2	2	—
Μεταβολές	–2	–2	4
Τελικά (t_v)	—	—	4

Στο τέλος της αντίδρασης το μόνο συστατικό που ανιχνεύεται στο δοχείο είναι το HCl (4 mol), ενώ τόσο το H_2, όσο και το Cl_2 έχουν εξαφανιστεί.

Ακόμη και αν είχαμε χρησιμοποιήσει περίσσεια ενός αντιδρώντος, στο τέλος αντίδρασης το άλλο αντιδρών θα είχε εξαφανιστεί πλήρως:

mol	$H_2(g)$	+ $Cl_2(g)$	→ $2HCl(g)$
Αρχικά (t = 0)	4	2	—
Μεταβολές	–2	–2	4
Τελικά (t_v)	2	—	4

Τέτοιες αντιδράσεις χαρακτηρίζονται ως **μονόδρομες ή ποσοτικές.** Γενικά, στις αντιδράσεις αυτές η ταχύτητα είναι μέγιστη στην αρχή (t = 0) ενώ στο τέλος της αντίδρασης ($t = t_v$) μηδενίζεται.

2. Αμφίδρομες αντιδράσεις – Χημική ισορροπία

Ας δούμε τώρα τι είναι οι αμφίδρομες αντιδράσεις μέσα από δύο «εικονικά» πειράματα.

Πείραμα 1. Σε δοχείο όγκου V εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol ατμών ιωδίου, $I_2(g)$. Το μίγμα θερμαίνεται στους θ°C, οπότε τα δύο στοιχεία αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση: $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$.

Θεωρητικά, η αναμενόμενη ποσότητα HI είναι, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, 4 mol HI. Παρατηρούμε, αρχικά, μία συνεχή αύξηση της ποσότητας του HI και συνεχή μείωση των ποσοτήτων του H_2 και του I_2, αλλά η ποσότητα του HI δεν φθάνει ποτέ την αναμενόμενη τιμή των 4 mol:

mol	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**	**→ 2HI(g)**
Αρχικά (t = 0)	2	2	—
Μεταβολές	–1,6	–1,6	3,2
Τελικά (t_v)	0,4	0,4	3,2

Φαίνεται, λοιπόν, ότι από κάποια χρονική στιγμή και μετά, η αντίδραση «παγώνει» και ότι οι ποσότητες των αντιδρώντων και του προϊόντος, δε μεταβάλλονται πια!

Πείραμα 2. Σε άλλο δοχείο όγκου V στους θ°C (στην ίδια θερμοκρασία) εισάγουμε 4 mol HI(g). Με την πάροδο του χρόνου διεξάγεται η αντίδραση: $2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$, δηλαδή, η αντίστροφη αντίδραση σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα. Όμως, ούτε στην περίπτωση αυτή η μετατροπή είναι πλήρης, καθώς από κάποια χρονική στιγμή και μετά, οι ποσότητες όλων των σωμάτων δε μεταβάλλονται:

mol	**2HI(g) →**	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**
Αρχικά (t = 0)	4	—	—
Μεταβολές	–0,8	0,4	0,4
Τελικά (t = t_v)	3,2	0,4	0,4

Θα παρατηρήσατε, ελπίζω, ότι στην τελική κατάσταση οι ποσότητες H_2, I_2 και HI είναι ίδιες στα δύο πειράματα 1 και 2. Είναι τυχαίο; Δε νομίζω…

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται και προς τις δύο κατευθύνσεις (τα προϊόντα έχουν την ικανότητα να επανασχηματίζουν τα αντιδρώντα) λέγονται **αμφίδρομες αντιδράσεις** και οδηγούν στην **κατάσταση χημικής ισορροπίας**, στην οποία συνυπάρχουν όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα και μάλιστα οι ποσότητές τους παραμένουν αναλλοίωτες, εκτός αν αλλάξουν οι συνθήκες του πειράματος.

Στη χημική ισορροπία ο ρυθμός διάσπασης του HI εξισώνεται με το ρυθμό σχηματισμού του.

Η χημική ισορροπία χαρακτηρίζεται ως **δυναμική**, καθώς οι δύο αντίθετες αντιδράσεις δε σταματούν, αλλά εξελίσσονται με τις ίδιες ακριβώς ταχύτητες, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά, $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Έτσι, όταν σε μία αντίδραση έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία, όσα mol από τα προϊόντα σχηματίζονται στη μονάδα του χρόνου, τόσα και αντιδρούν μεταξύ τους επανασχηματίζοντας τα αντιδρώντα. Μία αμφίδρομη αντίδραση συμβολίζεται με δύο βέλη αντίθετης φοράς:

$$2HI(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} H_2(g) + I_2(g)$$

Οι πολύ αργές αντιδράσεις δίνουν την εσφαλμένη αντίληψη κατάστασης χημικής ισορροπίας, καθώς η μεταβολή των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων είναι πολύ αργή. Για τη διευκρίνιση του φαινομένου χρησιμοποιούμε κατάλληλο καταλύτη. Αν η σύσταση του μίγματος μεταβληθεί με την προσθήκη του καταλύτη, πρόκειται για μια αργή αντίδραση. Σε διαφορετική περίπτωση, το μίγμα αντιδρώντων και προϊόντων αντιστοιχεί σε χημική ισορροπία.

Θεωρητικά, όλες οι χημικές αντιδράσεις είναι αμφίδρομες, αλλά το φαινόμενο αυτό μπορεί να μην είναι παρατηρήσιμο, είτε γιατί η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης είναι πολύ μικρή, είτε γιατί έχει παραμείνει χωρίς να αντιδράσει στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας μη ανιχνεύσιμο ποσό αντιδρώντων. Έτσι, αν ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα δεν μπορεί να προσδιοριστεί στο τέλος της αντίδρασης, η αντίδραση χαρακτηρίζεται ως μονόδρομη ή ποσοτική.

Εφαρμογή 1

Στους θ°C η ένωση A(g) διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$A(g) \rightarrow 3B(g)$$

Σε δοχείο στους θ°C εισάγονται 2 mol A(g) και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα σχηματίστηκαν 3 mol B(g), ποσότητα που δεν αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, A(g) → 3B(g) είναι μονόδρομη ή αμφίδρομη.

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική (μονόδρομη), από 2 mol A θα σχηματίζονταν 6 mol και όχι 3 mol του B:

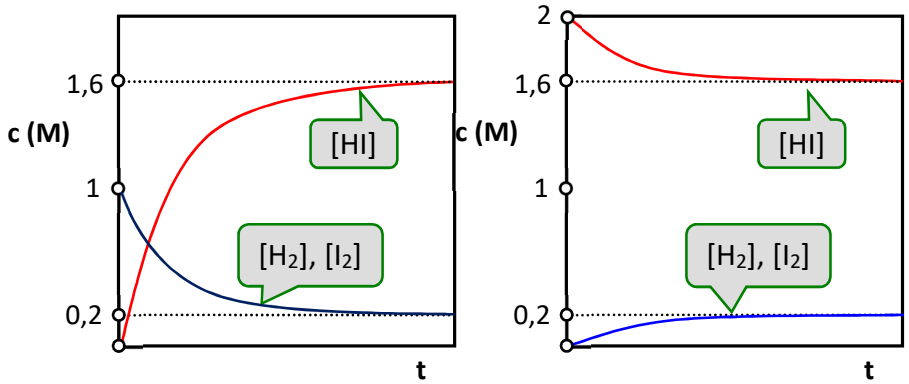
mol	**A(g)**	**→**	**3B(g)**
Αρχικά (t = 0)	2		—
Τελικά	—		6

Εφόσον σχηματίζονται τελικά 3 mol B, η αντίδραση θα είναι αμφίδρομη:

mol	**A(g)**	**⇌**	**3B(g)**
Αρχικά (t = 0)	2		—
Μεταβολές	–1		3
Χ.Ι.	1		3

3. Βασικά χαρακτηριστικά μιας χημικής ισορροπίας

α) Οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν σταθερές. Στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Μάλιστα οι ποσότητές τους παραμένουν σταθερές με την πάροδο του χρόνου αν και εξελίσσονται συνεχώς και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις. Έτσι, π.χ. οι καμπύλες αντίδρασης που αντιστοιχούν στα πειράματα 1 και 2 της προηγούμενης παραγράφου είναι οι εξής:



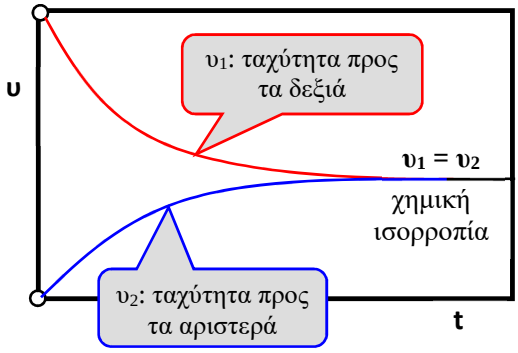
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ (πείραμα 1)

$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ (πείραμα 2)

Παρατηρούμε ότι η κατάσταση ισορροπίας είναι ανεξάρτητη από την κατεύθυνση που προσεγγίζεται, ανεξάρτητα δηλαδή αν χρησιμοποιούμε 2 mol H_2 και 2 mol I_2 ή 4 mol HI, ως αντιδρώντα.

β) Οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων είναι ίσες. Έστω σε δοχείο εισάγουμε αρχικά ποσότητες H_2 και I_2 και εξελίσσεται η αντίδραση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Αρχικά (t = 0) εξελίσσεται μόνο η αντίδραση προς τα δεξιά και μάλιστα η ταχύτητά της είναι μέγιστη. Την ίδια χρονική στιγμή η ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης έχει μηδενική τιμή. Με την πάροδο του χρόνου, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) μειώνεται, ενώ η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) αυξάνεται. Τελικά, στη χημική ισορροπία οι τιμές των δύο ταχυτήτων εξισώνονται και από εκεί και πέρα παραμένουν σταθερές ($\upsilon_1 = \upsilon_2 \neq 0$):

Γιατί η υ_1 μειώνεται με την πάροδο του χρόνου ενώ η υ_2 αυξάνεται;



γ) Ομογενείς και ετερογενείς ισορροπίες. Όταν τα συστατικά μιας χημικής ισορροπίας («αντιδρώντα» και «προϊόντα») είναι όλα στην ίδια φάση (π.χ. στην αέρια ή στην υδατική), η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ομογενής. Σε διαφορετική περίπτωση χαρακτηρίζεται ως ετερογενής. Π.χ.:

$Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3Fe(s) + 4H_2O(g)$ ετερογενής ισορροπία

$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ ομογενής

$CH_3COOH(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$ ομογενής ισορροπία

Εφαρμογή 2

Σε δοχείο αντίδρασης εισάγουμε ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ στους θ^oC οπότε, παρουσία Fe(s) ως καταλύτη, αποκαθίσταται μετά από χρονικό διάστημα t_1 η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$$

α) *Πότε η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά θα είναι: i. μεγαλύτερη, ii. ίση με την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά; Είναι δυνατόν να ισχύει: $\upsilon_2 > \upsilon_1$;*
β) *Να χαρακτηρίσετε την ισορροπία ως ομογενή ή ετερογενή.*

α) Σύμφωνα με τα προηγούμενα, μέχρι να αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (από t = 0 μέχρι $t = t_1$) θα ισχύει: $\upsilon_1 > \upsilon_2$. Από τη στιγμή της αποκατάστασης της χημικής ισορροπίας και μετά θα ισχύει: $\upsilon_1 = \upsilon_2$. Δεν είναι δυνατόν να παρατηρηθεί: $\upsilon_2 > \upsilon_1$ κάτω από τις συνθήκες του δεδομένου πειράματος. Αν όμως διεξάγουμε την αντίστροφη αντίδραση (NH_3 ως αντιδρών) θα ισχύει μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας: $\upsilon_2 > \upsilon_1$.

β) Η ισορροπία χαρακτηρίζεται ως ομογενής, καθώς τόσο τα αντιδρώντα (N_2 και H_2) όσο και το προϊόν (NH_3) είναι στην ίδια φάση (αέρια).

4. Απόδοση μιας χημικής αντίδρασης

Στις περισσότερες περιπτώσεις δεν λαμβάνουμε τη θεωρητική ποσότητα ενός προϊόντος, δηλαδή την ποσότητα με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, για έναν ή για περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

α) Θερμοδυναμικός: Η αντίδραση οδηγεί σε κατάσταση χημικής ισορροπίας και δεν ολοκληρώνεται ποτέ.

β) Κινητικός: Η αντίδραση έχει πολύ μικρή ταχύτητα και απαιτεί μεγάλο χρονικό διάστημα για τη θεωρητική ολοκλήρωσή της.

γ) Απώλειες προϊόντος κατά την εργαστηριακή διαδικασία απομόνωσής του από το μίγμα της αντίδρασης.

δ) Παράλληλες αντιδράσεις οι οποίες με τα ίδια αντιδρώντα δίνουν διαφορετικά προϊόντα.

Ας ξαναγυρίσουμε στο πρώτο παράδειγμα της παραγράφου 2 που συνοψίζεται στον πίνακα που ακολουθεί:

Φυσικά (προς το παρόν) δεν μπορούμε να ξέρουμε πόσα mol από τα αντιδρώντα πρέπει να αντιδράσουν, ώστε το σύστημα να οδηγηθεί στη χημική ισορροπία!

mol	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$**
Αρχικά	2	2	—
Μεταβολές	–1,6	–1,6	3,2
Χ.Ι.	0,4	0,4	3,2

Θεωρητικά (αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη), θα περιμέναμε να αντιδράσουν τα 2 mol H_2 με τα 2 mol I_2 προς σχηματισμό 4 mol HI. Πρακτικά, όμως, λόγω της χημικής ισορροπίας που αποκαθίσταται παράγονται μόνο 3,2 mol HI, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Με άλλα λόγια, σχηματίστηκαν το (3,2/4)· 100 = 80% της ποσότητας του HI σε σχέση με τη θεωρητική ποσότητα που αντιστοιχεί σε μονόδρομη (ποσοτική) αντίδραση. Λέμε ότι η αντίδραση έχει απόδοση 80%.

Γενικότερα, για να περιγράψουμε το πόσο μια αντίδραση έχει «προχωρήσει» προς τα δεξιά χρησιμοποιούμε τον όρο συντελεστής απόδοσης της αντίδρασης:

Συντελεστής απόδοσης (α) μιας αντίδρασης είναι ο λόγος της ποσότητας (σε g ή σε mol) ενός προϊόντος που παράγεται πρακτικά σε μία αντίδραση, προς την ποσότητα του ίδιου προϊόντος που θα παραγόταν θεωρητικά, αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη (ποσοτική).

Δηλαδή, ο συντελεστής απόδοσης μιας αντίδρασης δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό ενός προϊόντος}}{\text{θεωρητικό ποσό τού ίδιου προϊόντος}}$$

Η απόδοση μιας αντίδρασης προκύπτει αν πολλαπλασιάσουμε το συντελεστή α με το 100:

$$\alpha\,\% = \alpha \cdot 100$$

Όταν στα αντιδρώντα έχουμε μία ένωση, ο συντελεστής απόδοσης της αντίδρασης αναφέρεται και ως **βαθμός διάσπασης**.

Για το συντελεστή απόδοσης ισχύει: $0 < \alpha \leq 1$. Όταν $\alpha = 0$ σημαίνει ότι η αντίδραση δε γίνεται, ενώ απόδοση $\alpha = 1$ σημαίνει ότι η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί κατά 100% (ποσοτική αντίδραση).

Η απόδοση μιας αντίδρασης μπορεί να εκφραστεί και με βάση το αντιδρών σε έλλειμμα και χωρίς να απαιτείται ο προσδιορισμός της θεωρητικής ποσότητας ενός προϊόντος.

Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 3

Σε κενό δοχείο εισάγονται 4 mol SO_2 και 10 mol O_2 και σε κατάλληλες συνθήκες αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Αν στη χημική ισορροπία έχουν σχηματιστεί 3 mol SO_3:
α) *Ποιες οι ποσότητες (σε mol) των υπολοίπων σωμάτων στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας;*
β) *Ποια είναι η απόδοση (α) της αντίδρασης;*

Όταν οι ποσότητες των αντιδρώντων σωμάτων ακολουθούν την αναλογία των συντελεστών τους στην εξίσωση της αντίδρασης λέμε ότι οι ποσότητές τους είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Π.χ. στη διπλανή αντίδραση οι ποσότητες 4 mol SO_2 και 2 mol O_2 είναι σε στοιχειομετρική αναλογία. Όταν έχουμε (αρχικά) 4 mol SO_2 και n > 2 mol O_2 λέμε ότι έχουμε περίσσεια O_2. Επίσης, όταν έχουμε 4 mol SO_2 και n < 2 mol O_2 λέμε ότι έχουμε περίσσεια SO_2.

α) Θεωρούμε ότι αντιδρούν έστω 2x mol SO_2, με x mol O_2 και προκύπτουν 2x mol SO_3. Καταστρώνουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

σε περίσσεια !

mol	$2SO_2$	+ O_2	$\rightleftharpoons$ $2SO_3$
Αρχικά	4	10	—
Μεταβολές	−2x	–x	2x
Χ.Ι.	4 – 2x	10 – x	2x

Ισχύει: 2x = 3, άρα x = 1,5 mol. Στη Χ.Ι. θα έχουμε 4 − 2x = 1 mol SO_2, 10 − x = 8,5 mol O_2 και (φυσικά) 3 mol SO_3.

Η απόδοση μιας (αμφίδρομης ή και μονόδρομης αντίδρασης που δεν έχει όμως ολοκληρωθεί για διάφορους λόγους) είναι σημαντικός παράγοντας, κυρίως για τη βιομηχανία, όπου μαζί με το χρόνο διεξαγωγής μιας αντίδρασης καθορίζουν σε σημαντικό ποσοστό την τιμή του τελικού προϊόντος.

β) Παρατηρούμε ότι το O_2 είναι σε περίσσεια (τα 4 mol SO_2 απαιτούν για πλήρη αντίδραση 2 mol O_2) και επομένως η θεωρητική ποσότητα του SO_3 θα είναι 4 mol (επιβεβαιώστε). Επομένως, σύμφωνα με τον ορισμό της απόδοσης με βάση το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης, έχουμε:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό}}{\text{θεωρητικό ποσό}} = \frac{3}{4} = 0{,}75\ (75\%)$$

Θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης και με βάση το κλάσμα των mol (κ) που αντιδρούν για το αντιδρών που <u>είναι σε έλλειμμα</u>:

$$\kappa_{SO_2} = \alpha = \frac{\text{αριθμός mol } SO_2 \text{ που αντέδρασε}}{\text{αρχικός αριθμός mol } SO_{2\partial}} = \frac{2x}{4} = 0{,}75$$

Στην περίπτωση που τα αντιδρώντα συστατικά είναι σε στοιχειομετρική αναλογία, θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε την απόδοση της αντίδρασης με βάση οποιαδήποτε αντιδρών.

Προσέξτε ότι το κλάσμα των mol του O_2 (συστατικό σε περίσσεια) που αντιδρούν <u>δεν</u> ισούται την απόδοση της αντίδρασης (είναι μικρότερο):

$$\kappa_{O_2} = \frac{x}{10} = 0{,}15 \neq \alpha$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Ισομοριακές ποσότητες $N_2(g)$ και $H_2(g)$ εισάγονται σε δοχείο σταθερού όγκου V, οπότε και αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Ποια από τις παρακάτω σχέσεις θα ισχύει <u>σε οποιαδήποτε</u> χρονική στιγμή διεξαγωγής της αντίδρασης;

Α) $[N_2] = [H_2] = [NH_3]$ **Β) $[N_2] \leq [H_2]$**

Γ) $[N_2] \geq [H_2]$ **Δ) $[H_2] > [NH_3] > [N_2]$**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Έστω x mol N_2 και x mol H_2. Θα θεωρήσουμε κάποια χρονική στιγμή t, πριν την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, κατά την οποία έχουν αντιδράσει (έστω) y mol N_2:

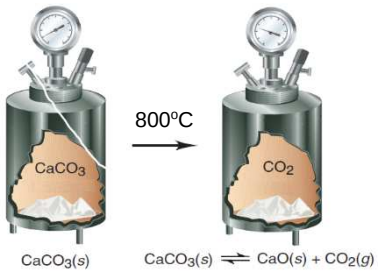
mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2NH_3(g)$
Αρχικά	x	x	—
Μεταβολές	–y	–3y	2y
Τ	x – y	x – 3y	2y

Προφανώς, την οποιαδήποτε χρονική στιγμή t (t > 0) ισχύει:

$$x - y > x - 3y, \quad \frac{x-y}{V} > \frac{x-3y}{V}, \quad [N_2]_t > [H_2]_t$$

Καθώς για t = 0 ισχύει: $[N_2] = [H_2]$, γενικά θα ισχύει: $[N_2] \geq [H_2]$. Δηλαδή, σωστή είναι η επιλογή Γ.

2. Ποσότητα $CaCO_3(s)$, μάζας 500 g, θερμαίνεται στους 800°C, οπότε διασπάται με απόδοση 80% **σε ασβέστη, CaO(s) και διοξείδιο του άνθρακα, $CO_2(g)$. Πόσα g CaO θα παραχθούν και πόσα g $CaCO_3$ παρέμειναν χωρίς να διασπαστούν;**



ΛΥΣΗ

Για το $CaCO_3$, $M_r = 100$ και άρα η αρχική ποσότητά του θα είναι: $n = \frac{500}{100} = 5$ mol.

mol	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$	$CaO(s)$	+	$CO_2(g)$
Αρχικά	5		—		—
Μεταβολές	–x		x		x
Χ.Ι.	5 – x		x		x

$$\alpha = 0{,}8 = \frac{x}{5}, \quad x = 0{,}8 \cdot 5 = 4 \text{ mol.}$$

Άρα θα παραχθούν 4 mol ή 4·56 = 224 g CaO. Η ποσότητα του $CaCO_3$ που δεν διασπάστηκε είναι: (5 – x)·100 = 100 g.

3. Σε δοχείο όγκου 2 L **εισάγεται ισομοριακό μίγμα N_2 και H_2 συνολικής μάζας** 60 g. **Το μίγμα θερμαίνεται στους 527ºC παρουσία καταλύτη και αποκαθίσταται η ισορροπία:**

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Διαπιστώσαμε ότι το μίγμα ισορροπίας περιέχει 0,8 mol **NH_3.**

α) Ποια η ποσότητα της NH_3 (σε mol) που θα σχηματιζόταν αν η αντίδραση ήταν ποσοτική (μονόδρομη); Ποια η πίεση στο δοχείο στο τέλος της αντίδρασης στην περίπτωση αυτή;

β) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης, καθώς και την ολική πίεση του μίγματος στην ισορροπία.

R = 0,082 $L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

ΛΥΣΗ

α) $M_r(N_2) = 28$, $M_r(H_2) = 2$. Εφόσον το μίγμα είναι ισομοριακό, θα αποτελείται (έστω) από x mol N_2 και x mol H_2 και θα ισχύει:

$$28x + 2x = 60,\ 30x = 60,\ x = 2 \text{ mol}$$

Το N_2 είναι σε περίσσεια:

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	$\rightarrow 2NH_3(g)$
Αρχικά	2	2	—
Μεταβολές	–2/3	–2	4/3
Χ.Ι.	4/3	—	4/3

Πόσα mol H_2 έπρεπε να βάλω για να μην υπάρχει περίσσεια N_2;

Η θεωρητική ποσότητα της NH_3 είναι 4/3 mol. Τα συνολικά mol στο τέλος της αντίδρασης θα ήταν: 4/3 + 4/3 = 8/3.

$$P \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T,\quad P = \frac{n_{ολ} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{(8/3) \cdot 0{,}082 \cdot 800}{2} = 87{,}47\,atm.$$

β) Όταν αποκατασταθεί χημική ισορροπία, θα έχουμε:

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	$\rightleftharpoons 2NH_3(g)$
Αρχικά	2	2	—
Μεταβολές	–x	–3x	2x
Χ.Ι.	2 – x	2 – 3x	2x

Η απόδοση της αντίδρασης θα μπορούσε να υπολογιστεί και με βάση το κλάσμα του mol που αντιδρά για το συστατικό που είναι σε έλλειμμα (εδώ το H_2). Θα καταλήγαμε στο ίδιο αποτέλεσμα (επιβεβαιώστε)!

Ισχύει: 2x = 0,8, x = 0,4 mol. Η απόδοση υπολογίζεται ως εξής:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό } NH_3}{\text{θεωρητικό ποσό } NH_3} = \frac{2x}{4/3} = \frac{0{,}8}{4/3} = 0{,}6$$

Ο συνολικός αριθμός mol στην περίπτωση αυτή είναι: 4 − 2x = 3,2 mol. Επομένως, η πίεση του μίγματος ισορροπίας είναι:

$$P' \cdot V = n'_{ολ} \cdot R \cdot T,\ P' = \frac{n_{ολ} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{3{,}2 \cdot 0{,}082 \cdot 800}{2} = 104{,}96\ atm$$

4. Σε δοχείο όγκου V εισάγονται 29,7 g **φωσγενίου ($COCl_2$) σε θερμοκρασία θ°C, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:** $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$. **Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν** 4,2 g **CO. Να υπολογιστούν:**
α) Οι ποσότητες (σε mol) των τριών αερίων στην ισορροπία.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.
γ) Η %v/v **σύσταση του μίγματος ισορροπίας σε CO.**

ΛΥΣΗ

α) $M_r(COCl_2) = 99$, $n = \frac{29,7}{99} = 0,3$ mol.

mol	$COCl_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$CO(g)$	+	$Cl_2(g)$
Αρχικά	0,3		—		—
Μεταβολές	–x		x		x
Χ.Ι.	0,3 – x		x		x

x = 4,2/28 = 0,15 mol CO (M_r CO = 28). Επομένως, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,3 − 0,15 = 0,15 mol $COCl_2$, 0,15 mol CO και 0,15 mol Cl_2.

β) Η απόδοση της αντίδρασης είναι: $\alpha = \frac{x}{0,3} = 0,5$ ή 50%.

γ) Ο συνολικός αριθμός mol στην ισορροπία είναι: (0,3 – x) + x + x = 0,45 mol. Επειδή στα αέρια η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol, θα έχουμε:

$$\%v/v\ CO = \frac{0,15}{0,45} \cdot 100 = 33,3\%$$

Όταν έχουμε στα αντιδρώντα ένα μόνο συστατικό η απόδοση της αντίδρασης αναφέρεται ως βαθμός διάσπασης.

5. Σε δοχείο όγκου V = 0,82 L **εισάγουμε** 0,04 mol N_2O_4 **και θερμαίνουμε στους** 127°C**, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία,** $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. **Η ολική πίεση στην ισορροπία βρέθηκε ίση με** 2 atm.
α) Πόσα mol από κάθε αέριο υπάρχουν στην ισορροπία;
β) Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4 **στις συνθήκες του πειράματος;**
R = 0,082 $L \cdot atm \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

ΛΥΣΗ
α) Για την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας έχουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
Αρχικά	0,04		—
Μεταβολές	–x		2x
Χ.Ι.	0,04 – x		2x

Στην ισορροπία ο ολικός αριθμός mol είναι ίσος με: 0,04 − x + 2x = 0,04 + x. Σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση των αερίων, έχουμε: $P_{ολ} \cdot V = n_{ολ} \cdot R \cdot T$.

$$2 \cdot 0,82 = (0,04 + x) \cdot 0,082 \cdot 400,\ \ x = 0,01 \text{ mol}$$

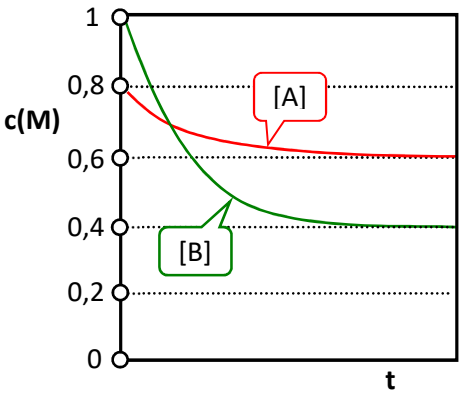
Επομένως, στη Χ.Ι. θα έχουμε: 0,03 mol N_2O_4 και 0,02 mol NO_2.

β) Ο βαθμός διάσπασης του N_2O_4 δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{x}{0,04} = \frac{0,01}{0,04} = 0,25 \text{ ή } 25\%$$

6. Σε δοχείο όγκου V εισάγουμε ποσότητες από τα αέρια Α και Β, υπό σταθερή θερμοκρασία θ°C και αποκαθίσταται η ισορροπία:

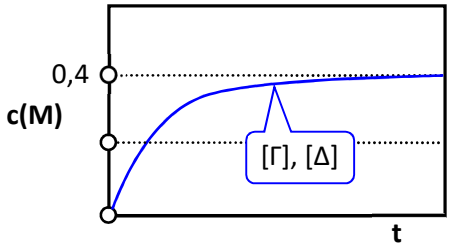
$$A(g) + \lambda B(g) \rightleftharpoons \mu \Gamma(g) + 2\Delta(g)$$



Για την ισορροπία αυτή, πήραμε τις καμπύλες συγκεντρώσεων των αντιδρώντων συστατικών Α και Β, που εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.
α) i. Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή λ.
ii. Αν κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η ολική πίεση στο δοχείο παραμένει σταθερή, ποιος ο συντελεστής μ του συστατικού Γ;
β) Να κατασκευάσετε τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα προϊόντα Γ και Δ.
γ) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

ΛΥΣΗ
α) i. Μέχρι να αποκατασταθεί η ισορροπία αντέδρασαν 0,2 mol/L Α και 0,6 mol/L Β (τριπλάσια ποσότητα σε σχέση με το Α). Επομένως λ = 3.
ii. Εφόσον η πίεση στο δοχείο μένει σταθερή, ο συνολικός αριθμός των μορίων των αερίων δε μεταβάλλεται, οπότε: 1 + 3 = μ + 2, μ = 2.

β)



γ) Με βάση τα διαγράμματα για τα αντιδρώντα και τα προϊόντα θα έχουμε:

mol	A(g) +	3B(g) ⇌	2Γ(g) +	2Δ(g)
Αρχικά	0,8V	V	—	—
Μεταβολές	–0,2V	–0,6V	0,4V	0,4V
Χ.Ι.	0,6 V	0,4V	0,4V	0,4V

Το συστατικό Α είναι σε περίσσεια (γιατί;), οπότε η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση το συστατικό Β ως εξής:

$$\alpha = \frac{0,6V}{V} = 0,6 \ (60\%)$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

7.1. Γενικά, μία χημική αντίδραση είναι μονόδρομη όταν:
Α) δεν ολοκληρώνεται ποτέ
Β) εξαντλούνται οι ποσότητες όλων των αντιδρώντων
Γ) εξαντλείται η ποσότητα ενός τουλάχιστον από τα αντιδρώντα
Δ) έχει απόδοση $\alpha < 1$

7.2. Γενικά, σε μία αμφίδρομη χημική αντίδραση:
Α) οι ταχύτητες των δύο αντίθετης φοράς ταχυτήτων είναι μικρές
Β) επέρχεται πλήρης μετατροπή των αντιδρώντων στα προϊόντα
Γ) οδηγεί σε κατάσταση χημικής ισορροπίας
Δ) ένα τουλάχιστον αντιδρών έχει παραμείνει χωρίς να αντιδράσει πλήρως

7.3. Σε κενό δοχείο εισάγεται μίγμα των αερίων σωμάτων Α και Β, που αντιδρούν στους θ°C σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας στο δοχείο θα συνυπάρχουν:
Α) μόνο τα αέρια Α και Γ Β) μόνο τα αέρια Β και Γ
Γ) μόνο το αέριο Γ Δ) Όλα τα αέρια Α, Β και Γ

7.4. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις που αφορούν τη χημική ισορροπία είναι λανθασμένη;
Α) Στην κατάσταση ισορροπίας οι ταχύτητες των δύο αντιδράσεων προς τα δεξιά και προς τα αριστερά είναι ίσες.
Β) Στην κατάσταση ισορροπίας συνυπάρχουν ποσότητες από όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (αντιδρώντα και προϊόντα)
Γ) Η κατάσταση μιας χημικής ισορροπίας είναι δυναμική
Δ) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας δεν πραγματοποιείται καμία χημική αντίδραση

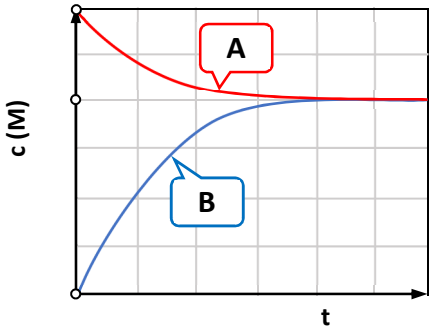
7.5. Σε κλειστό δοχείο σε θερμοκρασία Τ έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$. Αν υ_1 και υ_2 είναι οι ταχύτητες των αντιδράσεων με φορά προς τα δεξιά και προς τ' αριστερά αντίστοιχα, θα ισχύει:
Α) $\upsilon_1 = \upsilon_2 = 0$ Β) $\upsilon_1 = \upsilon_2 \neq 0$ Γ) $\upsilon_1 > \upsilon_2$
Δ) $\upsilon_1 < \upsilon_2$ Ε) $\upsilon_1 > 0$ και $\upsilon_2 < 0$

7.6. Σε δοχείο εισάγονται 1 mol N_2 και 2 mol O_2, τα οποία αντιδρούν στους θ°C, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

i. Για τον αριθμό n των mol του NO που θα υπάρχουν στο δοχείο μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, θα ισχύει:
Α) n = 2 Β) n > 2 Γ) n < 2 Δ) n = 4
ii. Για το συνολικό αριθμό mol ($n_{ολ.}$) των αερίων, μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, θα ισχύει:
Α) $n_{ολ.} < 3$ Β) $n_{ολ.} = 3$ Γ) $n_{ολ.} > 3$ Δ) $n_{ολ.} = 2$

7.7. Σε κενό δοχείο εισάγεται ποσότητα της ένωσης Α, η οποία, αρχίζει να μετατρέπεται στην ένωση Β υπό σταθερή θερμοκρασία. Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει τις συγκεντρώσεις των ενώσεων Α και Β σε συνάρτηση με το χρόνο.



Η εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε είναι:
Α) $A \rightarrow B$ Β) $A \rightleftharpoons 2B$
Γ) $2A \rightleftharpoons B$ Δ) $2A \rightarrow B$

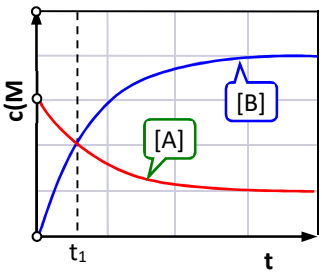
7.8. Η απόδοση κάθε αμφίδρομης αντίδρασης εκφράζει:
Α) το λόγο της ποσότητας ενός προϊόντος προς τη ποσότητα του ίδιου προϊόντος αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη
Β) το ποσοστό με το οποίο αντέδρασε το σώμα εκείνο που είχε αρχικά τη μικρότερη μάζα
Γ) το λόγο της μάζας των προϊόντων προς τη μάζα των αντιδρώντων
Δ) το ποσοστό του καθενός από τα αρχικά σώματα που αντέδρασε

7.9. Σε δοχείο εισάγουμε ποσότητες από τα αέρια Α και Β, και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g)$$

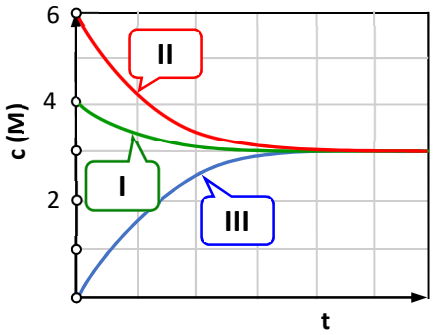
Για το συστατικό Α ο λόγος του αριθμού των mol που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας προς τον αρχικό αριθμό mol του Α είναι ίσος με την απόδοση α της αντίδρασης:
Α) μόνον όταν το Α είναι σε έλλειμμα ή η αρχική αναλογία mol με το συστατικό Β είναι η στοιχειομετρική
Β) μόνον όταν η αρχική αναλογία mol με το συστατικό Β είναι η στοιχειομετρική
Γ) μόνον όταν το Α είναι σε περίσσεια
Δ) σε κάθε περίπτωση

7.10. Για την αντίδραση, $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$, δίνονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων του αντιδρώντος και του προϊόντος στο διπλανό σχήμα. Η αντίδραση διεξάγεται σε δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία. Τη χρονική στιγμή t_1 η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι ίση με υ_1 και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά ίση με υ_2. Τι από τα παρακάτω ισχύει;



Α) $\upsilon_1 = \upsilon_2$ Β) $\upsilon_1 < \upsilon_2$ Γ) $\upsilon_1 > \upsilon_2$
Δ) Δεν μπορεί να γίνει σύγκριση

7.11. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες από τις ενώσεις Α και Β, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(g) + xB(g) \rightleftharpoons 3Γ(g)$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνονται οι καμπύλες αντίδρασης των 3 συστατικών της από t = 0 μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας ($t = t_v$).



Με βάση τα δεδομένα αυτά τι από τα παρακάτω ισχύει:
Α) Οι αρχικές ποσότητες των Α και Β είναι ισομοριακές
Β) Ο συντελεστής x είναι ίσος με 2
Γ) Η καμπύλη ΙΙ αντιστοιχεί στο σώμα Β
Δ) Για κάθε χρονική στιγμή $t < t_v$ θα ισχύει: [B] < [A]

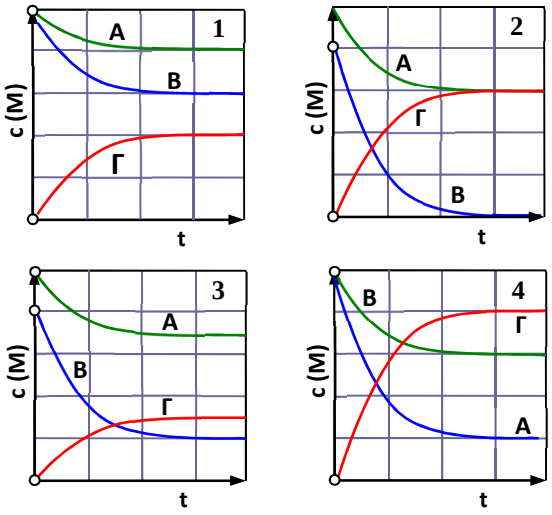
7.12. Δίνεται η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Σε δοχείο σταθερού όγκου προσθέτουμε αρχικά 3 mol N_2 και 3 mol H_2. Στην ισορροπία, ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι οπωσδήποτε σωστή;

Α) $[H_2] > [NH_3]$ Β) $[N_2] > [H_2]$
Γ) $[H_2] > [N_2]$ Δ) $[NH_3] > [N_2]$

7.13. Δίνεται η χημική ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου προσθέτουμε ποσότητα της ένωση Γ, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία. Τι από τα παρακάτω είναι σωστό;
Α) Στην ισορροπία θα ισχύει: $[B] = 2\cdot[A]$
Β) Στην ισορροπία θα ισχύει: [A] = [B]
Γ) Στην ισορροπία θα ισχύει: $[A] = 2\cdot[B]$
Δ) Αρχικά, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά ($υ_1$) είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά ($υ_2$), με την πάροδο όμως του χρόνου αποκαθίσταται χημική ισορροπία στη οποία ισχύει: $υ_1 = υ_2$

7.14. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται x mol $SO_2(g)$ και x mol $O_2(g)$, υπό σταθερή θερμοκρασία, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$.
Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας οι ποσότητες του SO_2 και του O_2 βρέθηκαν ίσες με α mol και β mol, αντίστοιχα. Σύμφωνα με τα παραπάνω δεδομένα, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;
Α) Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με (x – α)/x
Β) Για τις ποσότητες α και β, ισχύει: α > β
Γ) Η ποσότητα του SO_3 στη χημική ισορροπία θα είναι ίση με (x + α) mol
Δ) Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης η πίεση αυξάνεται συνεχώς

7.15. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα συγκεντρώσεων αντιδρώντων και προϊόντων αποδίδει την εξέλιξη της ισορροπίας: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons Γ(g)$ από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;



Α) Το διάγραμμα 1 Β) Το διάγραμμα 2
Γ) Το διάγραμμα 3 Δ) Το διάγραμμα 4

7.16. Να εξηγήσετε ποιες από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι λανθασμένες.
α) Οι μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πάντοτε μεγάλη ταχύτητα και οι αμφίδρομες έχουν πάντοτε μικρή ταχύτητα.
β) Για το συντελεστή απόδοσης μιας αμφίδρομης αντίδρασης ισχύει πάντα: α < 1.
γ) Στην κατάσταση ισορροπίας οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων είναι πάντοτε ίσες μεταξύ τους.
δ) Στην κατάσταση ισορροπίας, εφόσον οι συνθήκες παραμένουν σταθερές, οι συγκεντρώσεις όλων των αντιδρώντων και προϊόντων παραμένουν σταθερές.
ε) Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, τότε προς τα αριστερά θα είναι ενδόθερμη.

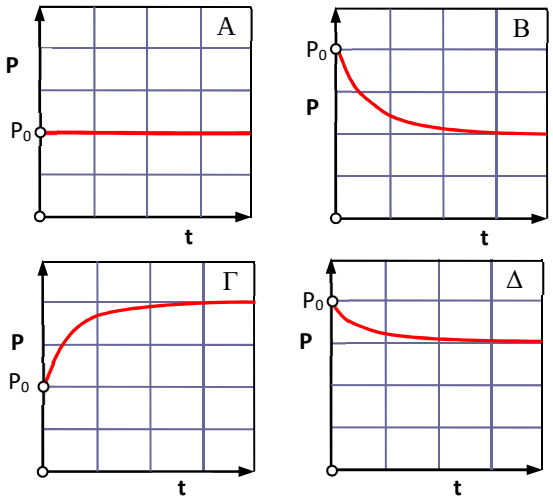
7.17. Ποιες από τις παρακάτω ισορροπίες είναι ομογενείς και ποιες ετερογενείς;
1. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$
2. $3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g)$
3. $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$
4. $CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$

7.18. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει ποσότητα CO(g) το οποίο σε κατάλληλη σταθερή θερμοκρασία διασπάται σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση:

$$2CO(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + \mathbf{C(s)}$$

Η πίεση στο δοχείο πριν την έναρξη της αντίδρασης είναι ίση με P_0.

α) Ποιο από τα διαγράμματα Α-Δ που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή της πίεσης στο δοχείο σαν συνάρτηση του χρόνου, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;



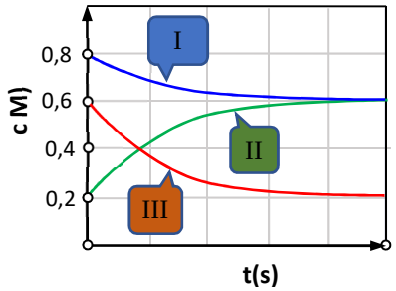
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Προβλήματα

7.19. Σε δοχείο σταθερού όγκου και σε θερμοκρασία Τ εισάγονται ποσότητες από τα αέρια $SO_2(g)$, $O_2(g)$ και $SO_3(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Το διάγραμμα που ακολουθεί παριστάνει τις συγκεντρώσεις των τριών αερίων σε συνάρτηση με το χρόνο.



α) i. Προς ποια κατεύθυνση πραγματοποιείται αντίδραση μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας; ii. Ποια από τις καμπύλες I, II και III αντιστοιχεί στο καθένα συστατικό;

β) Τη χρονική στιγμή t_1 κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης, βρέθηκε ότι: $[SO_2] = [SO_3]$. Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις των τριών ουσιών τη χρονική στιγμή t_1.

7.20. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και υπό σταθερή θερμοκρασία (Τ) αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. Βρέθηκε ότι μέχρι την ισορροπία έχει αντιδράσει το 80% της αρχικής ποσότητας του $SO_2(g)$ και το 50% της αρχικής ποσότητας του $O_2(g)$. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

7.21. Σε δοχείο εισάγονται αρχικά 4 mol $N_2(g)$ και 10 mol $H_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Στην ισορροπία προσδιορίστηκαν 68 g $NH_3(g)$. Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

7.22. Σε δοχείο 10 L εισάγονται 8 mol PCl_5 και αποκαθίσταται η ισορροπία: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας βρέθηκε ότι περιεκτικότητα σε Cl_2 είναι ίση με 20% v/v. Να υπολογίσετε:

α) Τις ποσότητες (σε mol) των 3 αερίων της ισορροπίας.

β) Τις συγκεντρώσεις των 3 αερίων στην ισορροπία.

7.23. Αέριο μίγμα καταλαμβάνει συνολικό όγκο 33,6 L (σε STP) και περιέχει 40% v/v H_2 και 60% v/v N_2. Όταν το μίγμα αυτό αντιδράσει σε κατάλληλες συνθήκες σχηματίζεται NH_3 με απόδοση 10%. Να υπολογιστεί η μάζα της NH_3 που σχηματίστηκε.

7.24. Ισομοριακό μίγμα αποτελείται από τα αέρια SO_2 και NO_2 και έχει μάζα 33 g. Το μίγμα εισάγεται σε κλειστό δοχείο υπό κατάλληλες συνθήκες, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

Στην ισορροπία έχουν σχηματιστεί 0,2 mol SO_3.

α) Ποιες οι ποσότητες (σε mol) των άλλων αερίων στη χημική ισορροπία;

β) Ποια η απόδοση της αντίδρασης;

7.25. λ mol $SO_2(g)$ και μ mol $O_2(g)$ εισάγονται σε δοχείο όγκου V = 10 L και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Στη χημική ισορροπία προσδιορίστηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: $[SO_2] = 0,4$ M, $[O_2] = 0,6$ M και $[SO_3] = 0,8$ M.

α) Να υπολογιστούν οι αρχικές ποσότητες λ και μ.

β) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

7.26. Αέριο μίγμα αποτελείται από 10 mol CO και 4 mol H_2. Το μίγμα εισάγεται σε κλειστό δοχείο όγκου 10 L σε περιβάλλον θερμοκρασίας Τ, οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$.

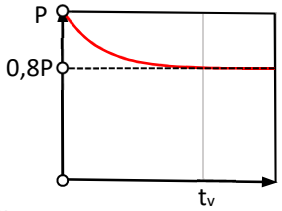
Η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 20%.

α) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.

β) Ποιο ποσοστό του CO μετατράπηκε σε CH_3OH;

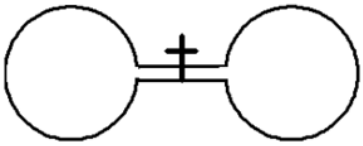
7.27. Σε δοχείο σταθερού όγκου V εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των σωμάτων A(s) και B(g) οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία Τ διεξάγεται η αντίδραση:

$$\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightleftharpoons Γ(g)$$



Η μεταβολή της πίεσης στο δοχείο από την έναρξη της αντίδρασης (t = 0) μέχρι την ολοκλήρωσή της ($t = t_v$) εμφανίζονται στο διπλανό γράφημα. Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

7.28. Οι δύο φιάλες του διπλανού σχήματος έχουν όγκο 1 L η καθεμία και συνδέονται με κλειστή στρόφιγγα. Η αριστερή φιάλη περιέχει 0,045 mol $A_2(g)$ και η δεξιά φιάλη 0,04 mol B(g). Ανοίγουμε τη στρόφιγγα και πραγματοποιείται η αντίδραση, υπό σταθερή θερμοκρασία:



$$A_2(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2AB(g)$$

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, βρέθηκε ότι: [AB(g)] = 0,015 M.

α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των A(g) και B(g) στην κατάστασης της χημικής ισορροπίας.

β) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

7.29. Δοχείο σταθερού όγκου περιέχει 1 mol $CO_2(g)$ στους 427°C και υπό πίεση 10 atm. Με θέρμανση του αερίου στους 1127°C αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

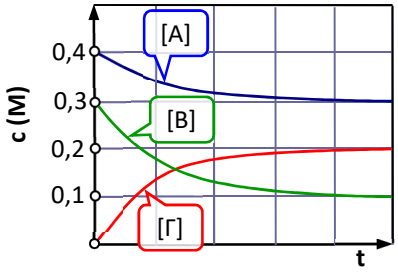
$$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$$

α) Ποια θα ήταν η τιμή της πίεσης στους 1127°C αν δε γινόταν καθόλου η διάσπαση του CO_2;

β) Αν το CO_2 είχε διασπαστεί πλήρως, ποια θα ήταν η πίεση στο δοχείο;

γ) Αν η απόδοση της διάσπασης είναι 25% ποια θα είναι η τελική πίεση του μίγματος στην κατάσταση ισορροπίας;

7.30. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται ποσότητες από τα σώματα A(g) και B(g) που αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + xB(g) \rightleftharpoons yΓ(g)$. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες αντίδρασης για τα τρία σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία.



α) Ποιοι οι συντελεστές (x και y) των σωμάτων B και Γ;

β) Ποια η θεωρητική ποσότητα σχηματισμού του Γ;

γ) Ποια η απόδοση της αντίδρασης;

7.31. Μίγμα NO και Br_2 αντιδρά σύμφωνα με τη χημική ισορροπία: $NO(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons NOBr_2(g)$. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας συνυπάρχουν ισομοριακές ποσότητες NO και $NOBr_2$, ενώ ο αριθμός mol του Br_2 είναι διπλάσιος από τον αριθμό mol του $NOBr_2$.

α) Ποια η %v/v σύσταση του αρχικού μίγματος;

β) Ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης;

γ) Ποιο είναι το κλάσμα του mol του NO που αντιδρά; Ποιο το αντίστοιχο κλάσμα για το Br_2;

7.32. Σε δοχείο σταθερού όγκου με κατάλληλο στερεό καταλύτη εισάγουμε 32 g H_2 και 112 g N_2 και η αρχική πίεση είναι ίση με P. Η θερμοκρασία στο δοχείο διατηρείται σταθερή μέχρις ότου αποκατασταθεί χημική ισορροπία μεταξύ του H_2, του N_2 και της NH_3 που σχηματίζεται, οπότε η ολική πίεση γίνεται ίση με 0,9P. Να υπολογιστούν:

α) Η σύσταση (σε mol) του μίγματος ισορροπίας.

β) Η %v/v σύσταση του μίγματος ισορροπίας.

γ) Η απόδοση της αντίδρασης.

7.33. Κάτω από ορισμένες συνθήκες το $O_2(g)$ αντιδρά με το HCl(g) παράγοντας $Cl_2(g)$ και $H_2O(g)$. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη και καταλήγει σε χημική ισορροπία που περιλαμβάνει και τα τέσσερα αέρια συστατικά.

α) Αν το αρχικό μίγμα αποτελείται από α mol HCl και β mol O_2 και x είναι το κλάσμα των mol του HCl που έχει μετατραπεί σε Cl_2 μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, να βρεθεί ο συνολικός αριθμός mol όλων των συστατικών της ισορροπίας σαν συνάρτηση των α, β και x.

β) Αν το αρχικό μίγμα ήταν ισομοριακό και το ποσοστό του HCl που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι 80% να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

Πρόκληση!

7.34. Το μονοξείδιο του αζώτου (NO) μπορεί να προκύψει με οξείδωση της αμμωνίας από O_2, σύμφωνα με την εξίσωση (χωρίς συντελεστές):

$$NH_3(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + H_2O(g)$$

α) Να σημειώσετε ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται και να συμπληρώσετε την εξίσωση με τους απαραίτητους συντελεστές.

β) Σε δοχείο, που βρίσκεται σε θερμοκρασία T, εισάγονται 100 mol NH_3 και αέρας σε 20% περίσσεια σε σχέση με αυτόν που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση, σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση. Να υπολογιστεί ο συνολικός αριθμός mol του αέρα που είχε εισαχθεί αρχικά στο δοχείο.

γ) Όταν αποκαταστάθηκε η χημική ισορροπία, η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 80%. Να υπολογιστεί η % v/v αναλογία του μίγματος ισορροπίας σε NH_3.

Ο αέρας αποτελείται από 80% v/v N_2 και 20% v/v O_2.

.....

.....

.....

.....

***Χημεία και… τέρατα:* «Πόλεμος και επιστήμη!»**

Ίσως δε μπορούμε να φανταστούμε ότι η έννοια των αντιστρεπτών αντιδράσεων και της χημικής ισορροπίας οφείλεται στο Γάλλο στρατηλάτη Ναπολέοντα!

Το 1798 Ναπολέοντας ζήτησε από τον εξέχοντα Γάλλο χημικό Claude Louis Berthollet να τον συνοδεύσει στην εκστρατεία του στην Αίγυπτο ως επιστημονικός σύμβουλος. Εκεί, ο Berthollet παρατήρησε σε μία λίμνη με αλάτι (NaCl) σχηματισμό ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) με μια αντίδραση αντίστροφη της πολύ γνωστής, από εκείνη την εποχή, αντίδρασης:

$$Na_2CO_3 + CaCl_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaCl$$

Διαπίστωσε ότι αν και στο εργαστήριο η αντίδραση γινόταν πλήρως προς τα δεξιά, η αντίδραση μπορούσε να γίνει και προς την αντίθετη κατεύθυνση. Απέδωσε το φαινόμενο αυτό στη μεγάλη συγκέντρωση του νερού σε NaCl, χωρίς όμως να μπορεί να φανταστεί την έννοια της χημικής ισορροπίας.

Αργότερα, στα μέσα του 1800, οι Berthelot και Gilles έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων επηρέαζαν τις συγκεντρώσεις των προϊόντων στις διάφορες χημικές αντιδράσεις, ενώ λίγο αργότερα οι Guldberg και Waage έδειξαν ότι μία αντίδραση μπορεί να οδηγηθεί σε χημική ισορροπία από οποιαδήποτε κατεύθυνση.

Το 1877 ο van't Hoff θεμελίωσε την ισχύ του νόμου της χημικής ισορροπίας (βλ. ενότητα 6). Έδειξε ότι η κατάσταση της χημικής ισορροπίας είναι συνάρτηση των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και μάλιστα ότι στην έκφραση του νόμου της ισορροπίας οι συγκεντρώσεις εμφανίζονται ως δυνάμεις των συντελεστών των αντιδρώντων και των προϊόντων της χημικής εξίσωσης.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-3, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Σε δοχείο εισάγονται 1,2 mol σώματος Α και 0,5 mol σώματος Β και πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$3A(g) + B(s) \rightleftharpoons \Gamma(g)$$

Ποια είναι η θεωρητική ποσότητα του σώματος Γ, αν η αντίδραση ήταν πλήρης και μονόδρομη;

Α) 0,5 mol Β) 1,2 mol Γ) 0,4 mol Δ) 1,7 mol

2. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα HI(g) και εξελίσσεται η αντίδραση: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$. Πριν από την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, για την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2), ισχύουν:

Α) Και οι δύο ταχύτητες αυξάνονται
Β) Και οι δύο ταχύτητες μειώνονται
Γ) Η υ_1 μειώνεται ενώ η υ_2 αυξάνεται
Δ) Η υ_1 αυξάνεται ενώ η υ_2 μειώνεται

3. Σε δοχείο 1 L εισάγονται 0,1 mol O_2 και 0,1 mol SO_3, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Ποια από τις επόμενες σχέσεις θα είναι οπωσδήποτε σωστή στην ισορροπία;

Α) $[SO_2] = [O_2] = [SO_3]$ Β) $[O_2] < [SO_3]$
Γ) $[SO_3] < [O_2]$ Δ) $[O_2] = 2\cdot[SO_3]$

4. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $NO_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία,

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g),$$

σε θερμοκρασία Τ. Για την αντίδραση αυτή δίνονται τα δεδομένα του πίνακα που ακολουθεί:

Μ	$[SO_2]$	$[NO_2]$	$[SO_3]$	[NO]
Αρχικές	α	β	–	–
Χ.Ι.	x	y	ω	ω

Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποια από τις παρακάτω σχέσεις θα ισχύει;

Α) x = ω Β) x = y Γ) α – x = ω
Δ) x + y = 2ω Ε) β – y = 2ω

5. 3 mol A(g) και x mol B(g) εισάγονται σε δοχείο και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Στη χημική ισορροπία προσδιορίστηκαν 1 mol Γ(g). Για την αντίδραση αυτή σε κάθε περίπτωση θα ισχύει ότι:

Α) η αρχική ποσότητα του Β είναι μεγαλύτερη από 1 mol
Β) η ποσότητα του Α στη ισορροπία είναι ίση με 2 mol
Γ) η απόδοση της αντίδρασης είναι α = 2/3
Δ) η απόδοση της αντίδρασης είναι α = 1/x

6. Σε έναν αντιδραστήρα εισάγεται μίγμα $N_2(g)$ και $H_2(g)$ και το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία Τ, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Στο μίγμα ισορροπίας προσδιορίστηκαν 2 mol $H_2(g)$, 0,2 mol $N_2(g)$ και 0,4 mol $NH_3(g)$. Να υπολογιστούν:

α) Οι αρχικές ποσότητες (σε mol) των δύο αντιδρώντων συστατικών.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7. Σε κλειστό δοχείο όγκου V = 10 L εισάγονται 4 mol $COCl_2$, οπότε υπό σταθερή θερμοκρασία T = 500 K, αποκαθίσταται η ισορροπία: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$.
Το αέριο μίγμα ισορροπίας ασκεί πίεση 24,6 atm. Να υπολογίσετε:
α) Την απόδοση της αντίδρασης.
β) Τον όγκο διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 0,2 M, οξινισμένου με H_2SO_4, που απαιτείται για την οξείδωση της ποσότητας του CO που παράγεται από την παραπάνω ισορροπία.
Δίνεται η αντίδραση: $2KMnO_4 + 5CO + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5CO_2 + K_2SO_4 + 3H_2O$
R = 0,082 atm·L/mol·K.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

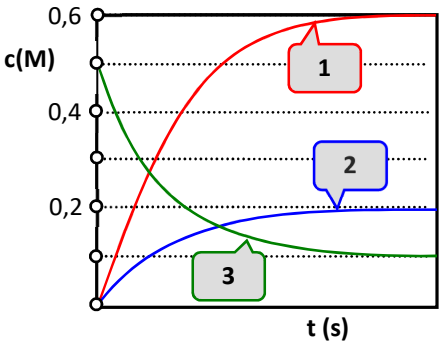
.....

.....

8. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγουμε 0,5 mol A(g), οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2A(g) \rightleftharpoons B(g) + \lambda\Gamma(g)$$

Οι καμπύλες αντίδρασης για τα σώματα Α, Β και Γ δίνονται στα διπλανά διαγράμματα.
α) Σε ποιο από τα σώματα της αντίδρασης αντιστοιχεί η κάθε καμπύλη 1, 2 και 3; Ποια η τιμή του συντελεστή λ;
β) Ποια ποσότητα (σε mol) από τα προϊόντα Β και Γ θα σχηματίζονταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη;
γ) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

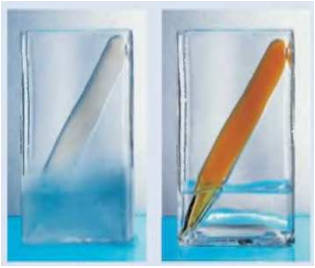


.....

.....

.....

.....



8
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ – ΑΡΧΗ LE CHÂTELIER

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Εισαγωγή

Είδαμε στην προηγούμενη ενότητα τι συμβαίνει όταν σε μία αμφίδρομη αντίδραση έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία:

- Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα συνυπάρχουν και μάλιστα οι ποσότητές τους παραμένουν αναλλοίωτες με την πάροδο του χρόνου, εκτός αν αλλάξουν οι συνθήκες του πειράματος.
- Οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις εξελίσσονται ταυτόχρονα και μάλιστα με τις ίδιες ταχύτητες ($\upsilon_1 = \upsilon_2$).

Τι θα γίνει, όμως, αν σε μία χημική ισορροπία αλλάξουν οι συνθήκες που την καθορίζουν; Προσέξτε το παράδειγμα που ακολουθεί.

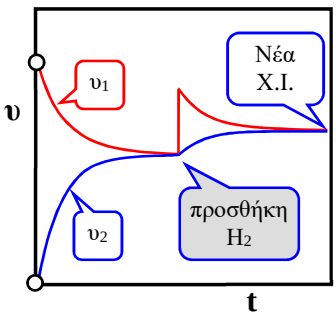
Ας υποθέσουμε ότι σε ένα κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η «γνωστή» ισορροπία,

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g) \quad (\upsilon_1 = \upsilon_2)$$

υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Προσθέτουμε «ξαφνικά» στο δοχείο κάποια <u>επιπλέον</u> ποσότητα $H_2(g)$, οπότε η $[H_2]$ θα αυξηθεί απότομα. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) θα γίνει μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μεγαλύτερη ποσότητα HI:

Επιπλέον H_2

$$H_2(g) + I_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2HI(g)$$



Με την πάροδο του χρόνου η υ_1 μειώνεται ενώ η υ_2 αυξάνεται, οπότε θα έλθει κάποια στιγμή όπου οι δύο ταχύτητες θα εξισωθούν και πάλι και θα αποκατασταθεί νέα ισορροπία στην οποία οι νέες συγκεντρώσεις των H_2, I_2 και HI θα παραμένουν από κει και πέρα αναλλοίωτες! Καθώς στη νέα αυτή «θέση» της ισορροπίας υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα HI, λέμε ότι η χημική ισορροπία «μετατοπίστηκε» προς τα δεξιά.

2. Παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση μιας χημικής ισορροπίας

Γενικά, η θέση μιας χημικής ισορροπίας επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες (συντελεστές):

α) Συγκέντρωση των αντιδρώντων ή των προϊόντων.
β) Πίεση.
γ) Θερμοκρασία.

Η μεταβολή της θέσης μιας ισορροπίας (αν δηλαδή θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά με στόχο την αποκατάσταση νέας ισορροπίας) με την μεταβολή κάποιου παράγοντα που την καθορίζει, μπορεί να προβλεφθεί με βάση την αρχή Le Châtelier. Σύμφωνα με την αρχή αυτή:

«Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους συντελεστές μιας χημικής ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας αυτής μετατοπίζεται προς εκείνη την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε».

Henri Louis Le Châtelier. Γάλλος χημικός που γεννήθηκε και έζησε στο Παρίσι (1850-1936).

«Ακατανόητη», ε; Ας δούμε κάθε ένα παράγοντα ξεχωριστά.

3. Η συγκέντρωση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Θα χρησιμοποιήσουμε το «κλασσικό» μας παράδειγμα. Ας υποθέσουμε ότι σε κάποιο δοχείο, που ήδη έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία,

Για να εφαρμοστεί η αρχή Le Chatelier θα πρέπει να έχω ήδη μία χημική ισορροπία και να «πειράξω» ένα από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

συνυπάρχουν 16 mol HI, 2 mol H_2 και 2 mol I_2. Μεταβάλλουμε τη συγκέντρωση του HI με προσθήκη π.χ. 4 mol HI επιπλέον.

mol	2HI(g) ⇌	H_2(g) +	I_2(g)
Χ.Ι.	16	2	2
Προσθήκη	+4		

Αυξήσαμε την ποσότητα HI; Η ισορροπία «πηγαίνει» προς εκείνη την κατεύθυνση που καταναλώνεται HI, δηλαδή προς τα δεξιά.

Με την προσθήκη αυτή, λοιπόν, η ισορροπία διαταράσσεται. Για να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία, και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, εξελίσσεται αντίδραση προς τα δεξιά (κάποια ποσότητα HI διασπάται). Με άλλα λόγια, η ισορροπία τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε:

Η λέξη «τείνει» εννοεί ότι με την προσθήκη των επιπλέον 4 mol HI η αντίδραση οδεύει προς τα δεξιά, με σκοπό η ποσότητα του HI στη νέα Χ.Ι. να «πλησιάσει» εκ νέου την αρχική ποσότητα των 16 mol, χωρίς όμως να το «καταφέρει»!

mol	2HI(g) ⇌	H_2(g) +	I_2(g)
Αρχική Χ.Ι.	16	2	2
Προσθήκη	+4		
Μεταβολές	–2x	+x	+x
Νέα Χ.Ι.	20 – 2x	2 + x	2 + x

Γενικά, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η μεταβολή της συγκέντρωσης σε ένα ή περισσότερα από τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία, μετατοπίζει την ισορροπία:

Σημαντική «πολεμική» έχει υποστεί η αρχή Le Chatelier, ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, καθώς «χωλαίνει» σε κάποιες περιπτώσεις. Μάλιστα, ο ίδιος ο Le Chatelier είχε αναγκαστεί να αλλάξει διατυπώσεις στην προσπάθειά του να εφαρμόζεται πάντα.

- Προς τα δεξιά, αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος.
- Προς τα αριστερά, αν μειώσουμε τη συγκέντρωση ενός αντιδρώντος.
- Προς τα αριστερά, αν αυξήσουμε τη συγκέντρωση ενός προϊόντος.
- Προς τα δεξιά, αν μειώσουμε τη συγκέντρωση ενός προϊόντος.

Εφαρμογή 1

Έστω ότι σε κάποιο δοχείο σταθερού όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία, έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. *Πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας:*
α) *Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα* N_2.
β) *Αν προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα* NH_3.
γ) *Αν αφαιρέσουμε κάποια ποσότητα* NH_3 *(π.χ. με υγροποίησή της, οπότε απομακρύνεται από τον κύκλο της ισορροπίας).*

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας του N_2 που προσθέσαμε.
β) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που προσθέσαμε.
γ) Θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να αναπληρωθεί μέρος της ποσότητας της NH_3 που αφαιρέσαμε με την υγροποίηση.

Εφαρμογή 2

Έστω ότι σε κάποιο δοχείο σταθερού όγκου και υπό σταθερή θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. *Πως μπορούμε να οδηγήσουμε την αντίδραση προς τα δεξιά (να παράγουμε, δηλαδή, μεγαλύτερη ποσότητα CaO);*

Τα στερεά θεωρείται ότι έχουν «σταθερή συγκέντρωση» (1 M), ανεξάρτητα με την ποσότητά τους. Έτσι, αν σε μία ισορροπία που συμπεριλαμβάνει στερεό σώμα, αυξήσουμε ή μειώσουμε τη ποσότητά του, η ισορροπία δε διαταράσσεται!

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Δε μπορούμε να προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα $CaCO_3$ γιατί είναι στερεό και δε μεταβάλλει τη θέση της χημικής ισορροπίας. Μπορούμε, όμως, να αφαιρέσουμε ποσότητα $CO_2(g)$, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, παράγοντας επιπλέον ποσότητα CaO.

4. Η πίεση ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Η πίεση είναι παράγοντας της χημικής ισορροπίας, αλλά για να ισχύει αυτό θα πρέπει να ισχύουν οι εξής προϋποθέσεις:

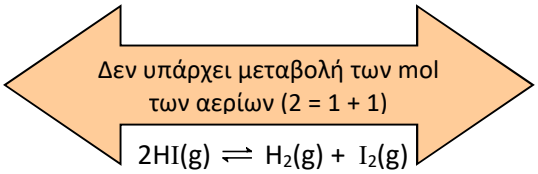
1. Να συμμετέχουν στην ισορροπία αέριες ουσίες (έστω και ένα αέριο ως αντιδρών ή προϊόν).
2. Κατά την αντίδραση να παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων.
3. Να μεταβάλλουμε την πίεση με μεταβολή του όγκου του δοχείου στο οποίο διεξάγεται η αντίδραση.

Αν ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις, τότε η αρχή Le Châtelier εφαρμόζεται στην περίπτωση αυτή ως εξής:

Σε ένα σύστημα που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας, η αύξηση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία, μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση όπου έχουμε τα λιγότερα mol αερίων. Επίσης, η μείωση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση, όπου έχουμε περισσότερα mol των αερίων.

Ας διασαφηνίσουμε την «ιστορία» με δύο παραδείγματα:

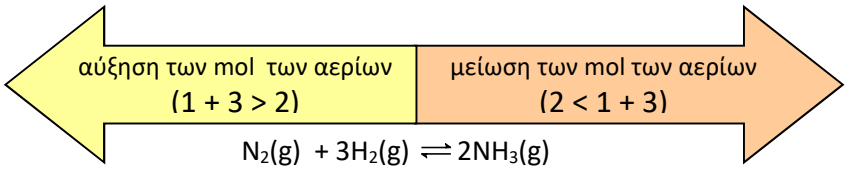
Παράδειγμα 1: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$.
Πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας, αν π.χ. μειώσουμε την πίεση στο δοχείο (με αύξηση του όγκου) διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία; Η 1η και η 3η από τις παραπάνω προϋποθέσεις ισχύουν. Για να εξετάσουμε και τη δεύτερη:



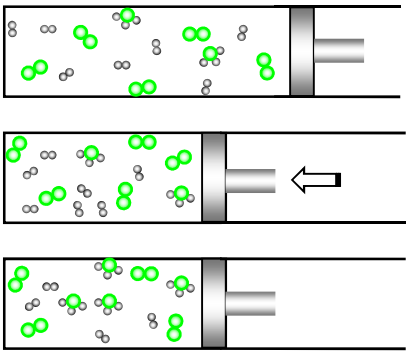
Καθώς δεν παρατηρείται μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων, από τα αριστερά προς τα δεξιά (ή και το αντίστροφο), η πίεση δεν παίζει ρόλο στη θέση της ισορροπίας και η αύξησή της δε μεταβάλλει τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων.

Παράδειγμα 2: Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.
Πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας αν π.χ. αυξήσουμε την πίεση στο δοχείο (με μείωση του όγκου) διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία;

Στην περίπτωση αυτή όλες οι προϋποθέσεις ισχύουν:



Έτσι, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η αύξηση της πίεσης θα οδηγήσει στην ισορροπία προς τον μικρότερο (συνολικά) αριθμό mol αερίων, δηλαδή προς τα <u>δεξιά</u>. αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την απόδοση σχηματισμού της NH_3.



Έχουμε τη Χ.Ι.:
$2NH_3(g) \rightleftharpoons 3H_2(g) + N_2(g)$

Αυξάνουμε την πίεση

Νέα Χ.Ι.:
παράγονται περισσότερα mol
NH_3

Εφαρμογή 3

*Σε ποιά από τις παρακάτω ισορροπίες, η πίεση **είναι** παράγοντας της ισορροπίας;*

Προσέξτε ότι ο Fe και το Fe_3O_4 είναι στερεά, όχι αέρια!

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$
$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

Στην ισορροπία αυτή, πως μεταβάλλεται η θέση της, αν μειώσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι στη 2η ισορροπία δεν έχουμε μεταβολή του αριθμού των mol των αερίων: 4 mol $H_2O(g)$ έναντι 4 mol $H_2(g)$. Αντίθετα, στην 1η ισορροπία έχουμε 3 mol συνολικά αερίων στο πρώτο μέλος, έναντι 2 mol αερίων στο δεύτερο μέλος. Έτσι στην 1η ισορροπία η πίεση είναι παράγοντας της ισορροπίας. Αν στην 1η ισορροπία μειώσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η πίεση θα αυξηθεί και η θέση της ισορροπίας θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά (λιγότερα mol αερίων).

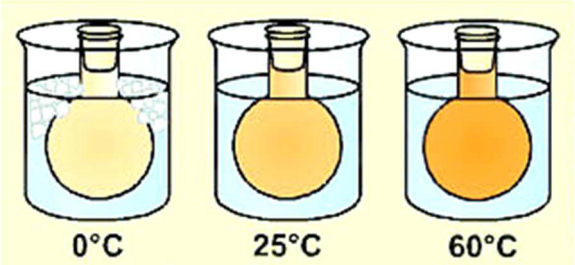
5. Η θερμοκρασία ως παράγοντας της χημικής ισορροπίας

Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ($\Delta H > 0$), ενώ αυτή προς τα αριστερά είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$)!
Το πρόσημο της ενθαλπίας σε μία ισορροπία αντιστοιχεί πάντα για την αντίδραση προς τα δεξιά.

Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g),\ \Delta H > 0$$
(άχρωμο) (καστανό)

Παρατηρούμε ότι στους 0ºC το περιεχόμενο του δοχείου είναι σχεδόν άχρωμο, ενώ στους 60ºC σκούρο καστανό!



Με άλλα λόγια, η αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος της χημικής ισορροπίας οδηγεί την αντίδραση προς τα δεξιά (παραγωγή επιπλέον ποσότητας NO_2), ενώ αντίστροφα η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την αντίδραση προς τα αριστερά (μείωση της ποσότητας του NO_2 με ταυτόχρονη μείωση της έντασης του χρωματισμού).

Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, ενώ αυτή προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη ($\Delta H = +198kJ$)!

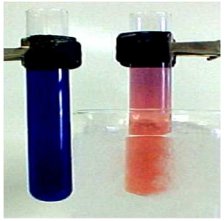
Τα πράγματα, όμως, είναι «ανάποδα» στη χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ \Delta H = -198\ kJ$$

Παρατηρούμε ότι αν μειώσουμε την θερμοκρασία της αντίδρασης η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ενώ αν αυξήσουμε θερμοκρασία της αντίδρασης η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Και στην περίπτωση αυτή τα φαινόμενα εξηγούνται με βάση την αρχή Le Châtelier σύμφωνα με την οποία:

Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα (ενδόθερμη κατεύθυνση), ενώ η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα (εξώθερμη κατεύθυνση).

Εφαρμογή 4



Τα ιόντα του δισθενούς κοβαλτίου, Co^{2+}, απαντώνται στα υδατικά τους διαλύματα με τη μορφή των συμπλόκων ιόντων τους, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, που έχουν ροζ χρώμα. Αν σε ένα τέτοιο διάλυμα προσθέσουμε ιόντα χλωρίου (π.χ. με τη μορφή NaCl) αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$Co(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(\ell)$$

(ροζ) *(μπλε)*

Το διάλυμα της ισορροπίας στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι μπλε, ενώ αν ψυχθεί (π.χ. με πάγο) γίνεται ροζ. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Παρατηρούμε ότι η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς τα αριστερά. Άρα, η αντίδραση προς τα αριστερά θα είναι εξώθερμη και προς τα δεξιά ενδόθερμη.

6. Εισαγωγή αδρανούς αερίου σε μία χημική ισορροπία

Ένα αδρανές αέριο (π.χ. ένα ευγενές αέριο, He, Ne, Ar κτλ.) είναι αυτό που δεν αντιδρά με κανένα από τα συστατικά μιας χημικής ισορροπίας. Η προσθήκη ενός τέτοιου αερίου σε ένα κλειστό χημικό σύστημα σε ισορροπία μπορεί να προκαλέσει ή να μην προκαλέσει μετατόπιση της θέσης μιας ισορροπίας.

Ας θεωρήσουμε την ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Διακρίνουμε τις εξής δύο περιπτώσεις:

1η περίπτωση: Το αδρανές αέριο (π.χ. το He) εισάγεται υπό σταθερό όγκο. Στην περίπτωση αυτή οι συγκεντρώσεις των συστατικών της χημικής ισορροπίας δε μεταβάλλονται, αν και η συνολική πίεση αυξάνεται (θυμηθείτε τι είπαμε παραπάνω για την πίεση ως παράγοντα μιας χημικής ισορροπίας: θα πρέπει να μεταβάλλεται με μεταβολή του όγκου !). Επομένως, **δεν** υπάρχει μετατόπιση στη θέση της χημικής ισορροπίας.

2η περίπτωση: Το αδρανές αέριο εισάγεται υπό σταθερή πίεση, οπότε έχουμε αύξηση όγκου. Και στην περίπτωση αυτή το He δεν αλληλεπιδρά με τα συστατικά της χημικής ισορροπίας, αλλά καθώς ο όγκος αυξάνεται, όλες οι συγκεντρώσεις μειώνονται και το σύστημα δεν είναι πια σε ισορροπία. Η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που παράγονται περισσότερα mol αερίων, δηλαδή στην περίπτωσή μας προς τα αριστερά, μέχρις ότου να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία.

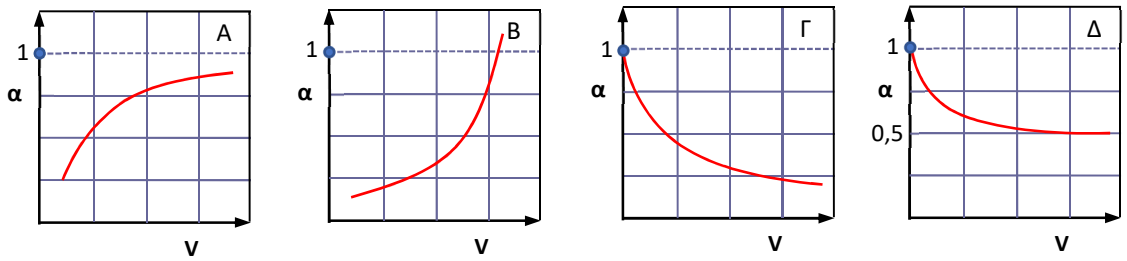
7. Επίδραση καταλύτη στη θέση μιας χημικής ισορροπίας

Η προσθήκη καταλύτη σε μία ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά αλλά οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας. Αυτό ισχύει τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Σε δοχείο όγκου V εισάγονται 2 mol **A(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:** $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$**, υπό σταθερή θερμοκρασία.**

α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφει καλύτερα την απόδοση (α) της αντίδρασης σαν συνάρτηση του όγκου του δοχείου;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Η επιλογή Α.

β) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου μειώνεται η πίεση και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά (περισσότερα mol αερίων). Σχηματίζεται έτσι μεγαλύτερη ποσότητα προϊόντος και η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται.

2. Έστω η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)\ ,\ \Delta H = -47\ \text{kcal}$$

Ποια από τις επόμενες μεταβολές σε ένα μίγμα ισορροπίας SO_2, O_2 και SO_3 θα προκαλέσει αύξηση της ποσότητας του SO_3; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις για όλες τις μεταβολές.

α) Αύξηση της θερμοκρασίας.

β) Ελάττωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία.

γ) Αφαίρεση ποσότητας O_2 από το δοχείο (V, T σταθερά).

δ) Προσθήκη αδρανούς (ευγενούς) αερίου, π.χ. He (V, T σταθερά).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για να αυξηθεί η ποσότητα του SO_3 θα πρέπει η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

α) Η αύξηση της θερμοκρασίας θα μετατοπίσει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τα αριστερά (προς την ενδόθερμη κατεύθυνση).

β) Η ελάττωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης και τη μετατόπιση της θέσης της χημικής ισορροπίας προς τα δεξιά.

γ) Αφαίρεση ποσότητας O_2 από το δοχείο υπό σταθερό όγκο και σταθερή θερμοκρασία θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα αριστερά.

δ) Η προσθήκη αδρανούς αερίου υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία δε θα μεταβάλλει τη θέση της χημικής ισορροπίας.

Επομένως, σωστή απάντηση είναι η β.

3. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CH_3OH + H_2$. **Πως θα επηρεάσει η αύξηση της πίεσης τη θέση της χημικής ισορροπίας, i. στους 50°C, ii. στους 75° και iii. στους 120°C. Δίνονται τα σημεία βρασμού: CH_4: −161°C, H_2O: 100°C, CH_3OH: 65°C, H_2: −253°C και ότι αυτά δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την πίεση.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

i. Στους 50°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση,

$$CH_4(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3OH(\ell) + H_2(g)$$

καθώς το H_2O και η CH_3OH είναι σε υγρή κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος.

ii. Στους 75°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$CH_4(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2(g)$$

καθώς η CH_3OH είναι πια σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης θα μετατοπίσει τη θέση της ισορροπίας προς τα αριστερά καθώς προς την κατεύθυνση αυτή έχουμε μείωση του αριθμού των mol των αερίων (1 mol έναντι 2 mol).

iii. Στους 120°C η ισορροπία περιγράφεται από την εξίσωση:

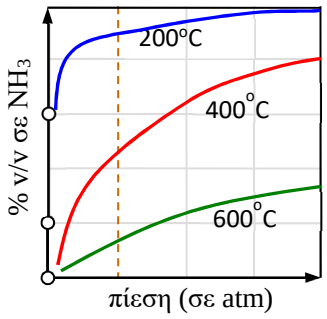
$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g) + H_2(g)$$

καθώς και το H_2O και η CH_3OH είναι σε αέρια κατάσταση. Η αύξηση της πίεσης δεν θα μετατοπίσει στην περίπτωση αυτή τη θέση της ισορροπίας, καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος (από 2 mol).

4. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. **Μετρήσαμε την %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 σε διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.**

α) Να εξηγήσετε το διάγραμμα σε σχέση: i. Με τη θερμοκρασία, εξηγώντας αν η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη. ii. Με την πίεση.

β) Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται η σταθερά ισορροπίας (K_c) με την αύξηση της θερμοκρασίας.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Παρατηρούμε ότι στην ίδια πίεση, με την αύξηση της θερμοκρασίας η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 μειώνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετακινείται προς τα αριστερά. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση και επομένως η αντίδραση σχηματισμού της NH_3 θα πρέπει να είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$).

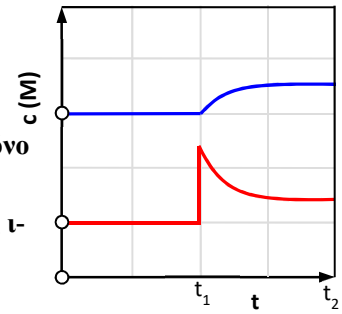
ii. Στην ίδια θερμοκρασία, με την αύξηση της πίεσης η %v/v περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3 αυξάνεται που σημαίνει ότι η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Πράγματι, σε μία ισορροπία στην οποία συμμετέχουν και αέρια, η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει την ισορροπία προς τα λιγότερα mol αερίων, στην προκειμένη περίπτωση προς τα δεξιά ($1 + 3 < 2$) και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επομένως από την έκφραση της σταθεράς K_c βλέπουμε ότι η τιμή της μειώνεται.

5. Σε δοχείο όγκου V, που βρίσκεται στους θ°C, περιέχονται x mol N_2O_4 και y mol NO_2 (x > y) σε κατάσταση ισορροπίας σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g),\ \Delta H > 0$$

Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλεται ένας από τους συντελεστές της ισορροπίας, οπότε οι συγκεντρώσεις των δύο αερίων μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με το διπλανό διάγραμμα.
Να εξηγήσετε ποιον από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας μεταβάλλαμε και με ποιο τρόπο.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Τη χρονική στιγμή t_1 η συγκέντρωση ενός από τα δύο συστατικά αυξάνεται ακαριαία. Άρα, προφανώς, αυξήσαμε τη συγκέντρωση του συστατικού αυτού. Το συστατικό αυτό θα πρέπει να είναι το NO_2, καθώς από τη χρονική στιγμή t_1 μέχρι τη χρονική στιγμή t_2, οπότε και αποκαθίσταται η νέα χημική ισορροπία, η μεταβολή στη συγκέντρωσή του είναι διπλάσια από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του άλλου συστατικού (του N_2O_4).

Πράγματι. Αν στο δοχείο της αντίδρασης προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα NO_2 η συγκέντρωσή του θα αυξηθεί και η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, ώστε να καταναλωθεί μέρος της ποσότητας του. Έτσι μετά τη στιγμιαία αύξηση της $[NO_2]$ αυτή θα αρχίσει να μειώνεται μέχρι τη χρονική στιγμή t_2, οπότε και θα έχει αποκατασταθεί νέα ισορροπία. Βέβαια, σε όλη τη διάρκεια της αποκατάστασης της νέας ισορροπίας (από t_1 μέχρι t_2), η $[N_2O_4]$ θα αυξάνεται συνεχώς.

Ο συντελεστής στο NO_2 είναι 2, ενώ στο N_2O_4 είναι 1. Αυτό σημαίνει ότι η μεταβολή της συγκέντρωσης του NO_2 (αύξηση ή μείωση) θα είναι διπλάσια από τη μεταβολή στη συγκέντρωση του N_2O_4 (μείωση ή αύξηση). Και αυτό ανεξάρτητα αν η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά ή αριστερά.

6. Σε δύο διαφορετικά δοχεία $Δ_1$ και $Δ_2$ με όγκους V_1 και V_2, αντίστοιχα, έχουν αποκατασταθεί οι ισορροπίες:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$ **και**
$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Η ολική πίεση έχει και στα δύο συστήματα την ίδια τιμή P. Αν διπλασιάσουμε τους όγκους και των δύο δοχείων, διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, για τις τελικές πιέσεις P_1 και P_2, μετά την αποκατάσταση των νέων ισορροπιών στα δύο δοχεία $Δ_1$ και $Δ_2$ αντίστοιχα, θα ισχύει:

Α) $P_1 = P/2$ και $P/2 < P_2 < P$ **Β) $P_1 = P$ και $P_2 > P/2$**
Γ) $P_1 = P_2 = P/2$ **Δ) $P_1 = P_2 = P$**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

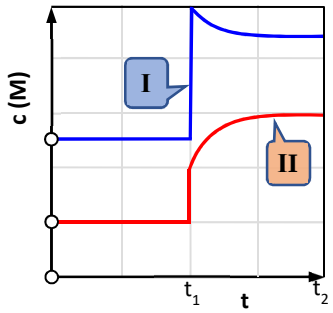
Καλύτερα να δούμε τις δύο ισορροπίες ξεχωριστά. Η 1η ισορροπία δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, καθώς ο αριθμός των mol των αερίων δεξιά και αριστερά είναι ο ίδιος. Αν στην ισορροπία αυτή διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή τη θερμοκρασία, η πίεση από P θα γίνει ακαριαία P/2, αλλά καθώς η ισορροπία δε μετατοπίζεται θα παραμείνει στην τιμή αυτή.

Τα πράγματα είναι διαφορετικά για τη 2η ισορροπία. Αν στην ισορροπία αυτή διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, πάλι η πίεση από P θα γίνει ακαριαία P/2. Αλλά η μείωση της πίεσης θα οδηγήσει την ισορροπία προς τα αριστερά (προς τα περισσότερα mol αερίων). Έτσι, στο νέο όγκο $2V_2$ τα συνολικά mol θα αυξάνονται συνεχώς μέχρι να αποκατασταθεί νέα χημική ισορροπία, οπότε και η τελική πίεση θα είναι μεγαλύτερη από P/2. Καθώς, όμως, η μεταβολή τείνει να αναιρεθεί, η πίεση δεν πρόκειται να φθάσει ποτέ την αρχική τιμή P. Με άλλα λόγια, σωστή είναι η επιλογή Α.

7. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$\mathbf{A(s)} + 2B(g) \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g),\ \mathbf{\Delta H > 0}$$

Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλουμε έναν παράγοντα της χημικής ισορροπίας και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Στο διπλανό γράφημα αποδίδονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας.



α) i. Ποιον από τους παράγοντες που ακολουθούν μεταβάλλαμε τη χρονική στιγμή t_1;
ii. Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας αναφέροντας σε ποια σώματα αντιστοιχούν οι καμπύλες I και II.
Α) Εισαγωγή καταλύτη
Β) Μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας
Δ) Εισαγωγή επιπλέον ποσότητας B(g)
β) Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, σταθερή) η τιμή της σταθεράς K_c με την παραπάνω μεταβολή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Β. Αρχικά με τη μείωση του όγκου οι συγκεντρώσεις των B(g), Γ(g) και Δ(g) αυξάνονται απότομα. Στη συνέχεια και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (λιγότερα mol αερίων) και επομένως οι συγκεντρώσεις των Γ(g) και Δ(g) μειώνονται ενώ η συγκέντρωση του B(g) αυξάνεται. Καθώς η αύξηση της [B] πρέπει να είναι διπλάσια από τη μείωση της [Δ] και ίση με τη μείωση της [Γ] οι καμπύλη I θα αντιστοιχεί στο Δ(g) και η καμπύλη II στο B(g). Το A είναι στερεό και επομένως η συγκέντρωσή του θεωρείται σταθερή.

β) Παρά τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά η τιμή της K_c δεν μεταβάλλεται καθώς εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

8.1. Οι παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται η θέση της χημικής ισορροπίας, $3C_2H_2(g) \rightleftharpoons C_6H_6(g)$, ΔΗ > 0, είναι:
Α) η πίεση και η θερμοκρασία
Β) οι συγκεντρώσεις του C_2H_2 και του C_6H_6
Γ) οι συγκεντρώσεις των C_2H_2 και C_6H_6, η πίεση και η θερμοκρασία
Δ) ο καταλύτης (Fe), η πίεση και η θερμοκρασία

8.2. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g)\ ,\ \Delta H < 0$$

Ποια από τις παρακάτω μεταβολές έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας του H_2 που περιέχεται στο δοχείο;
Α) Η αύξηση της πίεσης Β) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Γ) Η εισαγωγή υδρατμών Δ) Η προσθήκη καταλύτη

8.3. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, ΔΗ < 0.
Η αύξηση της ποσότητας της παραγόμενης ποσότητας NH_3, μπορεί να γίνει:
Α) με αύξηση της θερμοκρασίας
Β) είτε με αύξηση της θερμοκρασίας είτε με μείωση της πίεσης
Γ) με αύξηση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) με αύξηση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία

8.4. Σε ένα δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g)\ ,\ \Delta H < 0$$

Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία:
i. Ο συνολικός αριθμός των mol των αερίων:
Α) θα αυξηθεί Β) δεν θα μεταβληθεί Γ) θα μειωθεί
Δ) εξαρτάται από την απόδοση της αντίδρασης
ii. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ολική πίεση των αερίων:
Α) θα αυξηθεί Β) θα μειωθεί Γ) δεν θα μεταβληθεί
Δ) δε μπορούμε να γνωρίζουμε αν και πως θα μεταβληθεί

8.5. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$, ΔΗ < 0.
Προσθέτουμε ποσότητα Cl_2 μειώνοντας παράλληλα τη θερμοκρασία του συστήματος. Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του HCl;
Α) Θα αυξηθεί Β) Θα μειωθεί
Γ) Δε θα μεταβληθεί Δ) Δε μπορούμε να ξέρουμε

8.6. Σε ποια από τις ισορροπίες που ακολουθούν η μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης;
Α) $\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$
Β) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
Γ) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
Δ) $3O_2(g) \rightleftharpoons 2O_3(g)$

8.7. Έστω η ισορροπία:
$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + 6H_2O(g)$, ΔΗ = −1268 kJ
Ποια μεταβολή θα μετατοπίσει την ισορροπία προς τα δεξιά;
Α) Αύξηση της θερμοκρασίας.
Β) Μείωση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Προσθήκη καταλύτη
Δ) Απομάκρυνση ποσότητας του $H_2O(g)$ (π.χ. με προσθήκη KOH(s) που έχει την ικανότητα να το απορροφά)

8.8. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, ΔΗ = −7,8 kcal. Ποια από τις ακόλουθες μεταβολές θα προξενήσει αύξηση της $[SO_2]$;
Α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας O_2
Β) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας SO_3
Γ) Απομάκρυνση με κατάλληλο τρόπο ποσότητας SO_3
Δ) Μείωση της θερμοκρασίας

8.9. Ο αιθανικός μεθυλεστέρας υδρολύεται ως εξής:
$CH_3COOCH_3(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOH(\ell) + CH_3OH(\ell)$, ΔΗ = +3 kJ. Με ποιον από τους τρόπους που ακολουθεί μπορεί να αυξηθεί η ποσότητα του οξέος στην ισορροπία;
Α) Με μείωση της θερμοκρασίας
Β) Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $H_2O(\ell)$
Γ) Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας $CH_3OH(\ell)$
Δ) Με την προσθήκη κατάλληλου καταλύτη, π.χ. H_2SO_4

8.10. Θεωρήστε τη χημική ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση: $\mathbf{BaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{BaO(s)} + CO_2(g)$
Η αντίδραση έχει ΔΗ > 0. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας του παραγομένου BaO(s);
Α) Μείωση της θερμοκρασίας Β) Μείωση της πίεσης
Γ) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $BaCO_3(s)$
Δ) Καμία από τις παραπάνω, καθώς όλες θα οδηγήσουν την ισορροπία προς τα αριστερά

8.11. Για την ισορροπία,

$$Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{Ag(s)} + Fe^{3+}(aq),\ \Delta H < 0,$$

ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μεγαλύτερης ποσότητας Ag(s);
Α) Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{2+}
Β) Αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe^{3+}
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος
Δ) Απομάκρυνση μέρους της ποσότητας του Ag(s)

8.12. Το πρώτο βήμα της βιομηχανικής παρασκευής του HNO_3 περιλαμβάνει την εξώθερμη αντίδραση της NH_3 με το O_2, στους 900°C, παρουσία καταλύτη:

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

Ποια από τις ακόλουθες ενέργειες οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης παραγωγής του NO;
Α) Αύξηση της πίεσης
Β) Χρήση περίσσειας O_2
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας
Δ) Προσθήκη ποσότητας ευγενούς αερίου, π.χ. He, υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία

8.13. Η ένωση $Ni(CO)_4(g)$ σχηματίζεται με βάση την αντίδραση που ακολουθεί και χρησιμοποιείται στην παραγωγή καθαρού Ni (μέθοδος Mond):

$$\mathbf{Ni(s)} + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)\ ,\ \Delta H < 0$$

Αν το σύστημα αυτό βρίσκεται σε ισορροπία στους 200°C, ποια από τις ακόλουθες μεταβολές δεν θα επηρεάσει τη θέση της χημικής ισορροπίας;
Α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας Ni(s)
Β) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $Ni(CO)_4(g)$
Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας στους 250°C
Δ) Μείωση του όγκου του δοχείου

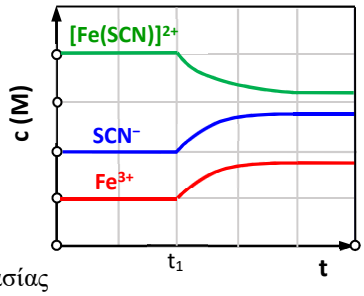
8.14. Για την ισορροπία, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$, $\Delta H < 0$, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν περιγράφει την επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στην ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά ($υ_1$) και στην ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά ($υ_2$) μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας;
Α) Αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες αλλά η $υ_1$ αυξάνεται περισσότερο από τη $υ_2$
Β) Αυξάνονται και οι δύο ταχύτητες αλλά η $υ_2$ αυξάνεται περισσότερο από τη $υ_1$
Γ) Η $υ_1$ αυξάνεται αλλά η $υ_2$ μειώνεται
Δ) Η $υ_2$ αυξάνεται αλλά η $υ_1$ μειώνεται

8.15. Σε δοχείο που περιέχει C(s), εισάγεται ποσότητα CO_2 και το σύστημα θερμαίνεται στους $θ_1$°C, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, $\Delta H > 0$.
i. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία του συστήματος, υπό σταθερό όγκο, η απόδοση της παραγωγής του CO:
Α) θα ελαττωθεί Β) θα αυξηθεί Γ) δε θα μεταβληθεί
ii. Αν αυξήσουμε την πίεση με μείωση του όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η απόδοση παραγωγής του CO:
Α) θα ελαττωθεί Β) θα αυξηθεί Γ) δε θα μεταβληθεί

8.16. Τα διαγράμματα που ακολουθούν αναφέρονται στην χημική ισορροπία:

$$Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}(aq),\ \Delta H > 0$$

Ποια από τις παρακάτω μεταβολές πραγματοποιήθηκε τη χρονική στιγμή t_1 στο σύστημα της παραπάνω χημικής ισορροπίας;



Α) Προσθήκη επιπλέον ιόντων $Fe^{3+}(aq)$
Β) Μείωση της θερμοκρασίας
Γ) Απομάκρυνση ποσότητας ιόντων $[Fe(SCN)]^{2+}(aq)$ από την ισορροπία
Δ) Αύξηση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία

8.17. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$\mathbf{Ca(OH)_2(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 2OH^-(aq),\ \Delta H < 0$$

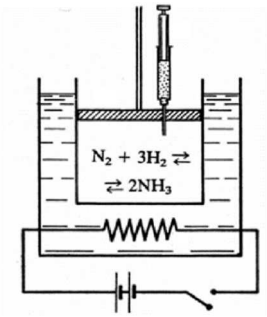
Αν το διάλυμα θερμανθεί, τι από τα παρακάτω θα ισχύει;
Α) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα παραμείνει αναλλοίωτη
Β) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα αυξηθεί
Γ) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα μειωθεί
Δ) Η ποσότητα του $Ca(OH)_2(s)$ θα διαλυθεί πλήρως

8.18. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

Αν το μίγμα της ισορροπίας παρουσιάζει σκοτεινότερο χρώμα σε υψηλές θερμοκρασίες και σε χαμηλές πιέσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;
Α) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και το NO_2 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το N_2O_4
Β) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και το N_2O_4 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το NO_2
Γ) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη προς τα δεξιά και το NO_2 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το N_2O_4
Δ) Η αντίδραση είναι ενδόθερμη προς τα δεξιά και το N_2O_4 έχει σκοτεινότερο χρώμα από το NO_2

8.19. Έστω η ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, που έχει αποκατασταθεί στο δοχείο του σχήματος υπό σταθερή θερμοκρασία. Αν με τη σύριγγα εισάγουμε στο δοχείο ποσότητα νερού (η NH_3 είναι πολύ διαλυτή στο νερό) με σταθερή τη θέση του εμβόλου:



Α) θα αυξηθεί η ποσότητα του $H_2(g)$ και του $N_2(g)$
Β) η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την πλευρά του σχηματισμού της αμμωνίας
Γ) η ισορροπία δεν επηρεάζεται
Δ) η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά

8.20. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g),$$

Το μίγμα των 3 αερίων ασκεί πίεση 50 atm. Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή τη θερμοκρασία, η τελική πίεση στο δοχείο μπορεί να έχει την τιμή:
Α) 50 atm Β) 100 atm Γ) 25 atm Δ) 40 atm

8.21. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου έχει αποκατασταθεί, σε θερμοκρασία Τ, η ισορροπία: $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$. Η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ στο δοχείο είναι ίση με 0,4 M. Διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία. Στη νέα χημική ισορροπία που θα αποκατασταθεί, η συγκέντρωση του $PCl_5(g)$ μπορεί να είναι ίση με:
Α) 0,18 M Β) 0,24 M Γ) 0,4 M Δ) 0,6 M

8.22. Να αιτιολογήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι.
α) Αν σε ένα δοχείο μεταβλητού όγκου, όπου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, $\Delta H > 0$, διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία, η ολική πίεση δε μεταβάλλεται ενώ η ποσότητα του NO αυξάνεται.
β) Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του δοχείου, στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g),$$

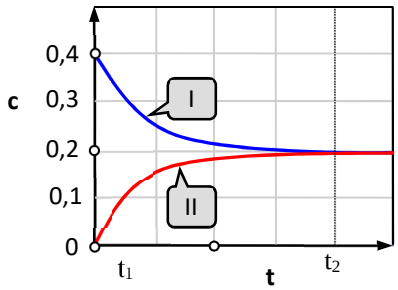
τότε η [CO_2] υποδιπλασιάζεται.
γ) Αν ο βαθμός διάσπασης του φωσγενίου, $COCl_2(g)$. προς $CO(g)$ και $Cl_2(g)$ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό όγκο, η αντίδραση διάσπασης του $COCl_2$ θα είναι εξώθερμη.
δ) Η προσθήκη καταλύτη αυξάνει την απόδοση της εξώθερμης αντίδρασης.
ε) Αν σε δοχείο όγκου V όπου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$, αυξήσουμε τον όγκο σε 2V, η ολική πίεση των αερίων στη νέα ισορροπία θα έχει υποδιπλασιαστεί.
στ) Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία της χημικής ισορροπίας: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, $\Delta H = 180$ kJ η απόδοση της σχηματισμού του NO(g) θα αυξηθεί.
ζ) Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, $\Delta H < 0$, υπό καθορισμένες συνθήκες, συνολικά δεν εκλύεται ούτε απορροφάται ποσό θερμότητας από και προς το περιβάλλον.

8.23. Σε δοχείο σταθερού όγκου περιέχονται σε ισορροπία κόκκοι στερεού C και αέριο μίγμα που αποτελείται από υδρατμούς, CO και n_o mol H_2 στους θ°C, σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$, $\Delta H > 0$.
Επιφέρουμε στο μίγμα ισορροπίας κάθε μία από τις παρακάτω μεταβολές, οπότε η ποσότητα των mol του H_2 στις νέες ισορροπίες που θα αποκατασταθούν γίνονται, αντίστοιχα, ποσότητες n_1 , n_2 , n_3 , n_4 και n_5.
α) Προσθέτουμε 0,2 mol CO, T = σταθ.
β) Προσθέτουμε 0,6 mol H_2O, T = σταθ.
γ) Προσθέτουμε 0,5 mol CO, T = σταθ.
δ) Προσθέτουμε 0,6 mol H_2O και αυξάνουμε τη T.
ε) Προσθέτουμε 0,5 mol CO και ελαττώνουμε τη T.
Να διατάξετε τις ποσότητες n_o , n_1 , n_2 , n_3 , n_4 και n_5 κατ' αύξουσα σειρά.

8.24. Σε κλειστό δοχείο πραγματοποιείται η αντίδραση:

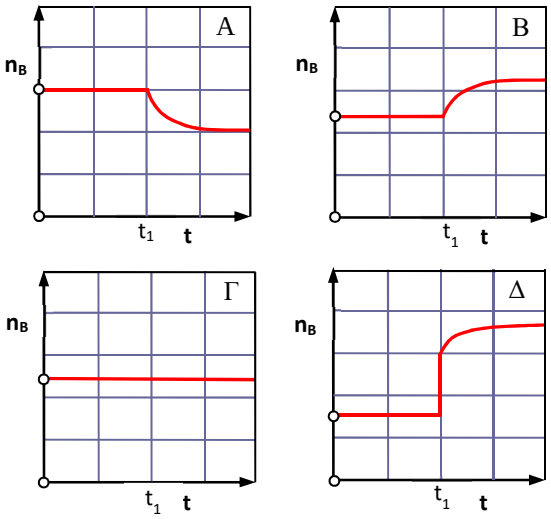
$$\lambda A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons 2\Gamma(g),\ \Delta H > 0$$

Παρατηρήθηκε ότι από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας απορροφήθηκε ποσό θερμότητας q.
α) Η ισορροπία αυτή είναι ομογενής ή ετερογενής; Ποια καμπύλη του διαγράμματος που ακολουθεί αντιστοιχεί σε ποιο σώμα; Ποια η τιμή του συντελεστή λ για το σώμα A;



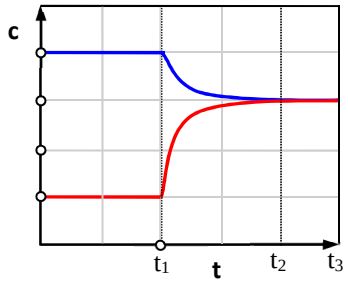
β) Πως θα μεταβληθεί η θέση της παραπάνω ισορροπίας με: i. Αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος, υπό σταθερό όγκο. ii. Μείωση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.

8.25. Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα A(g) που διασπάται και αποκαθίσταται η ισορροπία: $2A(g) \rightleftharpoons \mathbf{B(s)} + \Gamma(g)$. Τη χρονική στιγμή t_1 υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.
α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή των mol του σώματος B(s) σε σχέση με το χρόνο;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

8.26. Σε δοχείο όγκου V και στους θ°C έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, $\Delta H < 0$. Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλεται ένας από τους συντελεστές της ισορροπίας, οπότε από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των δύο αερίων εμφανίζονται στο παρακάτω διάγραμμα.



Να εξηγήσετε, ποιον από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας μεταβάλλαμε και με ποιο τρόπο.

8.27. Ποσότητα HI μεταφέρεται σε δοχείο σταθερού όγκου, που περιέχει ισομοριακή ποσότητα αέριας NH_3, οπότε αποκαθίσταται σε ορισμένη θερμοκρασία η χημική ισορροπία:

$$NH_3(g) + HI(g) \rightleftharpoons \mathbf{NH_4I(s)}$$

α) Πώς μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας, αν αφαιρεθεί μικρή ποσότητα στερεού NH_4I; Θεωρούμε ότι ο όγκος που καταλαμβάνει το αέριο μίγμα στο δοχείο και η θερμοκρασία δεν μεταβάλλονται με την απομάκρυνση του στερεού NH_4I.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

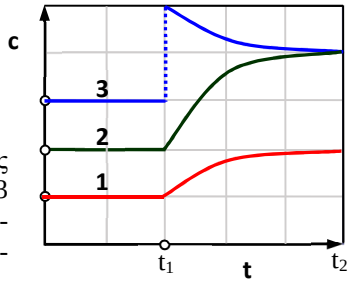
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]

8.28. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$C(s) + CO_2(g) \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} 2CO(g)$$

α) Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου και μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας:
Α) η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) θα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2)
Β) οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις (υ_1 και υ_2) δεν θα μεταβληθούν
Γ) η ποσότητα του C(s) δεν θα μεταβληθεί
Δ) η ποσότητα C(s) αυξάνεται
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

8.29. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons Γ(g)$, $\Delta H > 0$. Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες της ισορροπίας, οπότε από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων των 3 σωμάτων της ισορροπίας εμφανίζονται μαζί στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να εξηγήσετε το είδος της μεταβολής που έγινε τη χρονική στιγμή t_1 και να αντιστοιχήσετε τις καμπύλες συγκεντρώσεων 1, 2 και 3 με τα σώματα A(g), B(g) και Γ(g).
β) Πως θα μεταβαλλόταν η θέση της χημικής ισορροπίας: i. με αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό όγκο και ii. με αύξηση του όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία.

8.30. Σε δοχείο με έμβολο περιέχονται α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g), \Delta H > 0.$$

α) Προς ποια κατεύθυνση μετατοπίζεται η ισορροπία, αν:
i. Αυξηθεί η θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο.
ii. Αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, με σταθερή θερμοκρασία.
β) Σε άλλο δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται μίγμα $PCl_5(g)$, $PCl_3(g)$ και $Cl_2(g)$ υπό σταθερή θερμοκρασία. Παρατηρείται ότι η ολική πίεση στο δοχείο αυξάνεται συνεχώς μέχρι μια ορισμένη τιμή, οπότε και παραμένει σταθερή. Να ερμηνεύσετε τα πειραματικά αυτά δεδομένα.

8.31. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγουμε x mol A(g) και 2x mol B(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

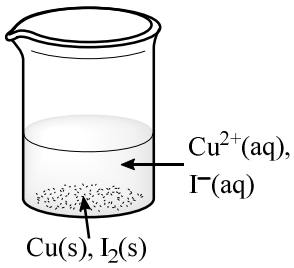
$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons Γ(g)$$

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με α_1. Στο δοχείο της ισορροπίας προσθέτουμε επιπλέον x mol A(g) και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Η απόδοση της αντίδρασης είναι τώρα α_2 και ισχύει: $\alpha_2 < \alpha_1$.
α) Να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις του σώματος Γ(g) στην 1η και τη 2η ισορροπία. Να αιτιολογήστε την απάντησή σας.
β) Να εξηγήσετε γιατί $\alpha_2 < \alpha_1$.

8.32. **ΠΡΟΚΛΗΣΗ!** Στη φιάλη του σχήματος έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (1):

$$2Cu^{2+}(aq) + 4I^-(aq) \rightleftharpoons 2CuI(s) + I_2(s)$$

Στη φιάλη προστίθεται ποσότητα βενζολίου, ένα υγρό αδιάλυτο στο νερό που σχηματίζει μία στιβάδα πάνω από την υδατική και το οποίο έχει την ιδιότητα να διαλύει επιλεκτικά <u>μόνο</u> το $I_2(s)$ από τα συστατικά της ισορροπίας. Με την προσθήκη του βενζολίου και την έντονη ανακίνηση της φιάλης η στιβάδα του βενζολίου χρωματίζεται κόκκινη (λόγω της μεταφοράς ποσότητας I_2 από την υδατική φάση στη βενζολική) ενώ στην υδατική φάση αποκαθίσταται μια νέα ισορροπία (1) στην υπάρχει:



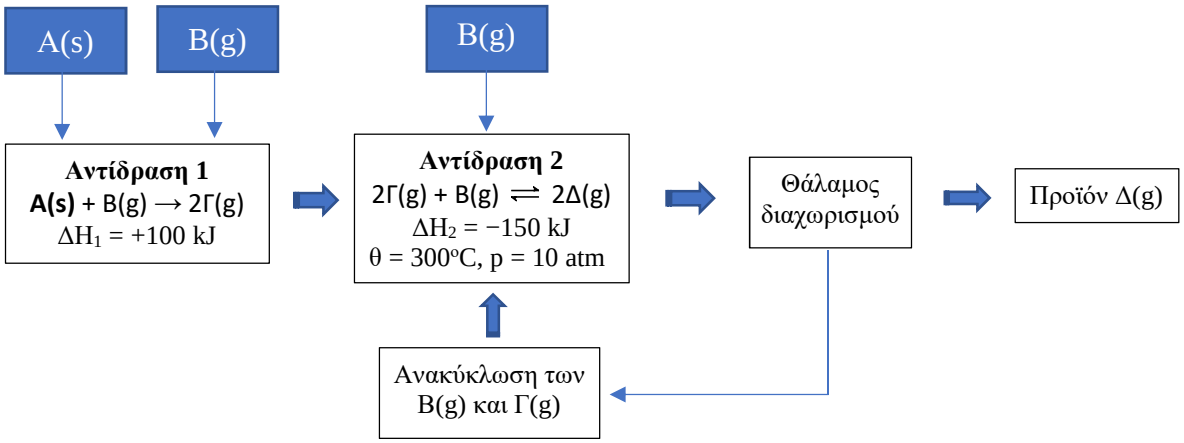
Α) μεγαλύτερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά μικρότερη ποσότητα CuI(s)
Β) μικρότερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά η ίδια ποσότητα CuI(s)
Γ) μικρότερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά μεγαλύτερη ποσότητα CuI(s)
Δ) μεγαλύτερη $[Cu^{2+}(aq)]$ αλλά η ίδια ποσότητα CuI(s)
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

8.33. Σε μία σειρά πειραμάτων 1 mol $N_2(g)$ και 3 mol $H_2(g)$ εισάγονται σε διαφορετικά δοχεία και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Η ισορροπία στα διάφορα πειράματα έχει αποκατασταθεί σε διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και σε κάθε περίπτωση μετράμε την %w/w περιεκτικότητα του μίγματος ισορροπίας σε NH_3. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

	Συνολική πίεση (σε atm)		
Θερμοκρασία (σε °C)	300 atm	400 atm	500 atm
400	48% NH_3	55% NH_3	61% w/w σε NH_3
500	26% NH_3	32% NH_3	38% w/w σε NH_3
600	13% NH_3	17% NH_3	21% w/w σε NH_3

α) Από τα δεδομένα του πίνακα να σημειώσετε τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίες που ευνοούν περισσότερο την απόδοση σχηματισμού της NH_3.
β) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση της παρασκευής της NH_3 είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.
γ) Να εξηγήσετε γιατί η αύξηση της πίεσης οδηγεί στην παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας NH_3.
δ) Να εξηγήσετε την επίπτωση της αύξησης της θερμοκρασίας (υπό σταθερή πίεση), i. στο χρόνο αποκατάστασης της χημικής ισορροπίας, ii. στην απόδοση παραγωγής της NH_3.

8.34. Μία δοκιμαστική βιομηχανική διαδικασία περιλαμβάνει τα στάδια που περιγράφονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Να χαρακτηρίσετε τις αντιδράσεις (1) και (2) ως εξώθερμες ή ενδόθερμες.
β) i. Να αναφέρετε πως με βάση το αντιδρών A(s) μπορούμε να αυξήσουμε την ταχύτητα της αντίδρασης (1). ii. Πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η ταχύτητα της αντίδρασης (1) αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία;
γ) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα που διεξάγεται η αντίδραση (2), χωρίς μεταβολή του όγκου. Πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή): i. Οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες ($υ_1$ και $υ_2$). ii. Η ποσότητα του προϊόντος Δ(g) στην ισορροπία.
δ) Μειώνουμε την πίεση στον αντιδραστήρα της αντίδρασης (2) με μεταβολή του όγκου και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή): i. Οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες ($υ_1$ και $υ_2$). ii. Η ποσότητα του προϊόντος Δ(g).

Χημεία και… τέρατα: «Οι κότες με τα… λεπτά αυγά!»

Είναι γνωστό ότι τα κοτόπουλα δεν ιδρώνουν και για το λόγο αυτό όταν ζεσταίνονται λαχανιάζουν. Αυτό το κοινότυπο φαινόμενο έχει όμως μία σημαντική επίπτωση στους παραγωγούς αυγών. Όταν κάνει ζέστη οι κότες γεννούν αυγά με πολύ λεπτά τσόφλια τα οποία σπάζουν εύκολα. Όσο και αν από πρώτη άποψη το φαινόμενο αυτό φαίνεται περίεργο, είναι στην ουσία μία επίπτωση της αρχής Le Châtelier στο γνωστό σύστημα της χημικής ισορροπίας των ανθρακικών ιόντων σε υδατικά διαλύματα:

$CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$ (1)

$H_2CO_3(aq) + H_2O(ℓ) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + H_3O^+(aq)$ (2)

$HCO_3^-(aq) + H_2O(ℓ) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$ (3)

$CO_3^{2-}(aq) + Ca^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{CaCO_3(s)}$ (4)

Όταν οι κότες ιδρώνουν οι ισορροπίες (1) - (4) διαταράσσονται από την γρήγορη αποβολή $CO_2(g)$ και μετακινούνται όλες προς τα αριστερά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παραγωγή $CaCO_3(s)$ από το οποίο αποτελούνται τα τσόφλια. Τελικά, τα αυγά που γεννιώνται διαθέτουν λεπτότερα τσόφλια. Ο Ted Odom απόφοιτος του Πανεπιστημίου του Illinois βρήκε μια πολύ απλή λύση στο πρόβλημα: Έδωσε ανθρακούχο νερό στις κότες! Τώρα, όλες οι ισορροπίες οδεύουν προς την αντίθετη κατεύθυνση και τελικά προκύπτουν αυγά με πιο σκληρά τσόφλια. Επιπλέον, το ανθρακούχο νερό φαίνεται να άρεσε πολύ στις κότες και το πρόβλημα λύθηκε οριστικά. Το μόνο αναπάντητο ερώτημα που έμεινε είναι αν η κότα έκανε το αυγό ή το αυγό την κότα…

[David B. Brown, John A. MacKay III, *Journal of Chemical Education*, 1983, 60(3), σελ. 198]

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 8

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Σε ποιες συνθήκες ευνοείται περισσότερο η διάσπαση του $CaCO_3(s)$, σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί;

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g),\ \Delta H = 178\ kJ$$

Α) Σε θ = 1000ºC και σε P = 1 atm
Β) Σε θ = 100ºC και σε P = 10 atm
Γ) Σε θ = 25ºC και σε P = 10 atm
Δ) Σε θ = 25ºC και σε P = 1 atm

2. Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία που περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\mathbf{C(s)} + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας προστίθεται ποσότητα C(s), χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Η προσθήκη αυτή επιφέρει:
Α) αύξηση της συγκέντρωσης του CO
Β) μείωση της συγκέντρωσης του CO
Γ) αύξηση της συγκέντρωσης του H_2
Δ) καμία μεταβολή στις ποσότητες των 4 σωμάτων της ισορροπίας

3. Σε δοχείο εισάγονται 1 mol C(s) και 1 mol $CO_2(g)$ και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$, ΔΗ > 0. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου αποκατάστασης της ισορροπίας **χωρίς** μεταβολές στις ποσότητες των τριών συστατικών στην ισορροπία;
Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας
Β) Η μείωση της θερμοκρασίας
Γ) Η αύξηση του όγκου του δοχείου της αντίδρασης
Δ) Η αύξηση της επιφάνειας επαφής του C(s)

4. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$4HBr(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Br_2(g),\ \Delta H = -276\ kJ$$

Ποια από τις ενέργειες που ακολουθούν θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των υδρατμών;
Α) Η προσθήκη καταλύτη
Β) Η μεταφορά του μίγματος της ισορροπίας σε δοχείο μεγαλύτερου όγκου, υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Η μείωση της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) Η απομάκρυνση ποσότητας Br_2 από το δοχείο της ισορροπίας
Ε) Η αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερή πίεση

5. Σε δοχείο όγκου V περιέχονται σε ισορροπία x mol N_2, y mol O_2 και ω mol NO, σε θερμοκρασία T, σύμφωνα με την εξίσωση: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$. Αν αφαιρέσουμε κάποια ποσότητα NO από το δοχείο, μετά την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας, στο δοχείο θα περιέχονται α mol N_2, β mol O_2 και γ mol NO. Μεταξύ των αριθμών x, y, ω και α, β, γ θα ισχύουν οι σχέσεις:
Α) α < x, β < y, γ < ω
Β) α > x, β > y, γ < ω
Γ) α = x, β = y, γ < ω
Δ) α < x, β < y, γ = ω
Ε) α < x, β < y, γ > ω

6. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία που ακολουθεί:

$$2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g),\ \Delta H < 0$$

Στο δοχείο της ισορροπίας προστίθεται επιπλέον ποσότητα CO_2 και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στον ίδιο όγκο και στην ίδια θερμοκρασία. Σε σχέση με την αρχική ισορροπία, πως θα μεταβληθούν οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες στη νέα ισορροπία;

	Αντίδραση προς →	Αντίδραση προς ←
Α)	Θα αυξηθεί	Θα αυξηθεί
Β)	Δε θα μεταβληθεί	Θα αυξηθεί
Γ)	Θα μειωθεί	Θα αυξηθεί
Δ)	Δε θα μεταβληθεί	Δε θα μεταβληθεί

---

7. Σε κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons 2Γ(g)$, ΔΗ < 0.
Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του Γ στο δοχείο στις νέες χημικές ισορροπίες που θα αποκατασταθούν, μετά τις μεταβολές που ακολουθούν.
α) Αύξηση της θερμοκρασίας, χωρίς μεταβολή όγκου.
β) Αφαίρεση ποσότητας του Γ, υπό σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή όγκου.
γ) Αύξηση του όγκου του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.
δ) Προσθήκη He(g), υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία.
ε) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας B(s), υπό σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή όγκου.

.....

.....

.....

.....

8. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$Cu(H_2O)_6^{2+}(aq) + 4Cl^-(aq) \rightleftharpoons CuCl_4^{2-}(aq) + 6H_2O(\ell)$$

(μπλε) (κίτρινο)

α) Να εξηγήσετε γιατί το κίτρινο χρώμα του διαλύματος ενισχύεται με την διάλυση ποσότητας NaCl(s), χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος και χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Το NaCl στα υδατικά διαλύματα διίσταται πλήρως σε Na^+ και Cl^-.
β) Με θέρμανση του διαλύματος της παραπάνω ισορροπίας το χρώμα του διαλύματος μετατρέπεται σε μπλε. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.

.....

.....

.....

.....

.....

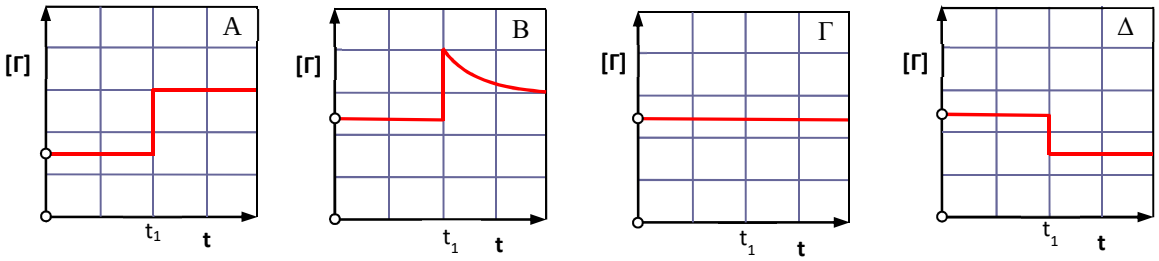
.....

.....

.....

.....

9. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: **A(s)** + 2B(g) $\rightleftharpoons$ 2Γ(g). Τη χρονική στιγμή t_1 υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία του συστήματος.
α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθεί αποδίδει τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Γ(g) σαν συνάρτηση του χρόνου:



β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

.....

.....

.....

.....

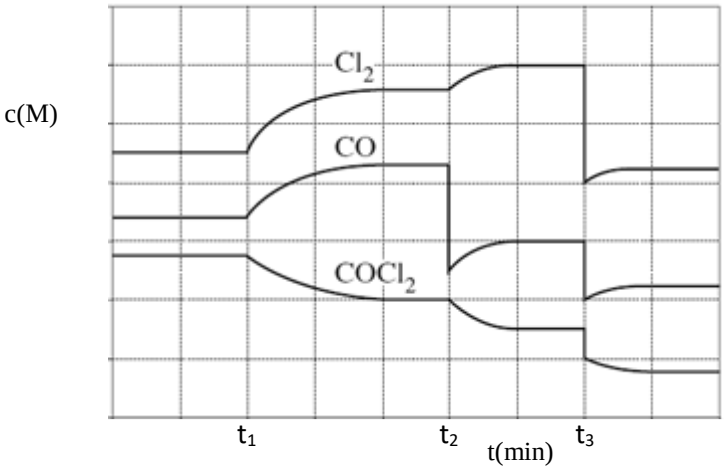
.....

.....

.....

.....

10. Σε κλειστό δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$, $\Delta H = -110$ kJ
Στο διάγραμμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των σωμάτων που μετέχουν στην ισορροπία σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι παράγοντες της ισορροπίας που μεταβάλλονται τις χρονικές στιγμές t_1, t_2 και t_3 αντίστοιχα, είναι:
Α) t_1: ελάττωση θερμοκρασίας, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: ελάττωση όγκου δοχείου
Β) t_1: αύξηση θερμοκρασίας, t_2: απομάκρυνση αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου
Γ) t_1: προσθήκη αερίου $COCl_2$, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου
Δ) t_1: αύξηση θερμοκρασίας, t_2: προσθήκη αερίου CO, t_3: αύξηση όγκου δοχείου

[Π.Μ.Δ.Χ. 2016]

.....

.....

.....

11. Το θειικό οξύ (H_2SO_4) είναι η χημική ένωση που παρασκευάζεται βιομηχανικά σε μεγαλύτερη ποσότητα παγκοσμίως. Η μέθοδος επαφής είναι η κυριότερη βιομηχανική μέθοδος παραγωγής του. Η πρώτη από τις αντιδράσεις που περιλαμβάνει η μέθοδος αυτή είναι η καύση του θείου, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$\mathbf{S(s)} + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g),\ \Delta H = -297 \text{ kJ}$$

α) Θεωρώντας τις ίδιες αρχικές ποσότητες αντιδρώντων, να επιλέξετε σε ποια από τις ακόλουθες θερμοκρασίες η αντίδραση θα έχει μεγαλύτερη απόδοση, αιτιολογώντας την απάντησή σας.

$\theta_1 = 25^oC$, $\theta_2 = 200^oC$, $\theta_3 = 1000^oC$

Η δεύτερη αντίδραση που περιλαμβάνει η μέθοδος επαφής είναι η οξείδωση του SO_2, παρουσία $V_2O_5(s)$ ως καταλύτη, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

β) Να εξηγήσετε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή ετερογενής.
γ) Να εξηγήσετε την επίδραση του καταλύτη στο χρόνο αποκατάστασης της ισορροπίας καθώς και στη θέση της ισορροπίας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2018]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

9

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ – ΣΤΑΘΕΡΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Νόμος χημικής ισορροπίας

Δύο Νορβηγοί χημικοί, ο Cato Maximilian Gulberg και ο Peter Waage διεξήγαγαν πολλά πειράματα σε πολλές χημικές ισορροπίες στα μέσα του 19ου αιώνα. Μέχρι το 1864, είχαν προτείνει τη μαθηματική έκφραση της συνθήκης της χημικής ισορροπίας που τον ανέφεραν ως νόμος δράσης των μαζών. Αναλύοντας τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους παρατήρησαν ότι στην κατάσταση χημικής ισορροπίας, ο λόγος των συγκεντρώσεων είναι σταθερός, ανεξάρτητα από το συνδυασμό των αρχικών συγκεντρώσεων.

Ο Cato Maximilian Gulberg (1836-1902) και ο Peter Waage (1833-1900) είχαν μεγάλο ενδιαφέρον για τη χημεία. Αλλά είχαν και ένα άλλο κοινό σημείο: Ήταν κουνιάδοι!

Έστω ότι σε μία σειρά δοχείων που βρίσκονται υπό σταθερή θερμοκρασία θ°C εισάγουμε διαφορετικές ποσότητες H_2 και I_2 και σε όλα τα δοχεία αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Παρατηρούμε ότι οι ποσότητες αντιδρώντων και προϊόντων που συνυπάρχουν σε κάθε δοχείο στη χημική ισορροπία είναι, γενικά, διαφορετικές και εξαρτώνται τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων που είχαμε βάλει στο κάθε δοχείο. Αν όμως υπολογίσουμε το λόγο $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$ σε καθένα από τα δοχεία στη χημική ισορροπία θα δούμε ότι έχει την ίδια τιμή σε όλα τα δοχεία, στην ίδια θερμοκρασία. Έτσι, η τιμή του παραπάνω λόγου αναφέρεται ως σταθερά χημική ισορροπίας και συμβολίζεται ως K_c. Δηλαδή:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

Η σταθερά K_c για μία συγκεκριμένη ισορροπία εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, και είναι ανεξάρτητη από τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων.

Γενικά σε κάθε αντίδραση της μορφής:

$$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \delta \Delta(g),$$

στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, ισχύει η σχέση:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^{\gamma}\cdot[\Delta]^{\delta}}{[A]^{\alpha}\cdot[B]^{\beta}}$$

Η σχέση αυτή που συνδέει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων σε ένα σύστημα χημικής ισορροπίας, αποτελεί το **νόμο της χημικής ισορροπίας.**

Η τιμή της σταθεράς χημικής ισορροπίας K_c μιας ισορροπίας σε μία ορισμένη θερμοκρασία αποτελεί μέτρο της απόδοσης της αντίδρασης, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_c τόσο η απόδοση της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη. Ας δούμε μερικά παραδείγματα.

α) $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$, $K_c = 10^{55}$. Στην ισορροπία αυτή η πολύ μεγάλη τιμή της K_c δείχνει ότι η αντίδραση είναι πρακτικά πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά (πρακτικά μονόδρομη, $\alpha \approx 1$).

β) $2HF \rightleftharpoons H_2 + F_2$, $K_c = 10^{-13}$. Η πολύ μικρή τιμή της K_c δείχνει ότι η αντίδραση ελάχιστα εξελίσσεται προς τα δεξιά, με άλλα λόγια $\alpha \approx 0$.

γ) $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, $K_c = 10$. Στην ισορροπία, η K_c έχει μία «μέση» τιμή και αυτή συνυπάρχουν σημαντικές ποσότητες και από τα τρία σώματα που απαρτίζουν τη χημική ισορροπία. Η απόδοση παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1, δηλαδή: $0 < \alpha < 1$.

2. Παραδείγματα του νόμου Χ.Ι. - Μονάδες της K_c

Ας δούμε μερικά παραδείγματα εκφράσεων του νόμου χημικής ισορροπίας στα οποίες όλα τα σώματα, αντιδρώντα και προϊόντα, είναι αέρια:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g), \quad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2]\cdot[H_2]^3} \quad (1)$$

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g), \quad K_c = \frac{[CH_3OH]}{[H_2]^2\cdot[CO]} \quad (2)$$

$$SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g), \quad K_c = \frac{[SO_3]\cdot[NO]}{[SO_2]\cdot[NO_2]} \quad (3)$$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g), \quad K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\cdot[O_2]} \quad (4)$$

Η ερώτηση της ημέρας: Ποια η μονάδα της K_c στην εξίσωση (4);

Παρατηρείστε την εξίσωση (3). Η K_c είναι καθαρός αριθμός, δεν έχει μονάδες, καθώς οι μονάδες συγκέντρωσης στον αριθμητή και παρανομαστή απλοποιούνται. Αυτό, όμως, δεν είναι γενικό συμπέρασμα. Από την εξίσωση (2) για παράδειγμα, προκύπτει ότι η K_c έχει μονάδα το M^{-2} ($L^2\cdot mol^{-2}$). Τέλος, από την εξίσωση (1) προκύπτει ότι η μονάδα της K_c της ισορροπίας αυτής είναι M^{-2} ($L^2\cdot mol^{-2}$).

Για λόγους που εκφεύγουν από τα πλαίσια του βιβλίου, στη θερμοδυναμική η σταθερά K_c δεν έχει μονάδες. Πάντως, παρά τη θεωρητική αναφορά στις μονάδες, στα προβλήματα θα χρησιμοποιούμε μόνο την αριθμητική τιμή της K_c.

Γενικά, λοιπόν, οι μονάδες της K_c είναι μεταβλητές και εξαρτώνται από την κάθε χημική ισορροπία.

Στις περιπτώσεις ισορροπιών που συμμετέχουν στερεά και αέρια, η συγκέντρωση του στερεού παραλείπεται από την έκφραση της K_c, καθώς αυτή είναι ανεξάρτητη από την ποσότητά του. Έτσι, π.χ.:

Οι συγκεντρώσεις των στερεών <u>ΔΕΝ</u> αλλάζουν κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης, καθώς οι πυκνότητές τους είναι καθορισμένες. Για το λόγο αυτό δεν επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας!

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g), \quad K_c = [CO_2]$$

$$\mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3\mathbf{Fe(s)} + 4\,H_2O(g), \quad K_c = \frac{[H_2O]^4}{[H_2]^4}$$

Ανάλογο φαινόμενο παρατηρείται και σε περιπτώσεις στις οποίες συμμετέχουν υγρά και αέρια:

$$\mathbf{PCl_5(\ell)} \rightleftharpoons \mathbf{PCl_3(\ell)} + Cl_2(g), \quad K_c = [Cl_2]$$

$$2\mathbf{HgO(s)} \rightleftharpoons 2\mathbf{Hg(\ell)} + O_2(g), \quad K_c = [O_2]$$

$$\mathbf{PbO(s)} + CO(g) \rightleftharpoons \mathbf{Pb(\ell)} + CO_2(g), \quad K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]}$$

Σε περιπτώσεις αντιδράσεων που διεξάγονται σε υδατική φάση, π.χ. οι ιοντισμοί των οξέων, η συγκέντρωση του νερού θεωρείται σταθερή και ενσωματώνεται στην τιμή της σταθεράς K_c, δημιουργώντας μία νέα σταθερά, π.χ.:

Με τέτοιες «ιοντικές» ισορροπίες θα ασχοληθούμε στο επόμενο κεφάλαιο.

$$CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$$

$$K_c = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot[H_2O]}, \quad K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

όπου $K_a = K_c\cdot[H_2O]$.

Μία χημική εξίσωση ισορροπίας μπορεί να γραφεί με διάφορους τρόπους. Η τιμή της K_c εξαρτάται από τον τρόπο με τον οποίο γράφεται η εξίσωση αυτή. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 1

Αν η σταθερά K_c της ισορροπίας: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ έχει τιμή ίση με 4, ποια η τιμή της σταθεράς K_c για τις παρακάτω ισορροπίες:

α) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$

β) $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),\ K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2\cdot[O_2]} = 4 \quad (1)$$

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g),\ K_c' = \frac{[SO_2]^2\cdot[O_2]}{[SO_3]^2} \quad (2)$$

Αν υποδιπλασιάσουμε τους συντελεστές στην αναγραφή της εξίσωσης μιας χημικής ισορροπίας η τιμή της K_c θα είναι η τετραγωνική ρίζα της παλιάς!
Επίσης, αν διπλασιάσουμε τους συντελεστές στην αναγραφή της εξίσωσης μιας χημικής ισορροπίας η τιμή της K_c θα γίνει το τετράγωνο της προηγούμενης!

Συγκρίνοντας τις K_c και K_c', προκύπτει: $K_c' = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{4}$

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g),\ K_c'' = \frac{[SO_3]}{[SO_2]\cdot[O_2]^{1/2}} \quad (3)$$

Συγκρίνοντας τις εξισώσεις (1) και (3), προκύπτει: $K_c' = \sqrt{K_c}$

3. Επίδραση ενός καταλύτη στη σταθερά μιας χημικής ισορροπίας

Η προσθήκη καταλύτη σε μία χημική ισορροπία επιταχύνει την αντίδραση τόσο προς τα δεξιά όσο και προς τα αριστερά αλλά οι ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων παραμένουν αμετάβλητες. Με άλλα λόγια, η προσθήκη καταλύτη δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας ούτε φυσικά τη σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c. Αυτό ισχύει τόσο στην ομογενή όσο και στην ετερογενή κατάλυση.

4. Μεθοδολογία: Υπολογισμοί με βάση τη σταθερά K_c

Με βάση την τιμή της K_c και τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων στο δοχείο της αντίδρασης, σε κάποια συγκεκριμένη θερμοκρασία, μπορούμε να υπολογίσουμε τις ποσότητες των αντιδρώντων και των προϊόντων στη χημική ισορροπία. Ας δούμε μία εφαρμογή.

Εφαρμογή 2

Σε δοχείο όγκου 2 L εισάγουμε 2 mol $H_2(g)$ και 2 mol $I_2(g)$. Θερμαίνουμε το σύστημα στους θ^oC και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, $K_c(\theta^oC) = 64$. Να υπολογιστούν οι ποσότητες όλων των σωμάτων στην ισορροπία.

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
Αρχικά	2	2	–
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	2 – x	2 – x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = 64 = 8^2,\ \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{2}\right)^2},\ \frac{2x}{x-2} = +8$$

Οι ποσότητες είναι πάντα θετικές και επομένως: $\frac{2x}{2-x} = +8$, x = 1,6 mol. Στην ισορροπία, άρα, θα έχουμε: 2 – x = 0,4 mol H_2, 2 – x = 0,4 mol I_2 και 2x = 3,2 mol HI.

5. Μεθοδολογία: Μετατόπιση της θέσης της Χ.Ι.

Αν έχουμε μία χημική ισορροπία και μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες που την καθορίζουν, θα εκδηλωθεί αντίδραση είτε προς τα δεξιά είτε προς τα αριστερά. Ακολουθούμε συνήθως τα εξής βήματα:

- Αποφασίζουμε προς τα πού θα κινηθεί η ισορροπία, με βάση την αρχή Le Chatelier.
- Κατασκευάζουμε ένα νέο πίνακα από την αρχική προς τη νέα ισορροπία, σημειώνοντας τις ποσότητες των σωμάτων που αντιδρούν ή παράγονται.
- Εκτελούμε τους υπολογισμούς με βάση την σταθερά ισορροπίας (η τιμή της K_c δε μεταβάλλεται, αν αλλάξει η πίεση ή κάποια συγκέντρωση).

Ειδικά η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την τιμή της K_c. Με βάση τις μεταβολές αυτές μπορούμε να καταλάβουμε αν η ισορροπία προς μία ορισμένη κατεύθυνση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Ας δούμε το παράδειγμα που ακολουθεί.

Εφαρμογή 3

Έστω η ισορροπία, $I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία γνωρίζουμε τις τιμές της σταθεράς ισορροπίας στους 450^oC και στους 600^oC, ίσες με 9 και 64, αντίστοιχα. Να προβλέψετε αν η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Παρατηρούμε ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της K_c. Με άλλα λόγια, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, όμως, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Άρα η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη:

$$I_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),\ \Delta H > 0$$

Γενικά, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

Αν η θερμοκρασία ⇧ και η K_c ⇧	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇧ και η K_c ⇩	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇩ και η K_c ⇧	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι ενδόθερμη
Αν η θερμοκρασία ⇩ και η K_c ⇩	Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, άρα προς τα αριστερά είναι εξώθερμη

6. Προς ποια κατεύθυνση εξελίσσεται αντίδραση;

Έστω η ισορροπία, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία είναι γνωστή η τιμή της σταθεράς K_c στους θ°C.

1. Έστω ότι σε ένα δοχείο εισάγονται αρχικά α mol H_2 και α mol I_2 στους θ°C:

mol	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**	**⇌ $2HI(g)$**
Αρχικά	α	α	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	α – x	α – x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{2x}{\alpha - x}\right)^2$$ (οι όγκοι απλοποιούνται)

2. Έστω τώρα ότι στο δοχείο αντίδρασης εισάγονται αρχικά μόνο γ mol HI. Προφανώς θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά:

mol	**$H_2(g)$**	**+ $I_2(g)$**	**⇌ $2HI(g)$**
Αρχικά	—	—	γ
Μεταβολές	x	x	–2x
Χ.Ι.	x	x	γ – 2x

Στην κατάσταση της ισορροπίας θα ισχύει: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\gamma - 2x}{x}\right)^2$

3. Έστω τώρα ότι αρχικά εισάγονται στο δοχείο ταυτόχρονα α mol H_2 και γ mol HI. Προφανώς θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα αριστερά (ώστε να παραχθεί και κάποια ποσότητα I_2, που αρχικά δεν υπήρχε).

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	—	γ
Μεταβολές	x	x	–2x
Χ.Ι.	α + x	x	γ – 2x

Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει: $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{(\gamma - 2x)^2}{x\cdot(\alpha + x)}$

Πηλίκο αντίδρασης (Q_c). Έστω τώρα ότι εισάγονται αρχικά στο δοχείο ποσότητες και των τριών αερίων:

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β	γ

Η έκφραση της σταθεράς K_c ισχύει μόνο στην κατάσταση ισορροπίας !

Είναι το σύστημα σε χημική ισορροπία; Αν όχι, θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά ή προς τα αριστερά; Πριν συνεχίσουμε λοιπόν τον πίνακα, ελέγχουμε την τιμή του λόγου Q_c (πηλίκο αντίδρασης):

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]}$$

Προσοχή: Το πηλίκο αντίδρασης Q_c δεν είναι το ίδιο με τη σταθερά K_c. Ισούται με την K_c μόνο αν έχουμε ισορροπία!

Με βάση την υπολογιζόμενη τιμή του λόγου Q_c, υπάρχουν οι εξής 3 περιπτώσεις:

i. Αν $Q_c = K_c$ το σύστημα βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας (δε θα εξελιχθεί αντίδραση προς καμία κατεύθυνση).

ii. Αν $Q_c < K_c$ τότε η αντίδραση πηγαίνει προς τα δεξιά, ώστε η τιμή του Q_c να μεγαλώσει (μικραίνει ο παρανομαστής του κλάσματος και μεγαλώνει ο αριθμητής). Έτσι, το σύστημα προσεγγίζει τη θέση ισορροπίας, οπότε $Q_c = K_c$:

Ξέρουμε ότι για να εφαρμοστεί η αρχή Le Châtelier θα πρέπει να έχω ήδη μία χημική ισορροπία και στη συνέχεια να «πειράξω» έναν από τους παράγοντες που την καθορίζουν (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία).

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β	γ
Μεταβολές	–x	–x	+2x
Χ.Ι.	α – x	β – x	γ + 2x

iii. Αν $Q_c > K_c$, τότε η αντίδραση οδεύει προς τα αριστερά, ώστε το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία.

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	α	β	γ
Μεταβολές	+x	+x	–2x
Χ.Ι.	α + x	β + x	γ – 2x

7. Μεθοδολογία: Προβλήματα Χ.Ι. με βάση την Αρχή Le Châtelier

Τα πιο δύσκολα προβλήματα της χημικής ισορροπίας σχετίζονται και με την αρχή Le Châtelier, δηλαδή με τη μεταβολή στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας, αν αλλάξει ένας από τους παράγοντες που την καθορίζουν.

Στην περίπτωση μεταβολή της **συγκέντρωσης** ενός αντιδρώντος ή ενός προϊόντος, ο πίνακας περιλαμβάνει την αρχική Χ.Ι, την μεταβολή που έγινε, καθώς και τις ποσότητες όλων των σωμάτων που αντέδρασαν ή παράχθηκαν μέχρι τη νέα Χ.Ι. Για τη μεταβολή της **πίεσης**, ο πίνακας περιλαμβάνει τις αρχικές ποσότητες, τις ποσότητες των σωμάτων που αντέδρασαν ή παράχθηκαν (με βάση την αρχή Le Châtelier) και τις ποσότητες στη νέα Χ.Ι. Ανάλογη διαδικασία ακολουθούμε και για τις περιπτώσεις μεταβολής της **θερμοκρασίας**.

Σε πολλές περιπτώσεις, η κατεύθυνση προς την οποία εκδηλώνεται αντίδραση προκύπτει με εφαρμογή της αρχής Le Châtelier, ενώ σε άλλες περιπτώσεις προκύπτει από τα δεδομένα του προβλήματος (δες τα γενικά προβλήματα χημικής ισορροπίας).

8. Μεταβολή της απόδοσης με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας αντιδρώντος

Σε κενό δοχείο εισάγουμε α mol $H_2(g)$ και β mol $I_2(g)$ με β ≥ α και αποκαθίσταται η ισορροπία, $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία είναι γνωστή η τιμή της σταθεράς K_c στους θ°C. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$
Αρχικά	α	β	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	α – x	β – x	2x

Επειδή β ≥ α η απόδοση (α_1) θα υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha_1 = \frac{x}{\alpha}$$

Αν στο δοχείο της ισορροπίας προσθέσουμε επιπλέον ποσότητα λ mol $I_2(g)$, η ισορροπία θα κατευθυνθεί προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η ποσότητα του HI(g) να αυξηθεί. Καθώς η θεωρητική ποσότητα του HI δεν άλλαξε (το I_2 θα είναι σε περίσσεια), η απόδοση της αντίδρασης θα αυξηθεί. Για τους υπολογισμούς θα κατασκευάσουμε ένα νέο πίνακα ισορροπίας εμφανίζοντας την επιπλέον ποσότητα του HI στις **αρχικές** ποσότητες:

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$
Αρχικά	α	β + λ	—
Μεταβολές	–y	–y	2y
Χ.Ι.	α – y	β + λ – y	2y

Το $H_2(g)$ θα είναι σε έλλειμμα και επομένως η απόδοση (α_2) θα δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_2 = \frac{y}{\alpha}$$

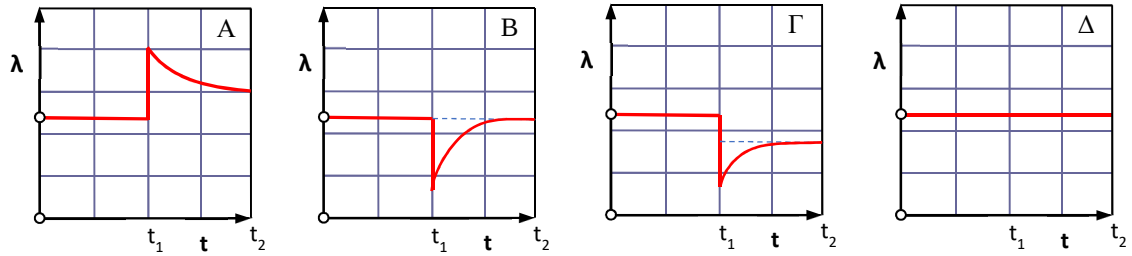
Φυσικά, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, δεν αλλάζει η τιμή της σταθεράς K_c.

Δες λυμένο παράδειγμα 8.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΓΕΝΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Τη χρονική στιγμή t = 0 **σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: A(g) ⇌ B(g). Τη χρονική στιγμή t_1 στο δοχείο προστίθεται επιπλέον ποσότητα A(g) και από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.**

α) Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα μπορεί να αντιστοιχεί στη μεταβολή του λόγου λ = [B] / [A] **από** t = 0 **μέχρι** t = t_2**;**



β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το διάγραμμα Β.

β) Τη χρονική στιγμή t = 0 η τιμή του λόγου λ = [B] / [A] είναι ίση με τη σταθερά K_c της ισορροπίας. Τη χρονική στιγμή t_1 η τιμή του λόγου λ μειώνεται απότομα λόγω της αύξησης της [A]. Στη συνέχεια λόγω της αρχής Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η [A] να μειώνεται και η [B] αυξάνεται. Έτσι, ο λόγος λ αυξάνεται μέχρι να αποκατασταθεί η νέα ισορροπία στην οποία αποκτάται η αρχική τιμή και ίση με τη σταθερά K_c.

2. Σε δοχείο όγκου V = 1 L **θερμαίνεται στους 70ºC αέριο μίγμα SO_2 και O_2. Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία,** $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$**, στο δοχείο συνυπάρχουν** 3 mol **SO_2**, 0,5 mol **O_2 και** 1,5 mol **SO_3.**

α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους 70ºC;

β) Ποιες οι ποσότητες του SO_2 και του O_2 στο αρχικό μίγμα;

γ) Ποια η απόδοση της αντίδρασης;

ΛΥΣΗ

α) $$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[O_2]\cdot[SO_2]^2} = \frac{\left(\frac{1,5}{1}\right)^2}{\frac{0,5}{1}\cdot\left(\frac{3}{1}\right)^2} = \frac{2,25}{4,5} = 0,5$$

β) Έστω α mol και β mol οι αρχικές ποσότητες του SO_2 και του O_2.

mol	$2SO_2(g)$	+ $O_2(g)$ ⇌	$2SO_3(g)$
Αρχικά	α	β	–
Μεταβολές	–2x	–x	2x
Χ.Ι.	α – 2x	β – x	2x

Ισχύουν: α – 2x = 3 mol (1), β – x = 0,5 mol (2) και 2x = 1,5 mol (3), x = 0,75 mol, οπότε από την (2): β = 1,25 mol. Τέλος, από την (1): α = 4,5 mol.

γ) Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί με βάση το αντιδρών σε έλλειμμα (O_2), ως εξής:

$$\alpha = \frac{x}{\beta} = \frac{0,75}{1,25} = 0,6\ (60\%)$$

3. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.
α) Πως θα μεταβληθούν οι ποσότητες των δύο στερεών της ισορροπίας, ξεχωριστά, με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή); Δεν απαιτείται αιτιολόγηση της απάντησης.
β) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του $CO_2(g)$ **με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του $CaCO_3(s)$ και την αύξηση της ποσότητας του CaO(s).

β) Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας ισχύει: $K_c = [CO_2]$ = σταθερή, καθώς η σταθερά K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Επομένως, με τη μεταβολή του όγκου η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά αλλά η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σταθερή.

4. Υδατικό διάλυμα περιέχει την ουσία A(aq) **σε αρχική συγκέντρωση** c_0**. Από τη χρονική στιγμή** t = 0 **η ουσία Α διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:**

$$A(aq) \rightleftharpoons B(aq) + \Gamma(aq)$$

Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα αποκαθίσταται χημική ισορροπία και η απόδοση της αντίδρασης βρέθηκε ίση με α**.**
Να αποδείξετε τη σχέση:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha},$$

όπου K_c η σταθερά της χημικής ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

M	**A(aq)** $\rightleftharpoons$	**B(aq)**	**+**	**Γ(aq)**
Αρχικά	c_0	–		–
Μεταβολές	–x	x		x
Χ.Ι.	$c_0 - x$	x		x

Η απόδοση της αντίδρασης είναι: $\alpha = \frac{x \cdot V}{c_0 \cdot V} = \frac{x}{c_0}$, $x = \alpha \cdot c_0$

$$K_c = \frac{[B]\cdot[\Gamma]}{[A]} = \frac{x \cdot x}{c_0 - x} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0^2}{c_0 - \alpha c_0} = \frac{\alpha^2 \cdot c_0}{1-\alpha}$$

5. Για την ισορροπία: $Br_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2BrCl(g)$**, ισχύει** $K_c = 9$**, σε θερμοκρασία Τ.**
α) Σε κενό δοχείο εισάγουμε 0,5 mol **Br_2 και** 0,5 mol **Cl_2 σε θερμοκρασία Τ. Ποιος αριθμός mol BrCl θα έχει σχηματιστεί στην κατάσταση της ισορροπίας;**
β) Σε άλλο δοχείο εισάγονται 2 mol **BrCl στην ίδια θερμοκρασία Τ. Ποιες οι ποσότητες όλων των συστατικών της νέας ισορροπίας;**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$Br_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ $2BrCl(g)$**
Αρχικά	0,5	0,5	–
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	0,5 – x	0,5 – x	2x

$$K_c = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2]\cdot[Cl_2]} = \frac{(\frac{2x}{V})^2}{(\frac{0,5-x}{V})^2} = (\frac{2x}{0,5-x})^2, \left(\frac{2x}{0,5-x}\right)^2 = 9, \frac{2x}{0,5-x} = +3$$

Κρατώντας μόνο τη λύση με το +3, προκύπτει: 2x = 1,5 – 3x, 5x = 1,5, x = 0,3 mol. Έτσι, η ποσότητα του BrCl στην ισορροπία θα είναι: 2x = 0,6 mol.

Παρατηρήστε ότι στο β ερώτημα η αντίδραση γίνεται με φορά προς τα αριστερά, χωρίς όμως να αλλάξει μαθηματική έκφραση η σταθερά K_c που ισούται πάντα με 9, όταν αριθμητής είναι η [BrCl] !

β)

mol	**$Br_2(g)$**	**+ $Cl_2(g)$**	**$\rightleftharpoons$ $2BrCl(g)$**
Αρχικά	–	–	2
Μεταβολές	y	y	–2y
Χ.Ι.	y	y	2 – 2y

$$K_c = \frac{[BrCl]^2}{[Br_2]\cdot[Cl_2]} = 9, \frac{2-2y}{y} = +3, \ y = 0,4 \text{ mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,4 mol Br_2, 0,4 mol Cl_2 και 2 – 2y = 1,2 mol BrCl.

6. Σε δοχείο όγκου V = 2 L **περιέχονται σε ισορροπία** 4 mol **SO_3**, 4 mol **SO_2 και** 0,5 mol **O_2 στους** 227°C **σύμφωνα με την εξίσωση:** $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$. **Θερμαίνουμε το μίγμα της παραπάνω ισορροπίας στους** 427°C**, οπότε μετά την αποκατάσταση νέας ισορροπίας στο δοχείο περιέχονται** 9 mol **αερίων, συνολικά.**
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους 227°C**.**
β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους 427°C**.**
γ) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, $2SO_3(g) \rightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$**, είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη.**

ΛΥΣΗ

α)

mol	**$2SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2SO_2(g)$**	**+**	**$O_2(g)$**
Αρχική Χ.Ι. (227°C)	4		4		0,5

Αν η αντίδραση οδεύσει προς τα δεξιά, για κάθε 2 mol SO_3 που διασπώνται, παράγονται 2 mol SO_2 και 1 mol O_2 (συνολικά 3mol). Επομένως, με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, ο συνολικός αριθμός mol αυξάνεται. Στην αντίθετη περίπτωση θα είχαμε μείωση του συνολικού αριθμού mol.

$$K_c(227^oC) = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{\left(\frac{4}{V}\right)^2 \cdot \frac{0,5}{V}}{\left(\frac{4}{V}\right)^2} = \frac{0,5}{2} = 0,25$$

β) Στην αρχική ισορροπία έχουμε: $n_{ολ}$ = 4 + 4 + 0,5 = 8,5 mol. Επειδή με την αύξηση της θερμοκρασίας ο ολικός αριθμός mol αυξήθηκε, η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά, όπου ο συνολικός αριθμός mol αυξάνεται.

mol	**$2SO_3(g)$**	$\rightleftharpoons$	**$2SO_2(g)$**	**+**	**$O_2(g)$**
Αρχική Χ.Ι.	4		4		0,5
Μεταβολές	–2x		2x		x
Νέα Χ.Ι.	4 – 2x		4 + 2x		0,5 + x

$n_{ολ}$ = (4 – 2x) + (4 + 2x) + 0,5 + x = 9, x = 0,5 mol. Επομένως, στην νέα Χ.Ι. στους 427°C θα συνυπάρχουν: 4 – 2x = 3 mol SO_3, 4 + 2x = 5 mol SO_2 και 0,5 + x = 1 mol O_2.

$$K_c(427^oC) = \frac{[SO_2]^2 \cdot [O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{\left(\frac{5}{V}\right)^2 \cdot \frac{1}{V}}{\left(\frac{3}{V}\right)^2} = \frac{25}{18}$$

γ) Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Αλλά με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση. Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη (εξώθερμη προς τα αριστερά):

Η μεταβολή της ενθαλπίας που τυχόν αναγράφεται σε μια χημική ισορροπία αντιστοιχεί πάντα στην αντίδραση προς τα δεξιά.

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g),\ \Delta H > 0$$

Σημείωση: Θα μπορούσαμε να οδηγηθούμε στο ίδιο συμπέρασμα ακόμη και αν είχαμε μόνο τις τιμές των K_c στις δύο διαφορετικές θερμοκρασίες. Καθώς ισχύει: $K_c(227^oC) < K_c(427^oC)$, η αύξηση της θερμοκρασίας παράγει περισσότερα προϊόντα εις βάρος των αντιδρώντων (η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά). Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη.

7. Σε δοχείο όγκου 10 **L εισάγονται** 0,5 mol **H_2 και** 0,5 mol **I_2, τα οποία θερμαίνονται στους 448°C οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία,** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, **για την οποία ισχύει:** K_c = 64. **Να υπολογίσετε:**

α) Τη σύσταση του μίγματος στους 448°C μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας.

β) Την ολική πίεση που ασκείται στο δοχείο στη χημική ισορροπία στους 727°C.

R = 0,082 L·atm/mol·K.

ΛΥΣΗ

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$
Αρχικά	0,5	0,5	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	0,5 – x	0,5 – x	2x

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = 64,\ \frac{(2x)^2}{(0,5-x)^2} = 8^2,\ \frac{2x}{0,5-x} = +8 \text{ (οι όγκοι απλοποιούνται)}$$

Από τη λύση της παραπάνω εξίσωσης (η λύση με το –8 απορρίπτεται), έχουμε: x = 0,4 mol. Επομένως, στη χημική ισορροπία συνυπάρχουν: 0,5 – x = 0,1 mol H_2, 0,5 – x = 0,1 mol I_2 και 2x = 0,8 mol HI.

Παρατηρείστε ότι ο συνολικός αριθμός mol δε μεταβάλλεται με την εξέλιξη της αντίδρασης προς τα δεξιά. Έτσι, στη χημική ισορροπία έχουμε (0,5x) + (0,5 – x) + 2x = 1 mol, συνολικά, όσο δηλαδή και στην αρχική κατάσταση: 0,5 + 0,5 = 1 mol. Αυτό συμβαίνει όταν το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων είναι ίσο με το άθροισμα των συντελεστών των αερίων προϊόντων, δηλαδή όταν Δn = 0.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η θέση της Χ.Ι. θα μετατοπιστεί (προς τα δεξιά, αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή προς τα αριστερά, αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη). Καθώς δεν γνωρίζουμε την ενθαλπία της αντίδρασης, θα πρέπει να παρατηρήσουμε ότι ανεξάρτητα της κατεύθυνσης μετατόπισης της Χ.Ι. ο ολικός αριθμός mol δε μεταβάλλεται και παραμένει ίσος με τον αρχικό (0,5 + 0,5 = 1 mol). Και αυτό γιατί Δn(αερίων) = 0. Επομένως:

$$P_{ολ}\cdot V = n_{ολ}\cdot R\cdot T,\quad P_{ολ} = \frac{n_{ολ}\cdot R\cdot T}{V} = \frac{1\cdot 0,082\cdot 1000}{10}\ \text{atm} = 8,2\ \text{atm}$$

8. Σε κλειστό δοχείο εισάγουμε $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ με αναλογία mol 1:5**, αντίστοιχα και αποκαθίσταται η ισορροπία:** $CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$**, με** $K_c = 1$ **(στους θ°C).**
α) Να υπολογιστεί το ποσοστό (%) του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO.
β) Την αναλογία όγκων $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ που πρέπει να αναμείξουμε αρχικά, ώστε να αντιδράσει το 90% της αρχικής ποσότητας του H_2.
Η θερμοκρασία είναι σταθερή και ίση με θ°C.

ΛΥΣΗ

α)

mol	$CO_2(g)$	+ $H_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $CO(g)$	+ $H_2O(g)$
Αρχικά	x	5x	—	—
Μεταβολές	−y	−y	y	y
Χ.Ι.	x – y	5x – y	y	y

Θέτουμε: $\pi = \frac{y}{x}$ (όπου π το κλάσμα των mol του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO).

Επομένως: y = π·x.

$$K_c = 1 = \frac{y^2}{(x-y)\cdot(5x-y)} = \frac{\pi^2}{(1-\pi)\cdot(5-\pi)} \text{ (οι όγκοι απλοποιούνται, καθώς } \Delta n = 0)$$

Από την προηγούμενη σχέση, προκύπτει π ≈ 0,833 και επομένως το ποσοστό (%) του CO_2 που μετασχηματίζεται σε CO είναι 83,3%.

β) Έστω ότι η αναλογία mol $CO_2(g)$ και $H_2(g)$ είναι ίση με λ (στα αέρια, η αναλογία mol είναι και αναλογία όγκων).

mol	$CO_2(g)$ +	$H_2(g)$ ⇌	$CO(g)$ +	$H_2O(g)$
Αρχικά	λx	x	—	—
Μεταβολές	−y	−y	y	y
Χ.Ι.	λx – y	x – y	y	y

Θα ισχύει: $0,9 = \frac{y}{x}$, $y = 0,9x$

$$K_c = 1 = \frac{(0,9x)^2}{(\lambda x - y)\cdot(x - y)} = \frac{0,9^2}{(\lambda - 0,9)\cdot 0,1}$$

Από την προηγούμενη σχέση, προκύπτει: λ = 9.

9. Σε δοχείο σταθερού όγκου 3 L **και υπό σταθερή θερμοκρασία εισάγονται** 2 mol **$COCl_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία:** $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$, **στην οποία προσδιορίστηκαν** 1,2 mol **$Cl_2(g)$.**

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης και η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

β) Πόσα mol $COCl_2(g)$ πρέπει να προστεθούν επιπλέον στην κατάσταση ισορροπίας, ώστε στη νέα κατάσταση ισορροπίας που θα αποκατασταθεί η ποσότητα του $Cl_2(g)$ να είναι ίση με 1,5 mol**; Η θερμοκρασία είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις.**

ΛΥΣΗ

α)

mol	$COCl_2(g)$	⇌ $CO(g)$	+ $Cl_2(g)$
Αρχικά	2	—	—
Μεταβολές	–x	x	x
Χ.Ι.	2 – x	x	x

$$x = 1,2 \text{ mol},\ \alpha = \frac{1,2}{2} = 0,6,\ K_c = \frac{[CO]\cdot[Cl_2]}{[COCl_2]} = \frac{\frac{x}{V}\cdot\frac{x}{V}}{\frac{2-x}{V}} = \frac{\frac{1,2}{3}\cdot\frac{1,2}{3}}{\frac{0,8}{3}} = 0,6$$

β) Έστω ότι στην Χ.Ι. πρέπει να προσθέσουμε λ mol επιπλέον $COCl_2$. Με την προσθήκη αυτή και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά:

mol	$COCl_2(g)$	⇌ $CO(g)$	+ $Cl_2(g)$
Αρχική Χ.Ι.	0,8	1,2	1,2
Προσθήκη	+λ		
Μεταβολές	–y	+y	+y
Τελική Χ.Ι.	0,8 + λ – y	1,2 + y	1,2 + y

Ισχύει: 1,2 + y = 1,5 και επομένως y = 0,3 mol.

$$K_c = 0,6 = \frac{\frac{1,5}{3}\cdot\frac{1,5}{3}}{\frac{0,5+\lambda}{3}},\ \lambda = 0,75 \text{ mol}$$

10. Σε κενό δοχείο όγκου 20 L **εισάγουμε** 6 mol $CaCO_3$ **και θερμαίνουμε στους** 1227°C**, οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:**

$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$

Η σταθερά της ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 0,2$**, στους** 1227°C**.**

α) Πόσα mol $CaCO_3$ **θα διασπαστούν μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;**

β) Αν σε άλλο δοχείο όγκου 60 L **εισάγουμε** 6 mol $CaCO_3$ **και θερμάνουμε στους** 1227°C **τι θα συμβεί;**

γ) Ποιος είναι ο ελάχιστος όγκος για ένα δοχείο, ώστε όταν θερμάνουμε 6 mol $CaCO_3$ **στους** 1227°C **να διασπαστούν όλα;**

Ο όγκος των στερεών είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο του δοχείου.

Οι ακτές του Seven Sisters στο ανατολικό Sussex τις Αγγλίας είναι από κιμωλία, δηλαδή συμπιεσμένο ανθρακικό ασβέστιο. Προέκυψαν από άλγη σε παλαιότερες γεωλογικές περιόδους.

ΛΥΣΗ

α)

mol	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$ $CaO(s)$	+ $CO_2(g)$
Αρχικά	6	—	—
Μεταβολές	–x	x	x
Χ.Ι.	6 – x	x	x

$$K_c = [CO_2] = 0,2,\ \frac{x}{V} = 0,2,\ x = 0,2 \cdot 20 = 4 \text{ mol}$$

Επομένως θα διασπαστούν 4 mol $CaCO_3(s)$ και θα παραμείνουν 6 – 4 = 2 mol $CaCO_3(s)$.

β)

mol	$CaCO_3(s)$	$\rightleftharpoons$ $CaO(s)$	+ $CO_2(g)$
Αρχικά	6	—	—
Μεταβολές	–y	y	y
Χ.Ι.	6 – y	y	y

$$K_c = [CO_2] = 0,2,\ \frac{y}{V} = 0,2,\ y = 0,2 \cdot 60 = 12 \text{ mol}$$

Επομένως για την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας θα πρέπει να διασπαστούν 12 mol $CaCO_3(s)$. Αφού έγινε εισαγωγή 6 mol $CaCO_3(s)$ θα διασπαστεί όλη η ποσότητα αυτή και θα παραχθούν 6 mol $CaO(s)$ και 6 mol $CO_2(g)$. Η κατάσταση όμως της ισορροπίας δεν θα επιτευχθεί καθώς η $[CO_2]$ είναι ίση με 6/60 = 0,1 < K_c = 0,2.

γ) Έστω V_{min} ο ελάχιστος όγκος του δοχείο, ώστε όταν σε αυτό θερμάνουμε 6 mol $CaCO_3$ στους 1227°C να διασπαστεί όλη η ποσότητα. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί σε «οριακή» ισορροπία με την έννοια ότι η διάσπαση στην περίπτωση αυτή θα δώσει $[CO_2] = K_c = 0,2$ αλλά δεν έχει απομείνει ποσότητα $CaCO_3(s)$. Ο όγκος αυτός είναι ο ελάχιστος καθώς αν γίνει μικρότερος, τότε $[CO_2] > 0,2$ M και θα πρέπει -για να επιτευχθεί ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα αριστερά και άρα θα παραχθεί ποσότητα $CaCO_3(s)$. Επομένως:

$$[CO_2] = 0,2 \text{ M},\ \frac{n_{CO_2}}{V_{min}} = 0,2,\ V_{min} = \frac{6}{0,2} = 30 \text{ L}$$

11. 0,01 **mol** $I_2(s)$ **εισάγεται σε δοχείο όγκου V και θερμοκρασίας θ°C που περιέχει ισομοριακή ποσότητα $H_2(g)$. Στη θερμοκρασία αυτή το** $I_2(s)$ **εξαχνώνεται και αποκαθίσταται η ισορροπία:** $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ **με απόδοση** 50%**. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol** I_2 **πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει** 80%**.**

[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]

ΛΥΣΗ

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$
Αρχικά	0,01	0,01	—
Μεταβολές	–x	–x	2x
Χ.Ι.	0,01 – x	0,01 – x	2x

Οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων είναι σε στοιχειομετρική αναλογία και επομένως η απόδοση (α_1) της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

$$\alpha_1 = \frac{x}{0,01} = 0,5,\ x = 5\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Στην ισορροπία θα συνυπάρχουν: $5\cdot 10^{-3}$ mol $H_2(g)$, $5\cdot 10^{-3}$ mol $I_2(g)$ και 10^{-2} mol HI.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{\left(\frac{10^{-2}}{V}\right)^2}{\left(\frac{5\cdot 10^{-3}}{V}\right)^2} = \frac{10^{-4}}{25\cdot 10^{-6}} = \frac{100}{25} = 4$$

Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας I_2, έστω λ mol, η απόδοση της αντίδρασης θα γίνει 80% (α_2 = 0,8). Κατασκευάζουμε το νέο πίνακα της ισορροπίας θεωρώντας την επιπλέον ποσότητα του I_2 στις αρχικές ποσότητες:

mol	$H_2(g)$	+ $I_2(g)$	$\rightleftharpoons$ $2HI(g)$
Αρχικά	0,01	0,01 + λ	—
Μεταβολές	–y	–y	2y
Χ.Ι.	0,01 – y	0,01 + λ – y	2y

Καθώς το H_2 είναι σε έλλειμμα, η απόδοση της αντίδρασης εκφράζεται ως εξής:

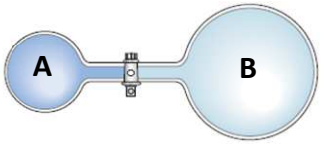
$$\alpha_2 = \frac{y}{0,01} = 0,8,\ y = 8\cdot 10^{-3}\ \text{mol}$$

Άρα, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: 0,01 – y = $2\cdot 10^{-3}$ mol $H_2(g)$, 0,01 + λ – y = ($2\cdot 10^{-3}$ + λ) mol $I_2(g)$ και $16\cdot 10^{-3}$ mol HI. Η σταθερά K_c δεν αλλάζει τιμή, καθώς η θερμοκρασία παραμένει σταθερή και επομένως:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \frac{\left(\frac{16\cdot 10^{-3}}{V}\right)^2}{\left(\frac{2\cdot 10^{-3}}{V}\right)\cdot\left(\frac{2\cdot 10^{-3}+\lambda}{V}\right)}$$

$$4=\frac{16^2\cdot10^{-6}}{2\cdot10^{-3}\cdot(2\cdot10^{-3}+\lambda)},\ 2\cdot10^{-3}+\lambda=32\cdot10^{-3},\ \lambda=3\cdot10^{-2}\ \text{mol}$$

12. Στο σχήμα που ακολουθεί η φιάλη Β είναι κενή και η στρόφιγγα επικοινωνίας μεταξύ των δύο φιαλών Α και Β είναι κλειστή.



Η φιάλη Α έχει όγκο V_A = 2 L **και σε αυτή έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία (1):**

$$NH_4HS(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + H_2S(g)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,04 mol NH_3 **και** 0,04 mol H_2S**.**

α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c **της ισορροπίας (1) στη θερμοκρασία του πειράματος.**

β) Ανοίγουμε την στρόφιγγα που συνδέει τις δύο φιάλες.

i. Τι θα πάθει η ποσότητα του στερεού NH_4HS **(θα αυξηθεί, θα μειωθεί ή θα μείνει σταθερή) με το άνοιγμα της στρόφιγγας και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; ii. Πως θα μεταβληθεί η τιμή της σταθεράς** K_c**; Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.**

γ) Πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι συγκεντρώσεις της $NH_3(g)$ **και του** $H_2S(s)$ **με το άνοιγμα της στρόφιγγας και την αποκατάσταση νέας ισορροπίας. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.**

ΛΥΣΗ

α) $K_c=[NH_3]\cdot[H_2S]=\frac{0,04}{2}\cdot\frac{0,04}{2}=4\cdot10^{-4}$.

β) i. Με το άνοιγμα της στρόφιγγας θα αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία θα μετακινηθεί προς τα δεξιά και επομένως η ποσότητα του $NH_4HS(s)$ θα μειωθεί.

ii. Η τιμή της σταθεράς K_c δεν θα μεταβληθεί γιατί εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

γ) Με το άνοιγμα της στρόφιγγας η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά και οι ποσότητες του $H_2O(g)$ και του $CO_2(g)$ θα αυξηθούν αλλά θα παραμείνουν ίσες μεταξύ τους καθώς το γινόμενο των δύο αυτών συγκεντρώσεων είναι σταθερό και ίσο με τη σταθερά K_c.

13. Σε δοχείο όγκου V **που βρίσκεται σε θερμοκρασία** T_1 **εισάγουμε** 1 mol H_2**,** 1 mol I_2 **και** 8 mol HI **σε αέρια κατάσταση και αποκαθίσταται η ισορροπία:**

$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$**,** $\Delta H < 0$**,** $K_c(T_1) = 16$

α) Να εξετάσετε αν το σύστημα βρίσκεται ή όχι σε κατάσταση ισορροπίας.

β) Να υπολογίσετε τα mol όλων των σωμάτων στη χημική ισορροπία.

γ) Σε άλλο δοχείο όγκου V **που βρίσκεται σε μικρότερη θερμοκρασία (**$T_2 < T_1$**) εισάγουμε** 3 mol H_2**,** 3 mol I_2 **και** 10 mol HI **σε αέρια κατάσταση. Να προβλέψετε την κατεύθυνση προς την οποία θα εξελιχθεί αντίδραση.**

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{8}{V}}{\frac{1}{V}}\right)^2 = 64 > 16 = K_c$$

Άρα θα εξελιχθεί αντίδραση με κατεύθυνση προς αριστερά:

mol	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ ⇌	$2HI(g)$
Αρχικά	1	1	8
Μεταβολές	x	x	−2x
Χ.Ι.	1 + x	1 + x	8 − 2x

β) Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας θα ισχύει:

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{8-2x}{V}}{\frac{1+x}{V}}\right)^2 = 4^2,$$

$$\left(\frac{\frac{8-2x}{V}}{\frac{1+x}{V}}\right) = +4,\ \ 8-2x = 4+4x,\ \ x = \frac{2}{3}\ \text{mol}$$

Επομένως, στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν: 5/3mol H_2, 5/3mol I_2 και 20/3mol HI.

γ) Η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά και επομένως στη νέα θερμοκρασία θα ισχύει: $K_c(T_2) > K_c(T_1) = 16$

Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου της αντίδρασης:

$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2]\cdot[I_2]} = \left(\frac{\frac{10}{V}}{\frac{3}{V}}\right)^2 = \frac{100}{9} < 16$$

Επομένως το σύστημα δεν βρίσκεται σε ισορροπία και θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

9.1. Έστω η ισορροπία: $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$.
Για την ισορροπία αυτή ισχύει ότι:
Α) $K_c = [NO]\cdot[Cl_2] / [NOCl]$
Β) η K_c έχει μονάδες $mol^2\cdot L^{-2}$
Γ) η K_c είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας
Δ) είναι ομογενής ισορροπία

9.2. Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς ισορροπίας:
$$\mathbf{NH_4CO_2NH_2(s)} \rightleftharpoons 2NH_3(g) + CO_2(g)$$
Α) $K_c = [NH_3]\cdot[CO_2]$
Β) $K_c = [NH_3]^2\cdot[CO_2]$
Γ) $K_c = [NH_3]\cdot[CO_2] / [NH_4CO_2NH_2]$
Δ) $K_c = [NH_3]^2\cdot[CO_2] / [NH_4CO_2NH_2]$

9.3. Ποιες οι μονάδες της σταθεράς K_c της ισορροπίας:
$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$
Α) Δεν έχει μονάδες, είναι καθαρός αριθμός
Β) M
Γ) M^{-2}
Δ) M^{-1}

9.4. Η έκφραση της σταθεράς K_c σε μία <u>ομογενή</u> χημική ισορροπία είναι η εξής:
$$K_c = \frac{[A]^2\cdot[B]}{[\Gamma]^3\cdot[\Delta]}$$
Ποια είναι η εξίσωση της χημικής ισορροπίας;
Α) $2A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons 3\Gamma(aq) + \Delta(g)$
Β) $3\Gamma(g) + \Delta(g) \rightleftharpoons 2A(g) + B(g)$
Γ) $3\Gamma(aq) + \Delta(aq) \rightleftharpoons 2A(aq) + \mathbf{B(s)}$
Δ) $3\Gamma(aq) + \mathbf{\Delta(s)} \rightleftharpoons 2A(aq) + \mathbf{B(s)}$

9.5. Ποια από τις παρακάτω τιμές της σταθεράς ισορροπίας K_c δείχνει ότι η αντίδραση, $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$, είναι πρακτικά μονόδρομη προς τα δεξιά;
Α) 10^{14} Β) 10^{-14} Γ) 1 Δ) 0

9.6. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, που αποδίδεται με την εξίσωση: $\mathbf{CaO(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons \mathbf{CaCO_3(s)}$, σε δοχείο όγκου V, συνυπάρχουν α mol CaO, β mol CO_2, και γ mol $CaCO_3$. Η σταθερά K_c της ισορροπίας δίνεται από τη σχέση:
Α) $K_c = \frac{\gamma\cdot V}{\alpha\cdot\beta}$ Β) $K_c = \frac{\gamma}{\alpha\cdot\beta}$ Γ) $K_c = \frac{V}{\beta}$ Δ) $K_c = \frac{\beta}{V}$

9.7. Στους θ°C η σταθερά K_c της ισορροπίας:
$$2NH_3(g) \rightleftharpoons H_2(g) + 3N_2(g),$$
έχει τιμή ίση με 5. Για τη σταθερά K'_c της ισορροπίας:
$$H_2(g) + 3N_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$
στους θ°C θα ισχύει:
Α) $K'_c = 5$ Β) $K'_c > 5$ Γ) $K'_c = 0,5$ Δ) $K'_c = 0,2$

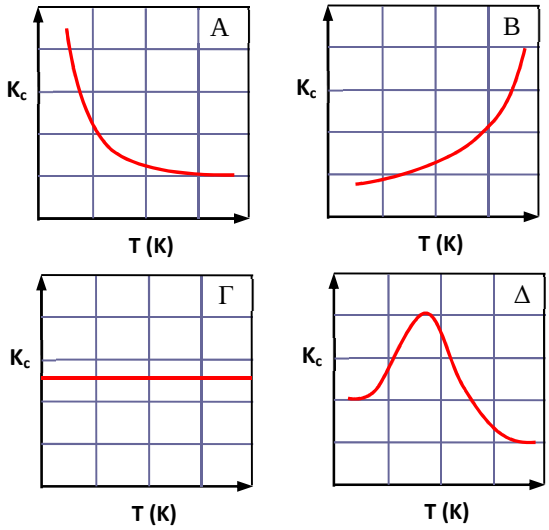
9.8. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου 1 L εισάγεται ποσότητα $NO_2(g)$ σε θερμοκρασία Τ και αποκαθίσταται η ισορροπία:
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$
Οι συγκεντρώσεις των $NO_2(g)$ και $N_2O_4(g)$ στην ισορροπία είναι, αντίστοιχα Α $mol\cdot L^{-1}$ και Β $mol\cdot L^{-1}$.
i. Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς K_c της ισορροπίας;
Α) $(B/A)^2$ Β) B/A^2 Γ) B/2A Δ) A/B
ii. Ποιος ο αριθμός mol $NO_2(g)$ που είχε εισαχθεί αρχικά στο δοχείο;
Α) A + B Β) 2A + B Γ) A + 2B Δ) A + (B/2)

9.9. Σε κλειστό δοχείο υπό σταθερή θερμοκρασία Τ έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, στην οποία οι συγκεντρώσεις είναι οι εξής: $[N_2] = 0,1$ M, $[O_2] = 0,2$ M, $[NO] = 0,4$ M. Ποια η τιμή της σταθεράς K_c;
Α) 0,05 Β) 0,13 Γ) 8 Δ) 20

9.10. Η σταθερά K_c της ισορροπίας:
$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$
έχει τιμή ίση με $2,5\cdot10^3$ στους 2000°C.
i. Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας,
$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g),$$
στους 2000°C;
ii. Στους 2000°C η ισορροπία ευνοεί το σχηματισμό του NO ή όχι;
Α) i. $2,5\cdot10^3$, ii. ναι Β) i. $4\cdot10^{-4}$, ii. ναι
Γ) i. $4\cdot10^{-4}$, ii. όχι Δ) i. $2,5\cdot10^3$, ii. όχι

9.11. Η σταθερά K_c της χημικής ισορροπίας που αποδίδεται με τη χημική εξίσωση:
$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g),\ \Delta H = -40\ kcal,$$
έχει τιμή K_1 στους 300 K και τιμή K_2 στους 600 K. Μεταξύ των σταθερών K_1 και K_2 θα ισχύει:
Α) $K_2 = K_1$ Β) $K_2 > K_1$ Γ) $K_2 < K_1$ Δ) $K_2 = 2K_1$

9.12. Δίνεται η ισορροπία: $\mathbf{A(s)} + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$, $\Delta H > 0$. Για την ισορροπία αυτή, ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη σχέση μεταξύ της σταθεράς K_c και της θερμοκρασίας (Τ);



9.13. Δίνεται η ισορροπία: **A(s)** + B(g) $\rightleftharpoons$ Γ(g). Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου προσθέτουμε αρχικά ίσο αριθμό mol B και Γ. Ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;
Α) Στην χημική ισορροπία θα ισχύει: [B] > [Γ]
Β) Στην χημική ισορροπία θα ισχύει: [B] = [Γ]
Γ) Δεν θα πραγματοποιηθεί καμία αντίδραση
Δ) Αρχικά (t = 0) η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά, με την πάροδο όμως του χρόνου αποκαθίσταται ισορροπία στην οποία οι δύο ταχύτητες εξισώνονται

9.14. Σε δοχείο σταθερού όγκου σε θερμοκρασία Τ αποκαθίσταται η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$, ΔΗ > 0. Αν μειωθεί η θερμοκρασία του συστήματος, τότε:
Α) μειώνεται η σταθερά ισορροπίας K_c
Β) αυξάνεται η απόδοση σε NO
Γ) μειώνεται η ποσότητα του O_2
Δ) αυξάνεται η ολική πίεση

9.15. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: **$CaCO_3$(s)** $\rightleftharpoons$ **CaO(s)** + CO_2(g), ΔΗ > 0. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Στη νέα κατάσταση ισορροπίας:
Α) η συγκέντρωση του CO_2(g) δεν έχει μεταβληθεί
Β) η τιμή της σταθεράς K_c έχει αυξηθεί
Γ) η πίεση στο δοχείο έχει αυξηθεί
Δ) η ποσότητα του $CaCO_3$(s) δεν έχει μεταβληθεί
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

9.16. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ):
α) Η σταθερά K_c μιας ισορροπίας εξαρτάται από τις αρχικές συγκεντρώσεις, εκτός αν κάποιο από αυτά είναι στερεό.
β) Για την ισορροπία: **C(s)** + H_2O(g) $\rightleftharpoons$ CO(g) + H_2(g), η σταθερά K_c ελαττώνεται με την ελάττωση της πίεσης.
γ) Για την ισορροπία: $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, η μονάδα μέτρησης της σταθεράς K_c είναι το 1 L/mol.
δ) Για την ισορροπία που ακολουθεί η μονάδα της σταθεράς K_c είναι το mol/L.

Fe_2O_3(s) + 3CO(g) $\rightleftharpoons$ 2**Fe(s)** + $3CO_2$(g)

ε) Η απόδοση της αντίδρασης: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, σε καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία, παραμένει σταθερή όταν το αρχικό μίγμα H_2 και I_2 είναι ισομοριακό.

9.17. Να γραφούν οι εκφράσεις για τη σταθερά K_c των ισορροπιών που ακολουθούν καθώς και η μονάδα της σε κάθε περίπτωση;
α) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
β) $2H_2S(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + S_2(g)$
γ) $3Cl_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2$**$ICl_3$(s)**
δ) **C(s)** + CO_2(g) $\rightleftharpoons$ 2CO(g)
ε) **Cr(s)** + $3Ag^+$(aq) $\rightleftharpoons$ 3**Ag(s)** + Cr^{3+}(aq)
στ) **CaF_2(s)** $\rightleftharpoons$ Ca^{2+}(aq) + $2F^-$(aq)
ζ) **SnO_2(s)** + 2CO(g) $\rightleftharpoons$ **Sn(s)** + $2CO_2$(g)
η) Fe^{3+}(aq) + SCN^-(aq) $\rightleftharpoons$ $[Fe(SCN)]^{2+}$(aq)
θ) **FeO(s)** + CO(g) $\rightleftharpoons$ Fe(ℓ) + CO_2(g)
ι) CH_3COOH(ℓ) + CH_3OH(ℓ) $\rightleftharpoons$ CH_3COOCH_3(ℓ) + H_2O(ℓ)
κ) **PbO(s)** + CO(g) $\rightleftharpoons$ **Pb(ℓ)** + CO_2(g)

9.18. α) Δίνονται οι ισορροπίες που ακολουθούν με τις σταθερές ισορροπίας τους σε ορισμένη θερμοκρασία Τ.

$$\frac{1}{2}N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g)\ ,\ K_{c1}$$

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)\ ,\ K_{c2}$$

Να βρεθεί η σχέση της σταθεράς K_c της ισορροπίας:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2O_2(g),$$

με τις σταθερές K_{c1} και K_{c2}.
β) Γνωρίζοντας τις σταθερές K_{c1} και K_{c2} των αντιδράσεων (1) και (2), να υπολογίσετε τη σταθερά K_{c3}.

C(s) + H_2O(g) $\rightleftharpoons$ CO(g) + H_2(g) , K_{c1} = 2,2 (1)
CO_2(g) + $2H_2$(g) $\rightleftharpoons$ $2H_2O$(g) + **C(s)** , K_{c2} = 0,25 (2)
CO_2(g) + H_2(g) $\rightleftharpoons$ CO(g) + H_2O(g) , K_{c3} = ;

Όλες οι σταθερές αντιστοιχούν στην ίδια θερμοκρασία.

9.19. Να προβλέψετε πως μεταβάλλεται σταθερά K_c της ισορροπίας, $2POCl_3(g) \rightleftharpoons 2PCl_3(g) + Cl_2(g)$, με την αύξηση της θερμοκρασίας. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες:

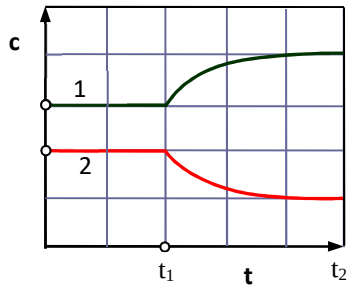
P(s) + 1/2O_2(g) + 3/2Cl_2(g) $\longrightarrow$ $POCl_3$(g), ΔH^o = −540 kJ
P(s) + 3/2Cl_2(g) $\longrightarrow$ PCl_3(g), ΔH^o = −290 kJ

Οι ενθαλπίες των αντιδράσεων δεν μεταβάλλονται σημαντικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

9.20. Δίνεται η ισορροπία: A(g) $\rightleftharpoons$ B(g) + Γ(g). Σε δοχείο σταθερού όγκου V στους θ^oC εισάγουμε ποσότητα της ένωσης A, ώστε η αρχική συγκέντρωσή της να είναι c, οπότε σταδιακά αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία. Αν α η απόδοση της αντίδρασης και K_c η σταθερά ισορροπίας της στους θ^oC να αποδειχθεί η σχέση:

$$K_c = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

9.21. Σε δοχείο όγκου V εισάγουμε τη χρονική στιγμή t = 0 ποσότητες των ενώσεων A(g) και B(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: A(g) + 2B(g) $\rightleftharpoons$ 3Γ(g) + Δ(g), ΔΗ > 0. Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας εμφανίζονται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



α) Σε ποια από τα σώματα της ισορροπίας αντιστοιχούν οι καμπύλες (1) και (2); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

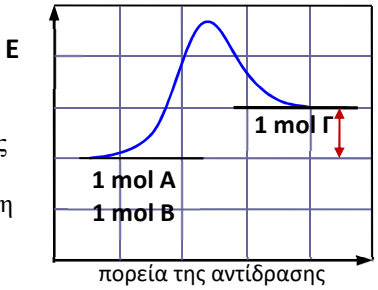
β) Να εξηγήσετε αν και πως θα μεταβληθεί η σταθερά (K_c) της παραπάνω ισορροπίας με την αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Για το χρονικό διάστημα t_1 - t_2, ποια η τιμή του λόγου του ρυθμού παραγωγής του Γ (υ_Γ) προς το ρυθμό κατανάλωσης του Β (υ_B); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

9.22. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Μειώνουμε τον όγκο του δοχείου διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Να εξετάσετε πως μεταβάλλονται (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι συγκεντρώσεις $[N_2O_4]$ και $[NO_2]$ από την αρχική στην τελική χημική ισορροπία.

9.23. Θεωρούμε την ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Για την ισορροπία αυτή δίνεται το ενεργειακό διάγραμμα που ακολουθεί. Στην ισορροπία προξενούμε ξεχωριστά τις μεταβολές I, II και III.



Μεταβολή I. Προσθήκη καταλύτη, χωρίς άλλη μεταβολή.
Μεταβολή II. Αύξηση της θερμοκρασίας, υπό σταθερό όγκο.
Μεταβολή III. Αύξηση της πίεσης και χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία.
Να εξηγήσετε τις επιπτώσεις που θα έχει καθεμία από τις μεταβολές στα μεγέθη:
α) Χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας.
β) Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης, $A(g) + B(g) \rightarrow \Gamma(g)$ και ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης, $\Gamma(g) \rightarrow A(g) + B(g)$.
γ) Σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c).
δ) Συγκέντρωση του σώματος Γ(g) στην ισορροπία.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

9.24. Σε κλειστό και κενό δοχείο όγκου V = 10 L εισάγονται λ mol αερίου N_2 και μ mol αερίου H_2 οπότε σε κατάλληλη θερμοκρασία αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)\ ,\ K_c = 2$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας οι συγκεντρώσεις του $H_2(g)$ και της $NH_3(g)$ είναι $[H_2] = 1$ M και $[NH_3] = 1$ M.
Να υπολογίσετε:
α) Τις αρχικές ποσότητες λ και μ.
β) Την απόδοση της αντίδρασης.

9.25. Το CH_4 είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και έχει πολλές χρήσεις. Ένας τρόπος σύνθεσής του περιγράφεται με την ακόλουθη αντίδραση:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g)$$

Σε κλειστό δοχείο όγκου 10 L εισάγονται ισομοριακές ποσότητες C(s) και $H_2(g)$, οπότε σε θερμοκρασία Τ αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία με σταθερά K_c = 0,1. Η απόδοση της αντίδρασης είναι 50%. Να υπολογίσετε τα αρχικά mol των αντιδρώντων που εισήχθησαν στο δοχείο.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2018]

9.26. Ποσότητα PCl_5 εισάγεται σε δοχείο 1 L και αποκαθίσταται στους 250°C η χημική ισορροπία:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g),$$

για την οποία ισχύει K_c = 0,05 (στους 250°C).
α) i. Αν η ποσότητα του $Cl_2(g)$ στην ισορροπία είναι ίση με 0,1 mol, ποιες οι ποσότητες των άλλων συστατικών που συνυπάρχουν; ii. Ποια η αρχική ποσότητα του PCl_5;
β) Σε άλλο δοχείο όγκου 10 L εισάγονται ισομοριακές ποσότητες PCl_3 και Cl_2 και το μίγμα θερμαίνεται στους 250°C. Αν η ποσότητα του PCl_5 στην ισορροπία είναι 0,5 mol, ποιες οι ποσότητες (σε mol) των PCl_3 και Cl_2 που είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο αυτό;

9.27. Ποσότητα $N_2O_4(g)$ μάζας 46 g εισάγεται σε δοχείο Δ_1 όγκου 2 L στους θ°C και διασπάται κατά 20% προς NO_2.
α) Να υπολογιστεί η K_c της ισορροπίας:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

β) Ποιος πρέπει να είναι ο όγκος ενός άλλου δοχείου Δ_2, στο οποίο αν εισαχθούν 46 g N_2O_4 θα διασπαστούν κατά 80% προς NO_2;
Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η ίδια.

9.28. Σε ποσότητα νερού προσθέτουμε $Li_2CO_3(s)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$Li_2CO_3(s) \rightleftharpoons 2Li^+(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,01 mol $Li_2CO_3(s)$ καθώς και οι συγκεντρώσεις, $[Li^+]$ = 0,2 M και $[CO_3^{2-}]$ = 0,1 M. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K_c) στη θερμοκρασία του πειράματος.

9.29. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται αέριο μίγμα που αποτελείται από 25,6 g SO_2 και 0,6 mol NO_2. Το μίγμα θερμαίνεται σε θερμοκρασία Τ και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$NO_2(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$$

Διαπιστώθηκε ότι μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας έχει αντιδράσει το 50% της ποσότητας του NO_2. Να υπολογιστούν:
α) Ο αριθμός mol καθενός από τα τέσσερα αέρια που περιέχονται στο δοχείο στην ισορροπία.
β) Η τιμή της σταθεράς K_c στη θερμοκρασία Τ.
γ) Η απόδοση της αντίδρασης.

9.30. Σε δοχείο σταθερού όγκου V = 2 L εισάγονται 1 mol A(s) και 0,6 mol B(g), σε θερμοκρασία 127°C και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$A(s) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$$

Αν το αέριο μίγμα ισορροπίας ασκεί πίεση ίση με 16,4 atm στους 127° C.
Να υπολογιστούν:
α) Η απόδοση της αντίδρασης.
β) Η τιμή της σταθεράς K_c στους 127°C.
γ) Η % v/v περιεκτικότητα του αερίου μίγματος ισορροπίας.
R = 0,082 L·atm/(mol·K).

9.31. Σε δοχείο όγκου 2 L περιέχεται ισομοριακό μίγμα N_2 και H_2 συνολικής μάζας 60 g. Θερμαίνουμε το μίγμα στους 527°C, παρουσία καταλύτη και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Στο μίγμα της ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,8 mol NH_3.
α) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά (K_c) της ισορροπίας.
γ) Να σχεδιάστε σε κοινό διάγραμμα τη γραφική παράσταση της $[N_2]$, της $[H_2]$ και της $[NH_3]$ σε συνάρτηση με το χρόνο, από t = 0 μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας.

9.32. Σε δοχείο όγκου V = 10 L εισάγουμε 1 mol CH_3OH στους 500 K και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία,

$$CH_3OH(g) \rightleftharpoons CO(g) + 2H_2(g),$$

στην οποία προσδιορίζονται 1,5 mol H_2.
α) Πόσα mol CH_3OH υπάρχουν στην ισορροπία; Ποια η απόδοση της αντίδρασης;
β) Ποια η τιμή της K_c της ισορροπίας στους 500 K;
γ) Σε άλλο δοχείο όγκου 1 L εισάγουμε 1 mol CH_3OH και 6,75 mol CO, στους 500 K. Πόσα mol H_2 πρέπει να εισάγουμε ταυτόχρονα στο δοχείο, ώστε το σύστημα να είναι σε ισορροπία, δηλαδή να μην εξελιχθεί αντίδραση;

9.33. Σε δοχείο εισάγουμε 0,3 mol CO_2 και 0,3 mol H_2 και αποκαθίσταται η ισορροπία,

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

στην οποία βρέθηκαν 0,1 mol $H_2O(g)$.
α) Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς K_c.
β) Σε άλλο δοχείο εισάγουμε 0,6 mol CO και 0,6 mol $H_2O(g)$. Πόσα mol από κάθε συστατικό θα υπάρχουν όταν αποκατασταθεί η ισορροπία;
γ) Σε τρίτο δοχείο συνυπάρχουν 0,1 mol $CO_2(g)$, 0,1 mol $H_2(g)$, 0,2 mol CO(g) και 0,2 mol $H_2O(g)$. Να εξηγήσετε αν το σύστημα αυτό είναι ή όχι σε χημική ισορροπία.
Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία είναι η ίδια.

9.34. Σε δοχείο σταθερού όγκου (V) εισάγονται x mol αερίου σώματος Α και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + \mathbf{\Gamma(s)}$$

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 0,5. Σε άλλο δοχείο ίσου όγκου εισάγονται y mol του σώματος Α και στην ίδια θερμοκρασία αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία. Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 0,6. Να υπολογίσετε το λόγο x/y.

9.35. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 0,9 mol Cl_2 και 0,5 mol I_2. Τα δύο σώματα αντιδρούν σε κατάλληλη θερμοκρασία και προκύπτει ένωση του τύπου ICl_x, σύμφωνα με την ισορροπία: $xCl_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2ICl_x(g)$. Στην κατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο βρέθηκαν 0,6 mol $Cl_2(g)$ και 0,2 mol $I_2(g)$. Να προσδιοριστούν:
α) Η ποσότητα του σώματος ICl_x στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας καθώς και η τιμή του x.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.
γ) Η τιμή της σταθεράς K_c της χημικής ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

9.36. Σε δοχείο όγκου 20 L εισάγονται α mol CO_2 και β mol CO, οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία (1) που ακολουθεί, σε θερμοκρασία T:

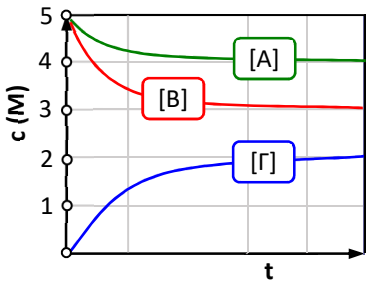
$$CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightleftharpoons 2CO(g) \quad (1)$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας συνυπάρχουν 1 mol $CO_2(g)$, 0,5 mol C(s) και 2 mol CO(g). Να υπολογιστούν:
α) Οι αρχικές ποσότητες α mol και β mol.
β) Η σταθερά K_c της ισορροπίας (1) στη θερμοκρασία T.

9.37. Σε δοχείο 2 L και υπό σταθερή θερμοκρασία έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$\alpha A(g) + \beta B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g),$$

όπου α, β και γ οι συντελεστές των αντίστοιχων σωμάτων (μικρότεροι δυνατοί ακέραιοι). Οι συγκεντρώσεις των 3 αερίων σε σχέση με το χρόνο, από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, απεικονίζεται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Να προσδιορίσετε τους συντελεστές α, β και γ για τις ενώσεις Α, Β και Γ της παραπάνω ισορροπίας.
β) Ποιες ενώσεις είχαν εισαχθεί αρχικά στο δοχείο και πόσα mol από την κάθε μία;
γ) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε, καθώς και την τιμή της σταθεράς K_c.

9.38. Σε δοχείο σταθερού όγκου βρίσκονται σε χημική ισορροπία 0,5 mol H_2, 0,5 mol I_2 και 2 mol HI, στους θ_1°C, σύμφωνα με την εξίσωση:

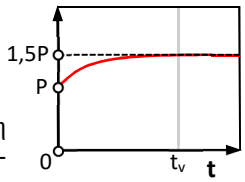
$$2HI(g) \rightleftharpoons I_2(g) + H_2(g)$$

Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στους θ_2°C, οπότε στην κατάσταση της ισορροπίας προσδιορίζονται 2,25 mol HI.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c για την ισορροπία στους θ_1°C.
β) Να εξηγήσετε προς ποια κατεύθυνση μετατοπίστηκε η ισορροπία με την αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Να εξετάσετε αν η αντίδραση σχηματισμού του HI από τα συστατικά του στοιχεία είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

9.39. Σε δοχείο όγκου 5 L εισάγοντα 50 g $CaCO_3$, τα οποία θερμαίνονται στους 727°C και αρχίζουν να διασπώνται προς CaO και CO_2. Μετά την αποκατάσταση της ετερογενούς ισορροπίας: $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$, η πίεση στο δοχείο σταθεροποιήθηκε στις 3,28 atm.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας καθώς και το ποσοστό διάσπασης του $CaCO_3$.
β) Να αποδείξτε ότι αν εισαχθούν 50 g $CaCO_3(s)$ σε δοχείο όγκου 20 L και θερμανθούν στους 727°C, δεν είναι δυνατό να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
Δίνεται η σταθερά R = 0,082 (L·atm)/(mol·K).

9.40. Αέριο μίγμα έχει όγκο 89,6 L σε STP και αποτελείται από N_2 και H_2 σε αναλογία mol 1:3, αντίστοιχα. Το μίγμα εισάγεται σε δοχείο 3 L στους θ°C. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, ΔH < 0, η περιεκτικότητα του μίγματος σε NH_3 βρέθηκε ίση με 60% v/v.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας, καθώς και την απόδοση της αντίδρασης στους θ°C.
β) Να εξετάσετε πώς θα μεταβληθεί η σταθερά K_c της ισορροπίας με την αύξηση της θερμοκρασίας (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή).

9.41. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγεται ποσότητα ένωσης A(g), η οποία διασπάται υπό σταθερή θερμοκρασία σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$. Η αρχική συγκέντρωση της ένωσης A(g) είναι ίση με c_0 και η αρχική πίεση είναι ίση με P. Η μεταβολή της πίεσης στο δοχείο από την έναρξη της αντίδρασης (t = 0) μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας της ($t = t_v$) εμφανίζονται στο διπλανό γράφημα.



α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.
β) Να αποδείξετε ότι για τη σταθερά K_c της ισορροπίας ισχύει: $K_c = 2c_0$.

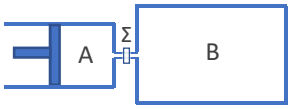
9.42. Δίνεται η αντίδραση:
$CS_2(g) + 3Cl_2(g) \rightleftharpoons S_2Cl_2(g) + CCl_4(g)$, ΔH = −238 kJ
λ mol $CS_2(g)$ και μ mol $Cl_2(g)$ εισάγονται σε δοχείο όγκου V = 1,2 L σε θερμοκρασία T. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στο δοχείο προσδιορίστηκαν 4 mol $CS_2(g)$, 0,6 mol $Cl_2(g)$, 0,6 mol $S_2Cl_2(g)$ και 0,6 mol $CCl_4(g)$.
α) Να υπολογίσετε τις τιμές των λ και μ.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία T καθώς και την απόδοση της αντίδρασης.
γ) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας και η τιμή της K_c αν στο δοχείο της ισορροπίας πραγματοποιηθεί μία από τις παρακάτω μεταβολές:
i. Αύξηση της θερμοκρασίας, χωρίς μεταβολή στους άλλους συντελεστές της ισορροπίας.
ii. Προσθήκη επιπλέον ποσότητας $Cl_2(g)$, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας.

9.43. Σε δοχείο όγκου V_1 περιέχονται σε ισορροπία 0,1 mol ένωσης A, 0,2 mol ένωσης B, 0,2 mol ένωσης Γ και 0,8 mol ένωσης Δ σε ολική πίεση P, σύμφωνα με την εξίσωση:
$A(g) + xB(g) \rightleftharpoons 2Γ(g) + Δ(g)$
Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου και η πίεση σταθεροποιείται τελικά σε P/2.
α) Να προσδιορίστε την τιμή του συντελεστή x.
β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c.
γ) Σε άλλο δοχείο όγκου V_2 εισάγουμε 0,3 mol A, 0,6 mol B, 0,6 mol Γ και 0,3 mol Δ στην ίδια με την παραπάνω θερμοκρασία. Να εξηγήσετε γιατί το σύστημα αυτό δεν είναι σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

9.44. Σε κλειστό δοχείο βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας 1 mol CO_2, 1 mol H_2, 2 mol CO και 2 mol υδρατμών στους θ°C, σύμφωνα με την εξίσωση:
$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στους θ°C.
β) Υπό σταθερή θερμοκρασία, προσθέτουμε επιπλέον στο δοχείο της ισορροπίας 3 mol CO_2 και 3 mol H_2. Να υπολογίσετε τη σύσταση του μίγματος στη νέα ισορροπία.

9.45. Σε δοχείο όγκου V_1 εισάγεται ποσότητα $N_2O_4(g)$ που διασπάται σύμφωνα με την εξίσωση:
$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
Στη χημική ισορροπία έχει διασπαστεί το 50% της αρχικής ποσότητας του $N_2O_4(g)$. Μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και στη νέα ισορροπία έχει διασπαστεί το 60% της αρχικής ποσότητας του $N_2O_4(g)$.
α) Να εξηγήσετε αν ο όγκος του δοχείου αυξήθηκε ή μειώθηκε.
β) Να υπολογίσετε το λόγο (V_2/V_1), όπου V_2 ο όγκος του δοχείου στη νέα χημική ισορροπία.

9.46. Στη διάταξη του σχήματος η στρόφιγγα (Σ) είναι αρχικά κλειστή και το δοχείο B κενό. Το δοχείο A έχει όγκο V_A = 1 L και σε αυτό συνυπάρχουν σε κατάσταση χημικής ισορροπίας 4 mol A(g), 4 mol B(g) και 8 mol Γ(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$.



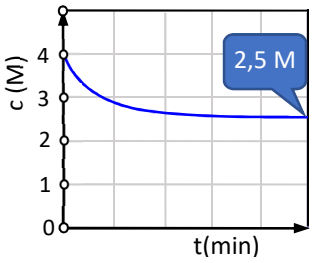
Ανοίγουμε τη στρόφιγγα (Σ) και συμπιέζοντας το έμβολο μεταφέρουμε όλο το αέριο μίγμα της χημικής ισορροπίας από το δοχείο A στο δοχείο B. Αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην οποία προσδιορίζονται 6 mol Γ(g). Να προσδιοριστεί ο όγκος του δοχείου B. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.

9.47. Σε κλειστό δοχείο εισάγονται 0,3 mol $H_2(g)$ και 1,4 mol HI(g), οπότε σε θερμοκρασία θ°C αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ στην οποία η ποσότητα του $I_2(g)$ βρέθηκε ίση με 0,2 mol.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας K_c στους θ°C.
β) Στο δοχείο της παραπάνω ισορροπίας προσθέτουμε επιπλέον λ mol $I_2(g)$ και αποκαθίσταται νέα ισορροπία, στην ίδια θερμοκρασία, στην οποία προσδιορίστηκαν 0,4 mol $H_2(g)$. Να υπολογιστεί η τιμή του λ.

9.48. Δίνεται η χημική ισορροπία:
$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
α) Σε δοχείο όγκου 10 L βρίσκεται σε ισορροπία μίγμα που αποτελείται από 10 mol NO(g), 10 mol $O_2(g)$ και 20 mol $NO_2(g)$. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (K_c) της αντίδρασης.
β) Ο όγκος του δοχείου μεταβάλλεται υπό σταθερή θερμοκρασία και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η ποσότητα του NO_2 έχει αυξηθεί κατά 25%. Να υπολογίσετε τη μεταβολή του όγκου σε L. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

9.49. Σε δοχείο σταθερού όγκου σε θερμοκρασία θ°C εισάγονται ισομοριακές ποσότητες από τα αέρια A(g) και B(g) και αποκαθίσταται η ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$.
Παρατηρούμε ότι στην κατάσταση της ισορροπίας έχει παραμείνει το 50% της αρχικής ποσότητας του A.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους θ°C;
β) Αν αναμιγνύαμε αρχικά τα σώματα A και B με αναλογία mol 4:1, αντίστοιχα, ποια θα ήταν η απόδοση της αντίδρασης στην ίδια θερμοκρασία;
γ) Με ποια αναλογία mol πρέπει να αναμίξουμε τα A και B, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να είναι 75%;

9.50. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται 8 mol $C_2H_4(g)$ και 5 mol $Br_2(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία (σε θερμοκρασία T): $C_2H_4(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons C_2H_4Br_2(g)$.
Το διάγραμμα της μεταβολής της $[C_2H_4(g)]$ με το χρόνο δίνεται στο διπλανό σχήμα.



α) Να υπολογίσετε τη $[Br_2]$ και τη $[C_2H_4Br_2]$ στην ισορροπία.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά (K_c) της ισορροπίας στη θερμοκρασία (T).
γ) Πόσα mol $C_2H_4Br_2(g)$ πρέπει να αφαιρεθούν από την παραπάνω ισορροπία ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 1 mol $Br_2(g)$; Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή.
δ) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στο δοχείο της αρχικής χημικής ισορροπίας και στη νέα χημική ισορροπία παρατηρείται μεγαλύτερος συνολικός αριθμός mol σε σχέση με την αρχική χημική ισορροπία. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προσθήκης είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

9.51. 0,1 mol SO_2, 0,1 mol Cl_2 και 0,64 mol SO_2Cl_2 συνυπάρχουν σε ισορροπία, σύμφωνα με την εξίσωση:
$SO_2(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons SO_2Cl_2(g)$, $K_c = 64$ (στους θ°C)
α) Ποιος ο όγκος του δοχείου;
β) Πόσα mol SO_2Cl_2 πρέπει να προσθέσουμε στην παραπάνω ισορροπία, υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 0,2 mol SO_2;
γ) Μεταβάλλουμε τον όγκο της αρχικής ισορροπίας υπό σταθερή θερμοκρασία και ταυτόχρονα εισάγουμε 0,1 mol $SO_2(g)$. Παρατηρούμε ότι η ποσότητα του $SO_2Cl_2(g)$ παραμένει σταθερή με την πάροδο του χρόνου και ίση με 0,64 mol. Ποιος ο όγκος του δοχείου στην περίπτωση αυτή;

9.52. Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται 0,8 mol $SO_2(g)$ και 1,2 mol $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:
$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$,
με απόδοση 50%. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol O_2 πρέπει να προστεθούν στο δοχείο, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας και του όγκου, ώστε η απόδοση της αντίδρασης να γίνει 75%.

9.53. Σε δοχείο όγκου V_1 = 10 L εισάγονται 0,5 mol H_2 και 0,5 mol I_2, θερμαίνονται σε θερμοκρασία T, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, για την οποία ισχύει K_c = 9 (στη θερμοκρασία T).
α) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων στην ισορροπία καθώς και την απόδοση της αντίδρασης.
β) Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου (V_2 = 20 L). Να υπολογίσετε τις τελικές συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων της ισορροπίας.
γ) Διατηρώντας τη θερμοκρασία και τον όγκο του δοχείου σε V_2 = 20 L, αφαιρούμε από το δοχείο x mol HI(g). Όταν αποκαταστάθηκε νέα χημική ισορροπία στο δοχείο προσδιορίστηκαν 0,3 mol HI(g). Να υπολογίσετε την τιμή του x.

9.54. Σε δοχείο 10 L εισάγονται 6 mol SO_3 και 3 mol NO σε θερμοκρασία T, οπότε με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία που ακολουθεί σε θερμοκρασία T.
$SO_3(g) + NO(g) \rightleftharpoons SO_2(g) + NO_2(g)$
Στην κατάσταση της ισορροπίας βρέθηκε ότι $[NO_2]$ = 0,2 M.
α) Να υπολογίσετε: i. την απόδοση της αντίδρασης (με τη μορφή κλάσματος) και ii. την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία T.
β) Πόσα mol NO πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στο μίγμα της ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία T, ώστε στη νέα ισορροπία να ισχύει: $[NO_2]$ = 0,3 M;
γ) Στην αρχική χημική ισορροπία, υποδιπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία (T). Ποιες θα είναι οι νέες συγκεντρώσεις των 4 συστατικών της ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

9.55. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 1,5 mol H_2 και 3 mol I_2 και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:
$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$,
στην οποία προσδιορίζονται 2 mol HI(g).
α) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.
β) Στο μίγμα της ισορροπίας προστίθενται 1,5 mol $H_2(g)$ επιπλέον και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Ποια η νέα απόδοση της αντίδρασης;
γ) Να εξηγήσετε πως γίνεται με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας $H_2(g)$ η ισορροπία να κατευθύνεται προς τα δεξιά, αλλά η απόδοση της αντίδρασης να μειώνεται.

9.56. Σε δοχείο με έμβολο συνυπάρχουν σε κατάσταση ισορροπίας, σε θερμοκρασία T_1, 4 mol $N_2O_4(g)$ και 4 mol $NO_2(g)$, σύμφωνα με την εξίσωση: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Η πίεση στο δοχείο είναι P_1. Τριπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία και σταδιακά αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία η πίεση είναι ίση με P_2.
α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες σε mol των δύο αερίων στη νέα χημική ισορροπία.
β) Να υπολογιστούν ο λόγος των ολικών πιέσεων P_1/P_2.
γ) Το δοχείο της νέας χημικής ισορροπίας (πίεση P_2) ψύχεται σε θερμοκρασία $T_2 < T_1$, υπό σταθερό όγκο, και το σύστημα καταλήγει σε τελική ισορροπία, στην οποία η ποσότητα του N_2O_4 είναι ίση με 5 mol. Να εκτιμήσετε αν η αντίδραση διάσπασης του N_2O_4 σε NO_2 είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
δ) Να υπολογίσετε το λόγο των σταθερών ισορροπίας στη θερμοκρασία T_1 και στη θερμοκρασία T_2.

9.57. Σε δοχείο (Δ1) όγκου 2 L εισάγουμε αρχικά 1 mol N_2 και 2,5 mol H_2 στους θ°C και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με 60%.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c στους θ°C;
β) Σε δοχείο (Δ2) όγκου 1 L στους θ°C, εισάγουμε α mol N_2 και β mol H_2. Τη χρονική στιγμή t_1 στο δοχείο βρέθηκαν 2 mol N_2, 5 mol H_2 και 6 mol NH_3. Σε κάποια επόμενη χρονική στιγμή t_2 στο δοχείο βρέθηκαν 1 mol N_2, 2 mol H_2 και 8 mol NH_3. Να υπολογίσετε τις αρχικές ποσότητες α και β mol.
γ) Να αποδείξετε ότι τη χρονική στιγμή t_1 δεν έχουμε χημική ισορροπία. Να εξηγήσετε αν τη χρονική στιγμή t_1, η ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 ($υ_1$) είναι μεγαλύτερη μικρότερη ή ίση με την ταχύτητα διάσπασης της NH_3 ($υ_2$);
δ) Να αποδείξετε ότι τη χρονική στιγμή t_2 έχει αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
ε) Στην κατάσταση ισορροπίας στο δοχείο Δ2 αυξάνουμε τη θερμοκρασία και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία προσδιορίστηκαν 1,2 mol N_2. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση σύνθεσης της NH_3 ως εξώθερμη ή ενδόθερμη.

9.58. Σε κατάλληλο διαλύτη διαλύονται 18 g CH_3COOH και 13,8 g C_2H_5OH και αποκαθίσταται η ομογενής ισορροπία:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O,\ K_c = 4$$

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.
β) Πόσα g CH_3COOH πρέπει να προστεθούν επιπλέον στην φιάλη της παραπάνω ισορροπίας, ώστε να σχηματιστούν συνολικά 0,25 mol εστέρα;
γ) 0,2 mol CH_3COOH και x mol CH_3CH_2OH φέρονται προς αντίδραση σε άλλη φιάλη και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία στην οποία σχηματίζεται εστέρας με απόδοση 80%. Ποια η τιμή του x;

9.59. Σε διάλυμα όγκου 1 L έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, στους 25°C: $Ag^+(aq) + Fe^{2+}(aq) \rightleftharpoons \mathbf{Ag(s)} + Fe^{3+}(aq)$, στην οποία ισχύει: $[Ag^+] = 0,2$ M, $[Fe^{2+}] = 0,5$ M και $[Fe^{3+}] = 0,3$ M.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας.
β) Πόσα mol ιόντων Fe^{3+} πρέπει να προστεθούν στο παραπάνω διάλυμα, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος και υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε η ποσότητα του Ag(s) να μειωθεί κατά 0,1 mol;

ΠΗΛΙΚΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

9.60. Το πηλίκο αντίδρασης (Q_c):
Α) συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και των προϊόντων μιας αντίδρασης στην κατάσταση της ισορροπίας
Β) ισούται με την σταθερά K_c της ισορροπίας ακόμη και αν το σύστημα δεν είναι σε κατάσταση της ισορροπίας
Γ) δεν μπορεί ποτέ να είναι ίσο με τη σταθερά K_c της ισορροπίας
Δ) μπορεί να είναι ίσο, μεγαλύτερο ή και μικρότερο από τη σταθερά K_c της ισορροπίας

9.61. Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση ισχύει $Q_c > K_c$:
Α) θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα δεξιά
Β) θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) δεν εκδηλώνεται αντίδραση καθώς το σύστημα είναι ήδη σε κατάσταση χημικής ισορροπίας
Δ) δεν μπορούμε να προβλέψουμε τι θα συμβεί, καθώς εξαρτάται από την εξίσωση της αντίδρασης

9.62. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Στο δοχείο εισάγουμε επιπλέον x mol $O_2(g)$ και y mol $SO_3(g)$ χωρίς μεταβολή στον όγκο και στη θερμοκρασία. Με την εισαγωγή αυτή η χημική ισορροπία:
Α) θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά
Β) θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά
Γ) δεν θα μετατοπιστεί
Δ) δεν μπορούμε να προβλέψουμε αν θα μετατοπιστεί και προς ποια κατεύθυνση

9.63. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $A(s) + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$. Στο δοχείο προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα B(g) χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά

9.64. Σε δοχείο σταθερού όγκου στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, $ΔH < 0$, αυξάνουμε τη θερμοκρασία. Με τη μεταβολή αυτή:
Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν εκδηλώνεται αντίδραση
Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά
Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c και δεν μεταβάλλεται η θέση της ισορροπίας
Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c παραμένει ίσο με τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση

9.65. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας συνυπάρχουν σε χημική ισορροπία 1 mol C(s), 1 mol $CO_2(g)$ και 2 mol CO(g), σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{C(s)} + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$.
α) Στο δοχείο της ισορροπίας προσθέτουμε x mol $CO_2(g)$ και x mol CO(g). Τι από τα παρακάτω θα ισχύει:
Α) $Q_c > K_c$ και επομένως η ισορροπία θα πάει αριστερά
Β) $Q_c = K_c$ και επομένως η ισορροπία δεν θα μετατοπιστεί
Γ) $Q_c < K_c$ και επομένως η ισορροπία θα πάει προς τα δεξιά
Δ) Δεν μπορούμε να συγκρίνουμε το πηλίκο αντίδρασης με τη σταθερά K_c και επομένως δεν μπορούμε να προβλέψουμε προς ποια κατεύθυνση θα μετατοπιστεί η ισορροπία
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

9.66. Σε δοχείο σταθερού όγκου περιέχονται α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Στο δοχείο εισάγονται επιπλέον α mol PCl_5, β mol PCl_3 και γ mol Cl_2 υπό σταθερή θερμοκρασία και υπό σταθερό όγκο. Μετά την εισαγωγή αυτή, να εξηγήσετε γιατί το μίγμα που προκύπτει δεν βρίσκεται πια σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Να προσδιορίσετε την κατεύθυνση προς την οποία θα εκδηλωθεί αντίδραση.

9.67. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$2A(aq) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons Γ(aq) + 2Δ(aq),\ ΔH < 0$$

α) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του B(s) (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος, χωρίς άλλη μεταβολή.
β) Στο σύστημα της αρχικής ισορροπίας προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα νερού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί η θέση της χημικής ισορροπίας (προς τα δεξιά, προς τα αριστερά, καμία μεταβολή).

9.68. Η σταθερά K_c της ισορροπίας,

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g),$$

έχει τιμή K_c = 10 στους θ°C. Σε δοχείο όγκου 5 L εισάγουμε ταυτόχρονα 32 g SO_3, 0,4 mol SO_2 και 0,1 mol O_2 και το σύστημα θερμαίνεται στους θ°C.
α) Να καθορίσετε προς ποια κατεύθυνση θα εξελιχθεί αντίδραση.
β) Ποιος θα έπρεπε να ήταν ο όγκος του δοχείου, ώστε να μην είχε εκδηλωθεί αντίδραση στο σύστημα των τριών αερίων, που είχαμε εισάγει αρχικά;

9.69. Σε δοχείο σταθερού όγκου και σε σταθερή θερμοκρασία θ°C έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),$$

στην οποία συνυπάρχουν 1 mol H_2, 4 mol I_2 και 14 mol HI.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας;
β) Στο δοχείο της ισορροπίας προσθέτουμε ταυτόχρονα 3 mol H_2 και 5 mol HI, χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία.
i. Προς ποια κατεύθυνση θα εκδηλωθεί αντίδραση;
ii. Ποιες ποσότητες από τα τρία αέρια θα συνυπάρχουν στη νέα χημική ισορροπία που θα αποκατασταθεί;΄

9.70. Δίνεται η ισορροπία: $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$.
α) Σε κλειστό δοχείο που βρίσκεται στους θ°C συνυπάρχουν σε ισορροπία 1 mol N_2, 1 mol O_2 και 2 mol NO. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς K_c στη θερμοκρασία του πειράματος.
β) Σε ένα άλλο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία θ°C εισάγονται 4 mol NO. Ποιες ποσότητες από τα τρία αέρια θα συνυπάρχουν όταν αποκατασταθεί ισορροπία;
γ) Σε ένα τρίτο δοχείο συνυπάρχουν 2 mol N_2, 2 mol O_2 και 2 mol NO. i. Να δείξετε ότι το σύστημα αυτό δεν βρίσκεται σε ισορροπία στους θ°C. ii. Να υπολογίστε τη σύσταση του μίγματος ισορροπίας σε mol στους θ°C.

9.71. Σε δοχείο όγκου V_1 περιέχονται σε ισορροπία 0,1 mol ένωσης A, 0,2 mol ένωσης B, 0,2 mol ένωσης Γ και 0,8 mol ένωσης Δ σε ολική πίεση P, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$A(g) + xB(g) \rightleftharpoons 2Γ(g) + Δ(g)$$

Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία διπλασιάζουμε τον όγκο του δοχείου, οπότε η πίεση σταθεροποιείται τελικά στην τιμή (P/2).
α) Να προσδιορίσετε την τιμή του συντελεστή x στην παραπάνω εξίσωση.
β) Να υπολογίστε της σταθεράς K_c της ισορροπίας.
γ) Σε ένα άλλο δοχείο όγκου V_2 εισάγουμε 0,3 mol A, 0,6 mol B, 0,6 mol Γ και 0,3 mol Δ στην ίδια με την παραπάνω θερμοκρασία.
i. Να εξηγήσετε γιατί το σύστημα αρχικά δεν βρίσκεται σε ισορροπία.
ii. Να υπολογίσετε τις ποσότητες και των τεσσάρων σωμάτων, όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία.

ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

9.72. Σε κενό δοχείο όγκου 10 L εισάγονται 0,6 mol SO_2 και 0,6 mol O_2 και πραγματοποιείται η αντίδραση, υπό σταθερή θερμοκρασία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$. Η ισορροπία αποκαθίσταται μετά από t = 2 min από την έναρξη της αντίδρασης και τότε ισχύει: $[SO_3]$ = 0,04 M.
α) Να υπολογίσετε: i. Τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς και τη μέση ταχύτητα σχηματισμού του $SO_3(g)$ από την έναρξη της αντίδρασης (t = 0) μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας. ii. Την απόδοση της αντίδρασης.
β) Η αρχική ποσότητα $SO_2(g)$ (0,6 mol) προέκυψε από αντίδραση στερεού S με πυκνό και θερμό υδατικό διάλυμα H_2SO_4, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$$

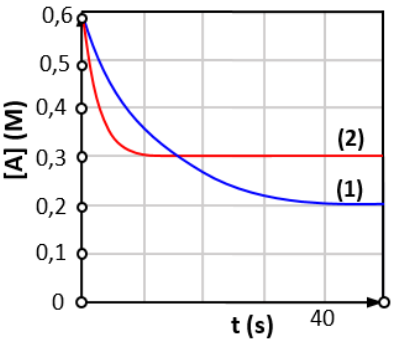
Να υπολογίσετε την απαιτούμενη μάζα του θείου για την παραγωγή των 0,6 mol $SO_2(g)$.

9.73. 0,75 mol Cu αντιδρούν πλήρως με διάλυμα HNO_3, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

α) Να υπολογίσετε τον όγκο του παραγομένου NO(g) σε STP.
β) Όλη η ποσότητα του παραγόμενου NO(g) από την παραπάνω αντίδραση εισάγεται σε δοχείο όγκου V = 10 L, οπότε μετά από χρόνο t = 100 s αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$, ΔH < 0, στην οποία προσδιορίστηκαν 0,1 mol NO(g). Να υπολογιστούν:
i. Η σταθερά ισορροπίας K_c και η απόδοση της αντίδρασης.
ii. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της (t = 0) μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας (t = 100 s).
γ) Πως θα επηρεαστεί η $[N_2(g)]$ στην ισορροπία, αν:
i. Αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.
ii. Αν μειωθεί η θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο.
δ) Στην κατάσταση της αρχικής χημικής ισορροπίας προσθέτουμε λ mol $O_2(g)$ επιπλέον, υπό σταθερό όγκο και υπό σταθερή θερμοκρασία και στη νέα ισορροπία προσδιορίστηκαν 0,1 mol $N_2(g)$. Να υπολογίσετε την τιμή του λ.

9.74. Σε δοχείο 2 L εισάγονται ισομοριακές ποσότητες από τις ενώσεις A(g) και B(s) και τη χρονική στιγμή t = 40 s αποκαθίσταται η ισορροπία: 2A(g) + **B(s)** ⇌ 2Γ(g). Η μεταβολή της [A(g)] από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας δίνεται από την καμπύλη (1) του διπλανού διαγράμματος.



α) Να υπολογίσετε: i. την τιμή της σταθεράς K_c, ii. την απόδοση της αντίδρασης και iii. τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης,

2A(g) + **B(s)** → 2Γ(g),

από την έναρξη μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας.

β) Σε άλλο δοχείο εισάγονται οι ίδιες με το προηγούμενο πείραμα αρχικές ποσότητες των A(g) και B(s), αλλάζοντας ένα μόνο παράγοντα και αποκαθίσταται η ίδια ισορροπία. Η καμπύλη αντίδρασης για το αντιδρών A στην περίπτωση αυτή δίνεται από την καμπύλη (2) του παραπάνω διαγράμματος. Ποιον από τους παρακάτω παράγοντες αλλάξαμε στο δεύτερο πείραμα σε σχέση με το πρώτο;

Α) Χρήση δοχείου μεγαλύτερου όγκου

Β) Χρήση καταλύτη

Γ) Αύξηση της θερμοκρασίας

Δ) Αύξηση της επιφάνειας επαφής του B(s)

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ) Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

9.75. Σε δοχείο σταθερού όγκου 0,1 L εισάγονται 0,4 mol $COCl_2$, οπότε πραγματοποιείται η διάσπαση του $COCl_2$, σύμφωνα με την εξίσωση: $COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$.

α) Αν στην ισορροπία εμφανίζεται ισομοριακό μίγμα των 3 αερίων, να προσδιοριστεί η απόδοση της διάσπασης καθώς και η τιμή της σταθεράς (K_c) της ισορροπίας.

β) Πόσα mol $COCl_2(g)$, πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στην παραπάνω χημική ισορροπία, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε στη νέα ισορροπία να υπάρχουν 0,3 mol CO;

γ) Η ποσότητα CO που σχηματίστηκε στην αρχική ισορροπία διοχετεύεται σε 100 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M, παρουσία H_2SO_4 και πραγματοποιείται η αντίδραση:

$5CO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$

Να εξετάσετε αν το διάλυμα $KMnO_4$ αποχρωματίζεται ή όχι.

δ) Η ποσότητα του CO_2 που παράγεται στην παραπάνω αντίδραση αναμειγνύεται με ισομοριακή ποσότητα C(s) σε δοχείο όγκου 82 L. Το σύστημα θερμαίνεται στους 1000 K και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$2CO(g) \rightleftharpoons$ **C(s)** $+ CO_2(g)$

Αν η πίεση στο δοχείο μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι 0,3 atm, να προσδιοριστεί η τιμή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας (K_c). R = 0,082 L·atm·(mol·K)$^{-1}$.

ΠΡΟΚΛΗΣΗ! Δύο ισορροπίες μαζί

9.76. Σε δοχείο όγκου 1 L εισάγονται 0,2 mol PCl_5 και 0,2 mol $COCl_2$. Με θέρμανση του μίγματος στους θ°C, αποκαθίστανται οι ισορροπίες (1) και (2) που ακολουθούν.

$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, $K_{c1} = 0,15$ (1)

$COCl_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + Cl_2(g)$ (2)

Αν μετά την αποκατάσταση και των δύο ισορροπιών η συγκέντρωση του Cl_2 είναι ίση με 0,15 M, να υπολογίσετε:

α) Το ποσοστό διάσπασης του $COCl_2$.

β) Τη σταθερά K_{c2} της ισορροπίας (2).

Χημεία και… τέρατα: *«Χημική ισορροπία; Μακριά από μας!»*

Η χημική ισορροπία είναι μία κατάσταση που ο καθένας θέλει να αποφύγει για όσο το δυνατό μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Οι χιλιάδες χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στους ζωντανούς οργανισμούς μετατοπίζονται συνέχεια προς την κατάσταση της χημικής ισορροπίας αλλά δεν μπορούν να την αποκτήσουν λόγω της συνεχούς εισόδου αντιδρώντων και της συνεχούς απομάκρυνσης των προϊόντων. Έτσι, αντί για την κατάσταση της ισορροπίας, οι ζώντες οργανισμοί προσπαθούν να διατηρήσουν μία μόνιμη κατάσταση (steady state) που αποκαλείται ομοιόσταση και που αντιστοιχεί σε σταθερό εσωτερικό περιβάλλον.

Αν δεν το καταφέρουν επέρχεται ισορροπία που σημαίνει… θάνατος!

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-5, να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση.

1. Δίνεται η ισορροπία: $CO_2(g) + \mathbf{C(s)} \rightleftharpoons 2CO(g)$. Η σωστή έκφραση για τη σταθερά ισορροπίας (K_c) είναι:
Α) $K_c = [CO] / [CO_2]$
Β) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]\cdot[C]$
Γ) $K_c = [CO_2]\cdot[C] / [CO]^2$
Δ) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]$ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016

2. Δίνονται οι ισορροπίες:

$$\frac{1}{2} N_2O_4(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K_{c1} = x$$

$$\frac{1}{2} N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons NO_2(g) \qquad K_{c2} = y$$

Για την ισορροπία, $N_2(g) + 2O_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$, η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της (K_c) δίνεται από την έκφραση:
Α) $K_c = y/x$ Β) $K_c = y^2/x^2$
Γ) $K_c = x^2/y^2$ Δ) $K_c = x/y^2$

3. Για τη χημική ισορροπία, $xA(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons Γ(g) + Δ(g)$, η σταθερά ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 4\ M^{-1}$ στους θ°C. Ποια η τιμή του x;
Α) 4 Β) 3 Γ) 2 Δ) 1
Π.Μ.Δ.Χ 2018

4. Δείγμα 60 g $CaCO_3(s)$ εισάγεται σε κενό δοχείο όγκου 1 L, θερμαίνεται σε θερμοκρασία T = 950 K και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$$

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η πίεση στο δοχείο είναι ίση με 0,04 atm. Αν στο ίδιο δοχείο είχαν εισαχθεί αρχικά 120 g $CaCO_3$, ποια θα ήταν η πίεση στο δοχείο, στην ίδια θερμοκρασία;
Α) 0,02 atm ≤ P < 0,04 atm Β) P = 0,04 atm
Γ) 0,04 atm < P < 0,08 atm Δ) P = 0,08 atm
Να υποθέσετε ότι τα στερεά σώματα καταλαμβάνουν αμελητέο όγκο σε σχέση με τον όγκο του δοχείου.

5. Σε δοχείο σταθερού όγκου στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, ΔH < 0, αυξάνουμε την πίεση με μείωση του όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία. Με τη μεταβολή αυτή:
Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μεγαλύτερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν εκδηλώνεται αντίδραση
Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά
Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c γίνεται μικρότερο από τη σταθερά K_c αλλά δεν μεταβάλλεται η θέση της ισορροπίας
Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c παραμένει ίσο με τη σταθερά K_c και δεν εκδηλώνεται αντίδραση

---

6. Σε δοχείο θερμοκρασίας θ°C έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, ΔH < 0. Τι θα συμβεί στην ποσότητα της NH_3 και στην K_c της ισορροπίας:
α) Όταν αυξηθεί η θερμοκρασία στο δοχείο.
β) Όταν αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

7. **Πρόκληση!** Δίνεται η ισορροπία: **PbO(s)** + CO(g) $\rightleftharpoons$ **Pb(ℓ)** + CO_2(g) (1)

α) Σε ένα δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 1 mol PbO(s) και 1 mol CO(g). Σε ένα δεύτερο δοχείο ίδιου όγκου εισάγονται 1 mol Pb(ℓ) και 1 mol CO_2(g).Τα δύο δοχεία θερμαίνονται σε κατάλληλη θερμοκρασία θ και αποκαθίσταται η ισορροπία (1).
Να συγκριθούν οι ποσότητες του CO(g) στα δύο δοχεία. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β) Ένα ισότοπο του $_8$O είναι το ^{18}O. Το ισότοπο ^{18}O μπορεί να συμβολιστεί ως *O. Στο εργαστήριο είναι εφικτό να γνωρίζουμε αν ένα μόριο φέρει το ισότοπο αυτό. Σε ένα από τα παραπάνω δοχεία, στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία (1) εισάγεται μικρή ποσότητα Pb*O(s).
Μετά την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος σε ποια/ποιες ουσίες του μίγματος της ισορροπίας θα ανιχνευτεί το ισότοπο *O; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

……

……

……

……

……

……

……

8. Η αμμωνία (NH_3) παρασκευάζεται σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Σε δοχείο όγκου 8 L, σε θερμοκρασία θ_1, εισάγονται 5 mol N_2 και 11 mol H_2. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας διαπιστώνεται ότι η ποσότητα της αμμωνίας είναι 2 mol.

α) Να υπολογίσετε την απόδοση (με μορφή κλασματικού αριθμού) της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας.

β) Να υπολογίσετε την σταθερά χημικής ισορροπίας K_c της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας στη θερμοκρασία θ_1.

γ) Αν η θερμοκρασία του μίγματος ισορροπίας γίνει θ_2, όπου $\theta_2 > \theta_1$, τότε τα συνολικά mol του μίγματος ισορροπίας γίνονται ίσα με 15. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση σχηματισμού της αμμωνίας ως ενδόθερμη ή εξώθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας.

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016

……

……

……

……

……

……

……

……

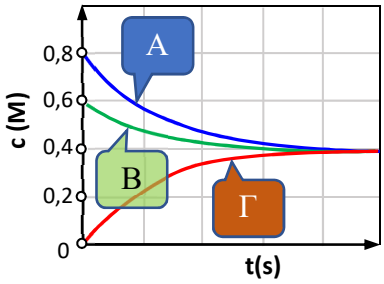
……

……

……

9. Σε δοχείο όγκου V = 10 L που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία T_1, εισάγονται ποσότητες από τα αέρια Α και Β που αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας το αέριο προϊόν Γ και το στερεό προϊόν Δ, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\alpha A(g) + B(g) \rightleftharpoons \gamma \Gamma(g) + \mathbf{\Delta(s)}$$



Στο διπλανό γράφημα εμφανίζονται οι μεταβολές των συγκεντρώσεων με την πάροδο του χρόνου και για τρία αέρια συστατικά της αντίδρασης.

α) Με βάση το παραπάνω γράφημα να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι αμφίδρομη και να προσδιορίσετε τους συντελεστές α και γ των σωμάτων Α και Γ, αντίστοιχα.

β) Να υπολογίσετε: i. την τιμή της σταθεράς ισορροπίας K_c στη θερμοκρασία του πειράματος και ii. την απόδοση (α) της αντίδρασης.

γ) Μειώνουμε τη θερμοκρασία της χημικής ισορροπίας σε $T_2 < T_1$, υπό σταθερό όγκο και στη νέα χημική ισορροπία η συγκέντρωση του Γ βρέθηκε ίση με 0,6 M.

i. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

ii. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c στη θερμοκρασία T_2.

δ) Στην κατάσταση της αρχικής χημικής ισορροπίας, όπου [Α] = [Β] = [Γ] = 0,4 M, μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία T_1 και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία προσδιορίζονται 3 mol Γ(g).

i. Πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του Δ(s) στη νέα ισορροπία (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ii. Να υπολογιστεί ο νέος όγκος του δοχείου.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

10. Σε δοχείο Δ_1 όγκου 0,5 L περιέχονται σε κατάσταση ισορροπίας 3 mol CO_2, 1 mol H_2, 2,25 mol CO και 3 mol υδρατμών θερμοκρασίας θ°C, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

$$CO_2(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2O(g)$$

Σε δοχείο Δ_2 όγκου 1 L εισάγονται 2 mol CO_2 και 2 mol H_2 και θερμαίνονται στους θ°C, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία.
Σε δοχείο Δ_3 όγκου 2 L εισάγεται αέριο μίγμα που περιέχει 0,1 mol CO_2, 0,1 mol H_2, 0,4 mol CO και 0,4 mol H_2O και θερμαίνεται στους θ°C, οπότε αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία.
Να υπολογίσετε:
α) Την τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους θ°C.
β) Την απόδοση της αντίδρασης στο δοχείο Δ_2.
γ) Τον αριθμό mol κάθε αερίου που περιέχεται στο δοχείο Δ_3 στην κατάσταση ισορροπίας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

11. Η σύγχρονη μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος στηρίζεται στην μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικό οξύ και περιλαμβάνει τρία στάδια. Το δεύτερο στάδιο της μεθόδου είναι η οξείδωση του NO προς NO_2 σύμφωνα με την αντίδραση:

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2,\ \Delta H = -113{,}6\ kJ$$

α) Να εξηγήσετε γιατί το μείγμα των αερίων αντιδρώντων ψύχεται πριν ξεκινήσει η αντίδραση.
β) Σε δοχείο όγκου 10 L βρίσκεται σε ισορροπία μείγμα 10 mol NO, 10 mol O_2 και 20 mol NO_2. Να υπολογιστεί η σταθερά ισορροπίας K_c της αντίδρασης.
γ) Ο όγκος του δοχείου μεταβάλλεται υπό σταθερή θερμοκρασία και μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας η ποσότητα του NO_2 έχει αυξηθεί κατά 25%. Να υπολογίσετε τη μεταβολή του όγκου σε L.
δ) Το τρίτο στάδιο της μεθόδου είναι το ακόλουθο:

$$3NO_2(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2HNO_3(\ell) + NO(g)$$

Να εξηγήσετε αν η αντίδραση παρασκευής του νιτρικού οξέος ευνοείται σε υψηλή ή χαμηλή πίεση. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

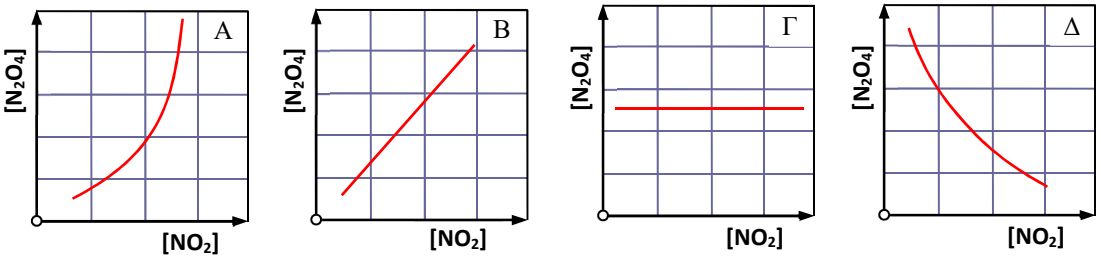
.....

.....

.....

.....

12. **ΠΡΟΚΛΗΣΗ!** Σε μία σειρά από δοχεία που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία εισάγονται διαφορετικές ποσότητες $N_2O_4(g)$ και αποκαθίσταται η ισορροπία: $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφει τη σχέση ανάμεσα στη $[N_2O_4]$ και τη $[NO_2]$ στα δοχεία αυτά; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

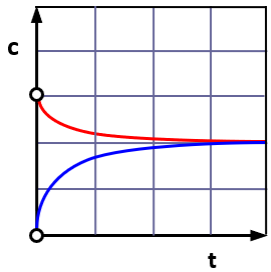


ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2)
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Σε κενό δοχείο εισάγεται ποσότητα ένωσης Α(g). Το δοχείο θερμαίνεται σε κατάλληλη θερμοκρασία, οπότε η Α(g) διασπάται προς το προϊόν Β(g). Το διπλανό διάγραμμα παριστάνει τις καμπύλες αντίδρασης των ενώσεων Α και Β σε συνάρτηση με το χρόνο. Η χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε είναι:



Α) $A \rightarrow B$ Β) $A \rightleftharpoons 2B$ Γ) $2A \rightleftharpoons B$ Δ) $B \rightleftharpoons 2A$

Α2. Να θεωρήσετε τις χημικές ισορροπίες που ακολουθούν με τις σταθερές ισορροπίας τους (K_c) στην ίδια θερμοκρασία.

$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$, $K_{c1} = x$ $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$, $K_{c2} = y$

Ποια η σχέση μεταξύ των τιμών x και y;

Α) $y = x$ Β) $y \cdot x^2 = 1$ Γ) $y^2 = x$ Δ) $x^2 = y$

Α3. Σε δοχείο που βρίσκεται υπό σταθερή θερμοκρασία εισάγονται ποσότητες CO(g) και $H_2(g)$ και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$$

Πριν από την αποκατάσταση της ισορροπίας, ο λόγος $\frac{[CH_3OH]}{[CO]\cdot[H_2]^2}$ είναι:

Α) μεγαλύτερος από τη σταθερά K_c Β) μικρότερος από τη σταθερά K_c

Γ) ίσος με τη σταθερά K_c Δ) εξαρτάται από τις αρχικές ποσότητες CO(g) και $H_2(g)$

Α4. Σε δοχείο σταθερού όγκου έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: **A(s)** + 2B(g) $\rightleftharpoons$ 2Γ(g). Στο δοχείο αφαιρούμε ποσότητα Β(g) χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας. Τι από τα παρακάτω ισχύει;

Α) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά

Β) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c αυξάνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά

Γ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά

Δ) Το πηλίκο αντίδρασης Q_c μειώνεται και εκδηλώνεται αντίδραση προς τα αριστερά

Α5. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g),\ \Delta H < 0$$

Η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Πως θα μεταβληθούν η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά (υ_2) στη νέα ισορροπία σε σχέση με την αρχική ισορροπία;

Α) Αυξάνονται και οι δύο Β) Μειώνονται και οι δύο

Γ) Η υ_1 αυξάνεται και η υ_2 μειώνεται Δ) Η υ_2 αυξάνεται και η υ_1 μειώνεται

Θέμα Β

Β1. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*

α) Αν σε ένα δοχείο στο οποίο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g) \rightleftharpoons \mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g),$$

αυξήσουμε τον όγκο του δοχείου, η συγκέντρωση του H_2 θα μειωθεί.

β) Η ισορροπία, $\mathbf{Fe_3O_4(s)} + 4H_2(g) \rightleftharpoons 3\mathbf{Fe(s)} + 4H_2O(g)$, είναι ετερογενής.

γ) Αν σε ένα κλειστό δοχείο σταθερού όγκου που έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, εισάγουμε μία ποσότητα ευγενούς αερίου υπό σταθερή θερμοκρασία, η χημική ισορροπία δε μεταβάλλεται ενώ η ολική πίεση των αερίων αυξάνεται.

δ) Αν σε μία αμφίδρομη αντίδραση, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη, τότε προς τα αριστερά θα είναι ενδόθερμη (στις ίδιες συνθήκες).

Β2. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$. Αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία.

α) Πως θα μεταβληθούν οι ποσότητες των δύο στερεών της ισορροπίας, ξεχωριστά, με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή); Δεν απαιτείται αιτιολόγηση της απάντησης.

β) Πως θα μεταβληθεί η συγκέντρωση του $CO_2(g)$ με την παραπάνω μεταβολή (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) και την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β3. Σε δοχείο εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Παρατηρήθηκε ότι μέχρι την κατάσταση ισορροπίας έχει αντιδράσει το 80% της ποσότητας του $SO_2(g)$ και το 20% της ποσότητας του $O_2(g)$. **α)** Ποια θα είναι η απόδοση της αντίδρασης;

Α) $\alpha = 0,8$ Β) $\alpha = 0,2$ Γ) $\alpha = 0,5$ Δ) $\alpha < 0,2$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β4. Σε δοχείο σταθερού όγκου περιέχονται x mol SO_3, y mol SO_2 και ω mol O_2 σε κατάσταση χημικής ισορροπίας, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Στο δοχείο εισάγονται επιπλέον x mol SO_3, x mol SO_2 και ω mol O_2 υπό σταθερή θερμοκρασία και υπό σταθερό όγκο. Μετά την εισαγωγή αυτή, να εξηγήστε γιατί το μίγμα δεν βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας. Να προσδιορίσετε την κατεύθυνση προς την οποία θα εκδηλωθεί αντίδραση.

Θέμα Γ

Γ1. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε περιβάλλον σταθερής θερμοκρασίας (T) εισάγεται ποσότητα αέριας ουσίας A(g) καθώς και περίσσεια στερεού B(s) και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η χημική ισορροπία:

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons 2\Gamma(g) + \Delta(g)$$

Αν από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας σημειώνεται αύξηση της πίεσης στο δοχείο κατά 20%, να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

Γ2. Σε κλειστό δοχείο όγκου V = 5 L εισάγεται ισομοριακό μίγμα NO και O_2 συνολικής μάζας 124 g και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$, ΔH = −28 Kcal. Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας εκλύονται συνολικά 21 Kcal.

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης καθώς και οι ποσότητες όλων των σωμάτων στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας.

β) Να υπολογιστεί η σταθερά K_c της ισορροπίας.

Γ3. Για την αντίδραση: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ στους 450°C η σταθερά χημικής ισορροπίας έχει τιμή $K_c = 49$.

α) Σε κάποιο δοχείο όγκου V_1 εισάγουμε 0,1 mol H_2, 0,1 mol I_2 και 0,7 mol HI στους 450°C. Να δείξετε ότι δεν θα πραγματοποιηθεί καμία αντίδραση.

β) Σε κάποιο άλλο δοχείο όγκου V_2 περιέχονται 0,2 mol H_2, 0,2 mol I_2 και 0,5 mol HI στους 450°C.

i. Να δείξετε ότι το σύστημα δε βρίσκεται σε κατάσταση χημικής ισορροπίας.

ii. Εάν το σύστημα αφεθεί να ισορροπήσει, πόσα mol HI θα υπάρχουν στην ισορροπία;

Θέμα Δ

Δ1. 18 g CH_3COOH και 13,8 g CH_3CH_2OH φέρονται προς αντίδραση, σύμφωνα με την εξίσωση: $CH_3COOH(\ell) + CH_3CH_2OH(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3(\ell) + H_2O(\ell)$, $K_c = 4$

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης.

β) Πόσα g CH_3COOH πρέπει να προστεθούν επιπλέον στο δοχείο της παραπάνω ισορροπίας, ώστε να σχηματιστούν συνολικά 0,25 mol εστέρα;

γ) 0,2 mol CH_3COOH και x mol CH_3CH_2OH φέρονται προς αντίδραση σε άλλο δοχείο και αποκαθίσταται η παραπάνω χημική ισορροπία στην οποία σχηματίζεται εστέρας με απόδοση 80%. Ποια η τιμή του x;

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16.

Δ2. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται 0,4 mol SO_2 και 0,25 mol NO_2 και αποκαθίσταται η ισορροπία, $SO_2(g) + NO_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) + NO(g)$, στην οποία προσδιορίζονται 0,2 mol NO(g).

α) Να προσδιοριστεί η απόδοση της αντίδρασης.

β) Στο μίγμα της ισορροπίας προστίθενται 0,15 mol $NO_2(g)$ επιπλέον και αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην ίδια θερμοκρασία. Ποια η απόδοση της αντίδρασης στην περίπτωση αυτή;

γ) Με βάση τον ορισμό της απόδοσης της αντίδρασης, να εξηγήσετε γιατί με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας $NO_2(g)$ η ισορροπία κατευθύνθηκε προς τα δεξιά, αλλά η απόδοση της αντίδρασης μειώθηκε.

Δ3. 0,1 mol ενός σακχάρου Α διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Με τη θέρμανση του διαλύματος το σάκχαρο Α διασπάται σε ποσοστό 50% σε δύο απλούστερα σάκχαρα Β και Γ σύμφωνα με την αντίδραση:

$$A(aq) \rightleftharpoons B(aq) + \Gamma(aq)$$

α) Να αποδείξετε ότι με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού στο διάλυμα (Δ) υπό σταθερή θερμοκρασία το ποσοστό διάσπασης του σακχάρου Α αυξάνεται.

β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα (Δ), υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε το σάκχαρο Α να διασπαστεί σε ποσοστό 60%;

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3)

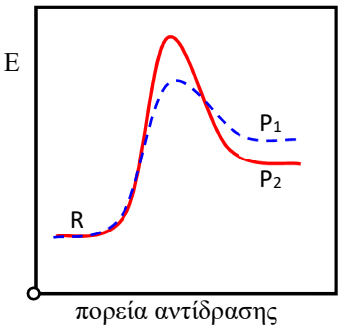
ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ – ΩΣΜΩΣΗ ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Οι ενώσεις που ακολουθούν έχουν παραπλήσιες σχετικές μοριακές μάζες. Ποια διαθέτει το μεγαλύτερο σημείο βρασμού;

Α) CH_3CHO Β) CH_3CH_2OH Γ) CH_3CH_2F Δ) $CH_3CH_2CH_3$



Α2. Η ουσία R μπορεί να σχηματίσει δύο προϊόντα, το P_1 και το P_2, σύμφωνα με τις απλές αντιδράσεις, $R \rightarrow P_1$ και $R \rightarrow P_2$, αντίστοιχα. Τα ενεργειακά διαγράμματα των δύο αντιδράσεων φαίνονται στο διπλανό σχήμα. Για τις δύο αυτές αντιδράσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή;

Α) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ είναι λιγότερο εξώθερμη από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

Β) Αν ΔH_1 η ενθαλπία της αντίδρασης $R \rightarrow P_1$ και ΔH_2 η ενθαλπία της αντίδρασης $R \rightarrow P_2$ θα ισχύει: $\Delta H_1 < \Delta H_2$

Γ) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

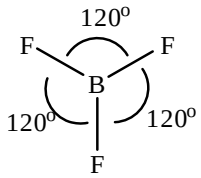
Δ) Η αντίδραση $R \rightarrow P_1$ έχει μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης από την αντίδραση $R \rightarrow P_2$

Α3. Το φθοριούχο βόριο (BF_3) παρουσιάζει διπολική ροπή μ = 0. Το δεδομένο αυτό εξηγείται ως εξής:

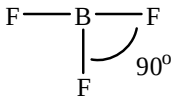
Α) Στο μόριο παρουσιάζονται 3 μη πολικοί δεσμοί B – F

Β) Η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ B και F είναι μηδέν

Γ) Το σχήμα του μορίου είναι:



Δ) Το σχήμα του μορίου είναι:



Α4. Αγοράσατε ένα ζωηρό χρυσόψαρο ωκεανού σε ένα πλαστικό σακουλάκι με κατάλληλο διάλυμα για το καινούργιο ενυδρείο σας. Λίγες ώρες μετά βρίσκετε στο ενυδρείο το χρυσόψαρο νεκρό και φουσκωμένο. Τι είναι πιθανό να συνέβη στο άτυχο ψαράκι; Ρωτώντας έναν ειδικό καταλάβατε ότι το ψάρι βρέθηκε από ένα:

Α) υποτονικό διάλυμα σε ένα υπερτονικό Β) ισοτονικό διάλυμα σε ένα υποτονικό

Γ) υπερτονικό διάλυμα σε ένα ισοτονικό Δ) υποτονικό διάλυμα σε ένα ισοτονικό

Α5. Το $O_2(g)$ της ατμόσφαιρας διαλύεται στο θαλασσινό νερό και αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(aq),\ \Delta H = -12{,}6\ kJ$$

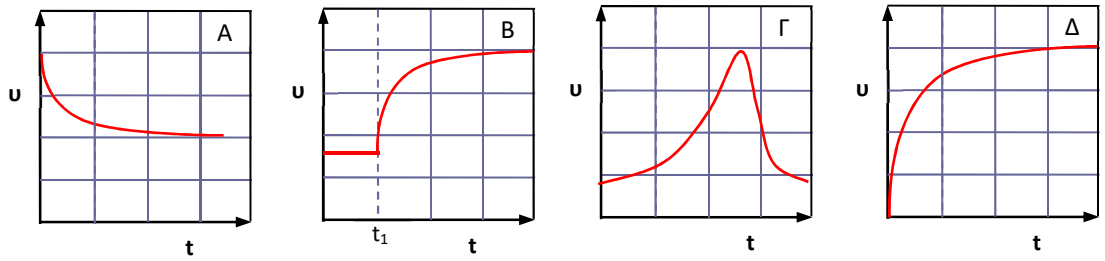
Σε σχέση με την ισορροπία αυτή, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι μεγαλύτερη όταν η ατμοσφαιρική πίεση είναι μικρότερη
Β) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι ανεξάρτητη από την ατμοσφαιρική πίεση
Γ) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι μικρότερη το καλοκαίρι σε σχέση με το χειμώνα
Δ) Η $[O_2(aq)]$ στο θαλασσινό νερό είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία του νερού

Θέμα Β

Β1. Το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, αντιδρά με το υπερμαγγανικό κάλιο, παρουσία H_2SO_4, σύμφωνα με την αντίδραση:

$$5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

α) Στην παραπάνω αντίδραση εμφανίζεται το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης. Να εξηγήσετε τι είναι το φαινόμενο αυτό.
β) i. Ποια από τις παρακάτω καμπύλες Α, Β, Γ ή Δ αποδίδει την ταχύτητα της αντίδρασης με την πάροδο του χρόνου στην περίπτωση της αυτοκατάλυσης; **ii.** Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

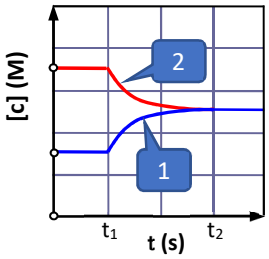


γ) Να υποδείξετε έναν τρόπο με τον οποίο να καταλάβουμε ότι στην αντίδραση αυτή έχουμε το φαινόμενο της αυτοκατάλυσης.

Β2. Σε κλειστό δοχείο όγκου έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g) + \Delta(g),\ \Delta H > 0$$

Τη χρονική στιγμή t_1 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο και αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία, από τη χρονική στιγμή t_2 και μετά. Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για δύο από τα 4 σώματα της ισορροπίας εμφανίζονται στο διπλανό διάγραμμα.



α) Σε ποια από τα σώματα της ισορροπίας αντιστοιχούν οι καμπύλες (1) και (2); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) i. Να εξηγήσετε αν και πως θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) η σταθερά K_c της παραπάνω ισορροπίας με την αύξηση της θερμοκρασίας. **ii.** Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) οι ταχύτητες των αντιδράσεων προς τα αριστερά και προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Β3. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία: $2A(g) + \mathbf{B(s)} \underset{\upsilon_2}{\overset{\upsilon_1}{\rightleftharpoons}} \Gamma(g) + \Delta(g)$

α) Τι αποτέλεσμα θα έχει η μείωση του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία;
Α) Η ισορροπία κατευθύνεται προς τα δεξιά Β) Η ισορροπία κατευθύνεται προς τα αριστερά
Γ) Οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες (υ_1 και υ_2) αυξάνονται αλλά παραμένουν ίσες μεταξύ τους και επομένως δεν μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας
Δ) Οι συγκεντρώσεις των σωμάτων Α(g), Γ(g) και Δ(g) δεν μεταβάλλονται
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β4. Να υπολογιστεί ο πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης:

$$TiCl_4(g) + 2H_2O(l) \rightarrow TiO_2(s) + 4HCl(g)$$

Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις:

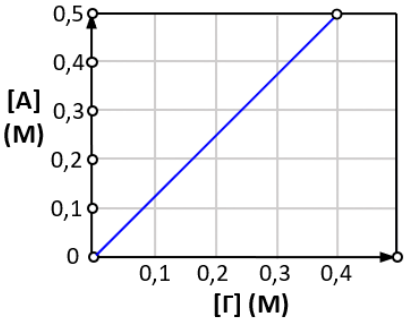
$$Ti(s) + 2Cl_2(g) \rightarrow TiCl_4(g),\ \Delta H^o = -763\ kJ$$

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(g),\ \Delta H^o = -286\ kJ$$

$$Ti(s) + O_2(g) \rightarrow TiO_2(s),\ \Delta H^o = -945\ kJ$$

$$H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g),\ \Delta H^o = -184\ kJ$$

Θέμα Γ



Γ1. Σε διάφορα δοχεία έχει αποκατασταθεί η παρακάτω ισορροπία, στην ίδια θερμοκρασία (Τ): $A(g) + \mathbf{B(s)} \rightleftharpoons \Gamma(g)$. Σε κάθε δοχείο σημειώνουμε τις τιμές των συγκεντρώσεων [Α] και [Γ] στη χημική ισορροπία και με βάση τις τιμές αυτές κατασκευάζουμε το διπλανό διάγραμμα.

α) Να εξηγήσετε γιατί το διάγραμμα είναι ευθεία γραμμή.

β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c της παραπάνω ισορροπίας στη θερμοκρασία Τ.

Γ2. 5 mol A(g) και 5 mol B(g) εισάγονται σε δοχείο όγκου V = 2 L και πραγματοποιείται η αντίδραση: $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$. Μετά από χρόνο t = 10 s από την έναρξη της αντίδρασης στο δοχείο προσδιορίστηκαν 3 mol B(g).

α) Ποιες οι ποσότητες των σωμάτων A(g) και Γ(g) τη χρονική στιγμή t = 10 s;

β) Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα από 0 - 10 s.

γ) Η πειραματική μελέτη έδειξε ότι ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$. Να σημειώσετε την τάξη της αντίδρασης και να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή γίνεται σε στάδια.

δ) Σε άλλο δοχείο σε κάποια χρονική στιγμή που οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων είναι [A] = [B] = 0,01 M, η ταχύτητα της αντίδρασης, $2A(g) + B(g) \rightarrow 3\Gamma(g)$, βρέθηκε ίση με $2\cdot10^{-5}$ $M\cdot s^{-1}$. Να υπολογιστεί η τιμή και οι μονάδες της σταθεράς k της αντίδρασης στη θερμοκρασία του πειράματος.

Γ3. Υδατικό διάλυμα σακχαρόζης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) έχει θερμοκρασία Τ και παρουσιάζει ωσμωτική πίεση ίση με Π = 10 atm. Το διάλυμα διασπάται παρουσία καταλύτη στις ισομερείς ενώσεις γλυκόζη και φρουκτόζη σύμφωνα με την αντίδραση:

$$C_{12}H_{22}O_{11}(aq) + H_2O \rightarrow \underset{\text{(γλυκόζη)}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{(φρουκτόζη)}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

Η αντίδραση διεξάγεται υπό σταθερή θερμοκρασία (Τ) και ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλεται. Κάποια χρονική στιγμή t η ωσμωτική πίεση του διαλύματος της αντίδρασης γίνεται ίση με 15 atm.

α) Να υπολογιστεί το % ποσοστό της σακχαρόζης που διασπάστηκε σε γλυκόζη και φρουκτόζη μέχρι τη χρονική στιγμή t.

β) Να υπολογίσετε την ωσμωτική πίεση του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

Δίνεται: R = 0,082 (L·atm)/(mol·L).

Θέμα Δ

Δ1. Σε δοχείο όγκου 500 mL μικρή ποσότητα στερεού $PCl_5(s)$ διασπάται σε κατάλληλη θερμοκρασία, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mathbf{PCl_5(s)} \rightleftharpoons \mathbf{PCl_3(\ell)} + Cl_2(g)$$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας προσδιορίστηκαν 0,4 mol $PCl_5(s)$, 0,6 mol $PCl_3(\ell)$ και 0,6 mol of $Cl_2(g)$. Να προσδιοριστεί η τιμή της σταθεράς K_c της χημικής ισορροπίας.

Δ2. Στους θ°C η σταθερά K_c της ισορροπίας,

$$A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g),$$

είναι ίση με 2.

Σε δοχείο σταθερού όγκου 2 L εισάγουμε στους θ°C ποσότητες των A και B με αναλογία mol 1:2, αντίστοιχα. Όταν αποκατασταθεί η χημική ισορροπία βρέθηκε ότι οι αριθμοί mol των σωμάτων B και Γ είναι ίσοι μεταξύ τους.

α) Να υπολογιστούν: **i.** οι αρχικές ποσότητες (σε mol) των A και B που είχαν αρχικά εισαχθεί στο δοχείο και **ii.** η απόδοση της αντίδρασης.

β) Πόσα mol A θα πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στο δοχείο της παραπάνω ισορροπίας, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε στη νέα ισορροπία που θα αποκατασταθεί η συγκέντρωση του Γ να είναι ίση με 1,5 M;

γ) Προς ποια κατεύθυνση θα εκδηλωθεί αντίδραση αν στο δοχείο της αρχικής ισορροπίας εισάγουμε επιπλέον 1 mol A και 1 mol Γ στους θ°C;

Δ3. Μία βιομηχανία θέλει να παρασκευάσει το προϊόν Γ(g) με βάση την αντίδραση (1) που ακολουθεί.

$$2A(g) + \mathbf{B(s)} \rightarrow 3Γ(g),\ \Delta H = -150\ kJ \qquad (1)$$

Ο αντιδραστήρας στον οποίο γίνεται η αντίδραση τροφοδοτείται συνεχώς με αντιδρώντα και παραλαμβάνεται συνεχώς το προϊόν Γ με σταθερό ρυθμό. Για να μην αυξηθεί η θερμοκρασία στον αντιδραστήρα στον οποίο διεξάγεται η αντίδραση, ο υπεύθυνος χημικός μηχανικός αποφασίζει μέσα στον αντιδραστήρα να βάλει έναν άλλο μικρότερο στον οποίο παράγεται ένα άλλο χρήσιμο για τη βιομηχανία προϊόν, το σώμα Z(g), με βάση την αντίδραση (2):

$$Δ(g) + 2E(g) \rightarrow 2Z(g),\ \Delta H = +120\ kJ \qquad (2)$$

Αν το σώμα Γ στο μεγάλο αντιδραστήρα παράγεται με σταθερό ρυθμό 0,6 $mol \cdot min^{-1}$:

α) Με ποιο σταθερό ρυθμό (σε $mol \cdot min^{-1}$) πρέπει να εισάγονται στο μεγάλο αντιδραστήρα τα σώματα A(g) και B(s);

β) Με ποιο σταθερό ρυθμό (σε $mol \cdot min^{-1}$) πρέπει να παράγεται το σώμα Z(g) ώστε να απορροφάται το 80% του ποσού θερμότητας που παράγεται από την αντίδραση (1);

γ) Να προτείνετε ένα τρόπο με τον οποία μπορεί να γίνει απομάκρυνση του υπόλοιπου ποσού θερμότητας που παράγεται στο μεγάλο αντιδραστήρα ώστε να μην κινδυνεύει να ανέβει η θερμοκρασία του συστήματος παραγωγής.

.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4)

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ – ΩΣΜΩΣΗ – ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ – ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ – ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλά το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Ποιο το είδος των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων στο $N_2(\ell)$;

Α) Δυνάμεις διασποράς ή London Β) Δυνάμεις διπόλου - διπόλου

Γ) Ομοιοπολικός δεσμός Δ) Δεσμός υδρογόνου

Α2. Με βάση τις ακόλουθες αντιδράσεις,

$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$, $\Delta H^o = -\alpha$ (σε J) και

$2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$, $\Delta H^o = -\beta$ (σε J),

ποια είναι η τιμή (σε J) της πρότυπης ενθαλπίας της αντίδρασης:

$C(s) + 1/2O_2(g) \rightarrow CO(g)$;

Α) 2α–β Β) β–2α Γ) (2α – β)/2 Δ) (β – 2α)/2

Α3. Φοιτητής μελετά την ταχύτητα της αντίδρασης μεταξύ θραυσμάτων μαρμάρου και περίσσειας διαλύματος HCl 1 M, σύμφωνα με την εξίσωση:

$\mathbf{CaCO_3(s)} + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$

Ποιος από τους παράγοντες που ακολουθούν **δεν** επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης;

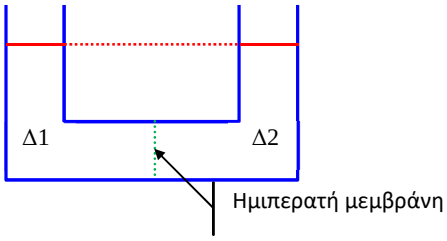
Α) Η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος

Β) Η μείωση του μεγέθους των θραυσμάτων

Γ) Η μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος HCl

Δ) Η χρήση μεγαλύτερου όγκου του διαλύματος HCl 1 M

Α4. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, το Δ1 και το Δ2 της ίδιας %w/v περιεκτικότητας και της ίδιας θερμοκρασίας. Το Δ1 είναι διάλυμα γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) και το Δ2 είναι διάλυμα ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Τα δύο διαλύματα εισάγονται στο σωλήνα σχήματος U που ακολουθεί και χωρίζονται από ημιπερατή μεμβράνη. ΄



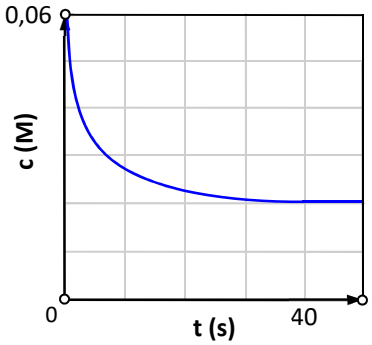
Κατά την έναρξη του πειράματος, για την ταχύτητα διέλευσης των μορίων νερού προς τα δεξιά (υ_1) και προς τα αριστερά (υ_2) θα ισχύει:

Α) $\upsilon_1 > \upsilon_2$ Β) $\upsilon_1 < \upsilon_2$ Γ) $\upsilon_1 = \upsilon_2$

Δ) Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε γιατί δεν ξέρουμε ποια από τις δύο διαλυμένες ουσίες έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα

Α5. Η διάσπαση του H_2O_2 παρουσία καταλύτη διεξάγεται στα εξής στάδια 1 και 2 που ακολουθούν. Στάδιο 1: $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ Στάδιο 2: $H_2O_2 + IO^- \rightarrow H_2O + O_2 + I^-$
Ποιος είναι ο καταλύτης της αντίδρασης και ποια θεωρία εξηγεί την καταλυτική δράση;
Α) Τα ιόντα I^-, θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων
Β) Το H_2O, θεωρία ενδιαμέσων προϊόντων
Γ) Τα ιόντα IO^-, θεωρία μεταβατικής κατάστασης
Δ) Τα ιόντα IO^-, θεωρία προσρόφησης

Θέμα Β



Β1. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των αερίων Α(g) και Β(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons \mathbf{\Gamma(s)} + 2\Delta(g)$ υπό σταθερή θερμοκρασία (Τ). Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζεται η συγκέντρωση ενός συστατικού της ισορροπίας σαν συνάρτηση του χρόνου.
α) Σε ποιο συστατικό της ισορροπίας μπορεί να αντιστοιχεί το διάγραμμα αυτό;
Α) Στο Α(g) Β) Στο Β(g) Γ) Στο Γ(s) Δ) Στο Δ(g)
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β2. Με θέρμανση παρουσία $H^+(aq)$, η 1-προπανόλη αφυδατώνεται προς προπένιο σύμφωνα με την εξίσωση (1): $CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH{=}CH_2 + H_2O$
Με την προσθήκη διαλύματος KI(aq) σε διάλυμα $KIO_3(aq)$ το μίγμα χρωματίζεται κίτρινο λόγω σχηματισμού του $I_2(aq)$ και σύμφωνα με την εξίσωση (2):

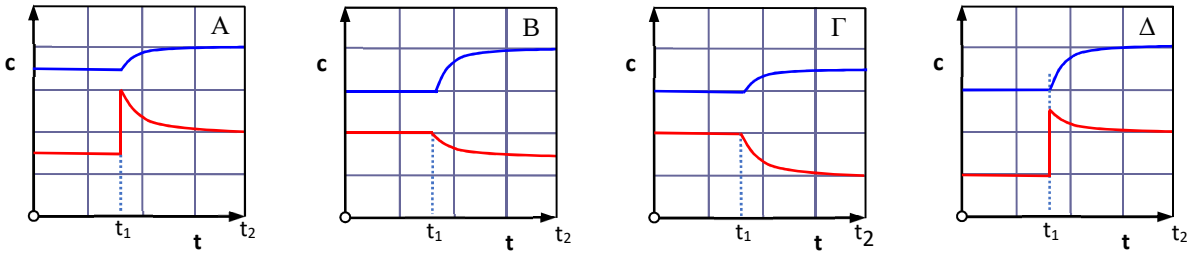
$$IO_3^-(aq) + I^-(aq) + H^+(aq) \rightarrow I_2(aq) + H_2O(\ell)$$

Παρουσία επιπλέον ιόντων $H^+(aq)$ το μίγμα της αντίδρασης (2) γίνεται πολύ γρήγορα εντονότερο.
α) i. Να εξηγήσετε αν οι παραπάνω αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές ή μεταθετικές σημειώνοντας τις τυχόν μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης. **ii.** Να συμπληρώσετε την εξίσωση (2) με τους κατάλληλους συντελεστές (ισοστάθμιση μάζας).
β) Να αποσαφηνίσετε το ρόλο των ιόντων $H^+(aq)$ στα δύο πειράματα αναφέροντας το λόγο για τον οποίο επιταχύνονται οι δύο αντιδράσεις με τα ιόντα αυτά.

Β3. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$2CrO_4^{2-}(aq) + 2H_3O^+(aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}(aq) + 3H_2O(\ell)$$

α) Στο διάλυμα της παραπάνω χημικής ισορροπίας προσθέτουμε τη χρονική στιγμή t_1 μικρή ποσότητα $K_2CrO_4(s)$, που διίσταται στα ιόντα $K^+(aq)$ και $CrO_4^{2-}(aq)$, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν παριστάνει μαζί τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ιόντων CrO_4^{2-} και $Cr_2O_7^{2-}$ από την αρχική χημική ισορροπία μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.



β) Να συγκρίνετε την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά (υ_1) στην αρχική χημική ισορροπία και στην τελική χημική ισορροπία (μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β4. Να εξηγήσετε γιατί ενώ σε κλειστό δοχείο με θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία (Τ) αποκαθίσταται η χημική ισορροπία, $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightleftharpoons \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$, σε ανοικτό δοχείο η αντίδραση γίνεται μονόδρομη, $\mathbf{CaCO_3(s)} \rightarrow \mathbf{CaO(s)} + CO_2(g)$.

Θέμα Γ

Γ1. Υδατικό διάλυμα έχει όγκο 250 mL και περιέχει την ένωση Α σε συγκέντρωση 0,08 M. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με άλλο υδατικό διάλυμα όγκου 250 mL που περιέχει την ένωση Β σε συγκέντρωση 0,06 M και αμέσως μετά την ανάμιξη (t = 0) αρχίζει η αντίδραση:

$$2A(aq) + B(aq) \rightarrow 2\Gamma(aq) + 2\Delta(g),\ \Delta H = -400\ kJ$$

Παρατηρήθηκε ότι μέχρι τη χρονική στιγμή t = 50 s έχει ελευθερωθεί συνολικά ποσό θερμότητας ίσο με 2 kJ.

α) Να υπολογίσετε την μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s.

β) Να εξηγήσετε αν η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s είναι μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση με τη στιγμιαία ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 50 s.

Γ2. Για την αντίδραση, $2HgCl_2(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \rightarrow 2Cl^-(aq) + 2CO_2(g) + Hg_2Cl_2(s)$, έχουμε τα δεδομένα από μία σειρά 4 πειραμάτων που διεξάγονται στην ίδια θερμοκρασία θ_1°C και τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα που ακολουθεί:

	$[HgCl_2]_0$ (M)	$[C_2O_4^{2-}]_0$ (M)	Αρχική ταχύτητα (M·min^{-1})
1	0,10	0,15	$1,8\cdot 10^{-5}$
2	0,10	0,30	$7,2\cdot 10^{-5}$
3	0,05	0,30	$3,6\cdot 10^{-5}$
4	0,10	0,20	υ_{o4} = ;

α) i. Ποιος ο νόμος ταχύτητας και η τάξη της αντίδρασης; **ii.** Ποια η τιμή της σταθεράς ταχύτητας στη θερμοκρασία των πειραμάτων; **iii.** Να εξηγήσετε αν η αντίδραση είναι απλή ή όχι.

β) Να υπολογιστεί η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα 4. Ποια η ταχύτητα της αντίδρασης στο πείραμα 4, όταν $[C_2O_4^{2-}]$ = 0,15 M;

γ) Σε ένα άλλο πείραμα που διεξάγεται σε θερμοκρασία θ_2°C σε κάποια χρονική στιγμή κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων είναι $[HgCl_2]$ = 0,01 M και $[C_2O_4^{2-}]$ = 0,01 M η ταχύτητα της αντίδρασης βρέθηκε ίση με 10^{-8} M·min^{-1}. Να συγκρίνετε τη θερμοκρασία θ_1 με τη θ_2.

Γ3. Σε ποσότητα νερού διαλύουμε 0,28 mol KI και προκύπτει διάλυμα όγκου 2 L. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,08 mol $PbSO_4$, χωρίς μεταβολή όγκου και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία: $2KI(aq) + \mathbf{PbSO_4(s)} \rightleftharpoons \mathbf{PbI_2(s)} + K_2SO_4(aq)$. Αν στην ισορροπία η ποσότητα του $PbI_2(s)$ είναι ίση με 0,04 mol, ποια η τιμή της σταθεράς K_c της παραπάνω ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος;

Γ4. Δείγμα πολυαιθυλενίου (PE) μάζας 2,2 g διαλύεται σε τολουόλιο και προκύπτει διάλυμα όγκου 100 mL. Το διάλυμα αυτό παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 0,011 atm στους 300 K. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα του πολυαιθυλενίου;
R = 0,082 L·atm·mol^{-1}.K^{-1}.

Θέμα Δ

Δ1. Σχετικά με την αμφίδρομη αντίδραση, $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2Γ(g)$, πραγματοποιούνται τα πειράματα 1-4 που ακολουθούν.

Πείραμα 1: Σε δοχείο όγκου V = 2 L εισάγονται α mol A(g) και β mol B(g) και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία στους θ°C. Οι συγκεντρώσεις των τριών σωμάτων στην ισορροπία είναι: [A] = [B] = 1 M και [Γ] = 2 M.

α) Να προσδιοριστούν: i. Οι αρχικές ποσότητες α mol και β mol, ii. η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στους θ°C και iii. η απόδοση της αντίδρασης (με τη μορφή κλασματικού αριθμού).

Πείραμα 2: Σε ένα άλλο κενό δοχείο 2 L εισάγονται γ mol Γ(g) και αποκαθίσταται η παραπάνω ισορροπία, στους θ°C, στην οποία προσδιορίστηκαν 2 mol A(g).

β) Να υπολογιστεί η τιμή του γ.

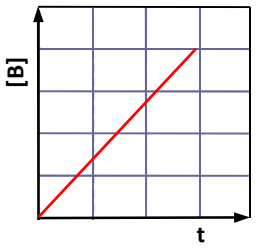
Πείραμα 3: Στη χημική ισορροπία του πειράματος 2 μεταβάλλουμε τον όγκο του δοχείου, υπό σταθερή θερμοκρασία θ°C και στη νέα χημική ισορροπία προσδιορίστηκαν 3 mol A(g).

γ) Να υπολογιστεί ο νέος όγκος του δοχείου.

Πείραμα 4: Στην ισορροπία του πειράματος 2 αυξάνουμε τη θερμοκρασία, υπό σταθερό όγκο V = 2 L και στη νέα χημική ισορροπία προσδιορίστηκε ότι: [Γ] = 3 M.

δ) i. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. **ii.** Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας στη νέα θερμοκρασία (με τη μορφή κλασματικού αριθμού).

Δ2. Δίνεται αντίδραση: **A(s)** → B(g) + Γ(g). Η μεταβολή της [B] σε σχέση με το χρόνο δίνεται στο διπλανό διάγραμμα. Η ταχύτητα της αντίδρασης αυτής είναι:



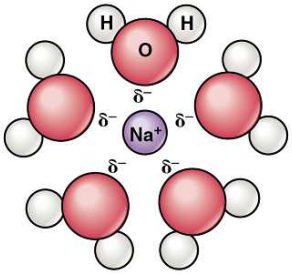
Α) μέγιστη για t = 0

Β) ελάχιστη για t = 0

Γ) ίση με το μηδέν για t = 0

Δ) σταθερή για όλο το διάστημα διεξαγωγής της αντίδρασης

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

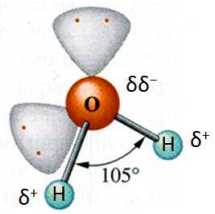


10
ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ BRÖNSTED - LOWRY

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Υδατικά διαλύματα ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων

Η πολικότητα των μορίων του νερού αλλά και η ικανότητά τους να συνδέονται διαμοριακά με τους λεγόμενους δεσμούς υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του (ε = 80, στους 20°C).



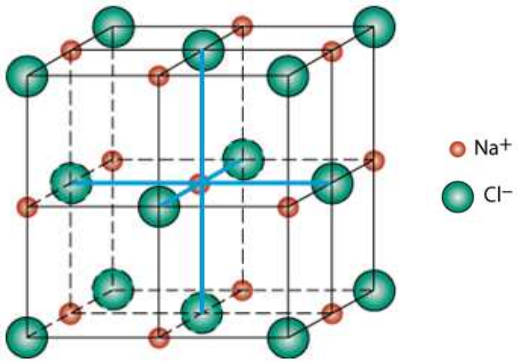
Τα υδατικά διαλύματα είναι αυτά στα οποία ο διαλύτης είναι το νερό (H_2O) και η διαλυμένη ουσία κάποια ιοντική ή ομοιοπολική ουσία. Τα διαλύματα αυτά είναι και τα πιο σημαντικά λόγω της αφθονίας του νερού στη φύση αλλά και λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων του νερού σε σχέση με όλους τους άλλους υγρούς διαλύτες.

Λόγω της μεγάλης διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας του Ο και του Η, στο μόριο του νερού σχηματίζονται δύο πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί του τύπου $^{\delta-}O - H^{\delta+}$. Οι δύο αυτοί δεσμοί σχηματίζουν γωνία 105° με αποτέλεσμα το μόριο του νερού να εμφανίζεται πολικό, με το άτομο του Ο να φέρει αρνητικό φορτίο και τα δύο άτομα Η ισοδύναμο θετικό φορτίο. Εξαιτίας της μεγάλης του πολικότητας, το νερό είναι πολύ καλός διαλύτης για μία μεγάλη ποικιλία χημικών ενώσεων, ιοντικών ή ομοιοπολικών.

Κάποιες ενώσεις διαλύονται σε σημαντικές ποσότητες στο νερό και χαρακτηρίζονται ως ευδιάλυτες, ενώ κάποιες άλλες διαλύονται λίγο και χαρακτηρίζονται ως δυσδιάλυτες.

Σε στερεή φάση οι ιοντικές ενώσεις σχηματίζουν μία τρισδιάστατη επαναλαμβανόμενη διάταξη ανιόντων και κατιόντων που χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό πλέγμα και σταθεροποιείται με τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ετερώνυμων φορτίων.

Οι ιοντικές ενώσεις αποτελούνται από ιοντικούς κρυστάλλους στο πλέγμα των οποίων τα ιόντα καταλαμβάνουν αυστηρά καθορισμένες θέσεις. Οι ιοντικές διαλύονται εύκολα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό παρέχοντας ιοντικά διαλύματα.



Σχήμα 1: Μοντέλο κρυσταλλικού πλέγματος στο χλωριούχο νάτριο.

Με τη διάλυση του στερεού στο νερό τα ιόντα που αποτελούν μέρος του κρυσταλλικού πλέγματος ελευθερώνονται στο διάλυμα και γίνονται μέρος της υδατικής φάσης.

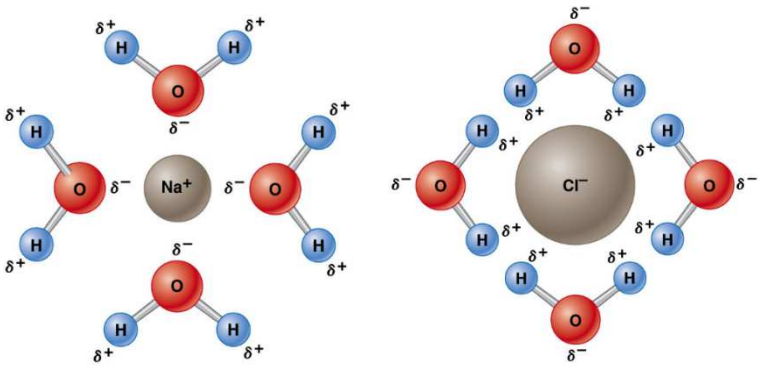
Ο τρόπος (μηχανισμός) της διάλυσης των ιοντικών ενώσεων είναι ο εξής:

Με τη προσθήκη νερού σε μία ιοντική ουσία, τα πολικά μόρια του νερού ασκούν ελκτικές δυνάμεις στα ιόντα της επιφανείας του κρυστάλλου, ενώ παράλληλα η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του νερού έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένιση των ελκτικών δυνάμεων που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα αποσπώνται από το κρυσταλλικό πλέγμα που τελικά «καταρρέει», καθώς τα ιόντα γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Το φαινόμενο αυτό που απαντάται στις ιοντικές ενώσεις ονομάζεται διάσταση.

Ηλεκτρολυτική διάσταση (ή απλά διάσταση) στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.

Γενικά, διάσταση παθαίνουν οι ιοντικές ενώσεις, όπως τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων.

Η επίδραση του νερού στις ιοντικές ενώσεις συνεχίζεται και μετά τη διάστασή τους. Έτσι, στην υδατική φάση τα ιόντα έλκουν τα δίπολα μόρια του νερού (είτε μέσω του ατόμου του Ο, αν πρόκειται για κατιόντα, είτε μέσω των ατόμων Η, αν πρόκειται για ανιόντα). Περιβάλλονται, έτσι, από αριθμό κατάλληλα προσανατολισμένων μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως **εφυδάτωση** των ιόντων.



Ο αριθμός των μορίων H_2O ανά ιόν, δηλαδή ο αριθμός εφυδάτωσής του, δεν είναι σταθερός και εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο του ιόντος.

Σχήμα 2: *Εφυδατωμένα ιόντα Na^+ και Cl^-.*

Για παράδειγμα η διάσταση του NaCl στα υδατικά του διαλύματα συμβολίζεται ως εξής:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} [Na(H_2O)_x]^+ + [Cl(H_2O)_y]^-(aq)$$

ή πιο απλά: **NaCl(s)** → $Na^+(aq)$ + $Cl^-(aq)$

Στις ιοντικές ενώσεις η διάσταση είναι πλήρης καθώς η ιοντική ένωση βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή των ιόντων της.

Πολλές ομοιοπολικές ενώσεις είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό ενώ άλλες διαλύονται περισσότερο ή λιγότερο στο νερό. Από τις ομοιοπολικές ενώσεις, άλλες **σχηματίζουν μοριακά διαλύματα** καθώς σε αυτά η διαλυμένη ουσία βρίσκεται με τη μορφή των μορίων και άλλες σχηματίζουν **ιοντικά διαλύματα** στα οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας αντιδρούν με μόρια νερού παράγοντας ιόντα. Έτσι, με τη διάλυση του HCl στο νερό τα μόριά του μετατρέπονται πλήρως στα ιόντα H_3O^+ και Cl^-. Το φαινόμενο αυτό λέγεται ιοντισμός.

Ένα διάλυμα ζάχαρης είναι ένα μοριακό διάλυμα στο οποίο τα μόρια της ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) δεν παθαίνουν με τη διάλυση πρακτικά καμία μεταβολή.

Οι ομοιοπολικές ενώσεις αποτελούνται από μόρια και συχνά είναι δυσδιάλυτες στο νερό.

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. του νερού) προς σχηματισμό ιόντων.

Σε αντίθεση με τη διάσταση που θεωρείται πλήρης, ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Στην πρώτη περίπτωση τα μόρια της ομοιοπολικής ουσίας μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η μετατροπή σε ιόντα δεν είναι πλήρης, καθώς συνυπάρχουν και μόρια της ένωσης που δεν έχουν ιοντιστεί. Ιοντισμό παθαίνουν π.χ. τα οξέα που είναι ομοιοπολικές ενώσεις.

Οι ουσίες που δημιουργούν ιοντικά υδατικά διαλύματα, είτε με διάσταση είτε με ιοντισμό, χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτρολύτες**, καθώς έχουν την ικανότητα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Οι ηλεκτρολύτες χαρακτηρίζονται ως ισχυροί ή ασθενείς, ανάλογα με το αν η μετατροπή τους σε ιόντα είναι πλήρης ή όχι. Αντίθετα, οι ουσίες που δημιουργούν μοριακά υδατικά διαλύματα, δεν δημιουργούν ιόντα και άρα δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και χαρακτηρίζονται ως **μη ηλεκτρολύτες**.

Ο Arrhenius έφθασε στο συμπέρασμα ότι σε πολλές περιπτώσεις τα ιόντα από ένα στερεό ηλεκτρολύτη προϋπάρχουν στη στερεή φάση και ότι με τη διάλυση στο νερό διαχωρίζονται μεταξύ τους και γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Σε άλλες περιπτώσεις τα ιόντα δεν προϋπάρχουν, αλλά σχηματίζονται με τη διάλυση της ουσίας στο νερό. Σε καμία περίπτωση πάντως η διέλευση του ρεύματος δεν δημιουργεί τα ιόντα.

Κάποια άλατα, όπως ο $HgCl_2$ ιοντίζονται ασθενώς, κατά κανόνα όμως τα άλατα είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες.

2. Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius

Ο Arrhenius διατύπωσε τη θεωρία του περί ηλεκτρολυτών το 1887. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι ηλεκτρολύτες κατά τη διάλυσή τους στο νερό μετατρέπονται πλήρως ή μερικά σε ιόντα στα οποία οφείλεται και η αγωγιμότητα των διαλυμάτων τους. Η θεωρία αυτή ορίζει τον όξινο ή το βασικό χαρακτήρα μίας ένωσης στα υδατικά της διαλύματα ως εξής:

Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό παρέχουν H^+ (υδρογονοκατιόντα ή πρωτόνια).

Π.χ.: $HCl(g) \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$

Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό παρέχουν ανιόντα υδροξειδίου, OH^-.

Π.χ.: $\mathbf{NaOH(s)} \rightarrow Na^+(aq) + OH^-(aq)$

Τα άλατα είναι επίσης ηλεκτρολύτες, οι οποίοι στα υδατικά τους διαλύματα βρίσκονται με τη μορφή ιόντων, κατιόντων και ανιόντων, δεν παρέχουν όμως ούτε H^+ ούτε OH^-:

$$\mathbf{CaCl_2(s)} \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$$

Η θεωρία του Arrhenius περί οξέων και βάσεων ισχύει στα υδατικά διαλύματα και δεν λαμβάνει υπόψη το ρόλο του διαλύτη, αν και ο διαλύτης παίζει σημαντικό ρόλο για την εμφάνιση του όξινου ή του βασικού χαρακτήρα μιας ένωσης. Π.χ. το HCl ιοντίζεται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, αλλά σε βενζόλιο (C_6H_6) δεν ιοντίζεται καθόλου.

Johannes Brönsted: 1879-1947, Δανός φυσικοχημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης.

Η θεωρία του Arrhenius αποκλείει από την ταξινόμηση ως βάσεις μία σειρά ενώσεις που διαθέτουν βασικές ιδιότητες χωρίς όμως να περιέχουν ιόντα OH^- στο μόριό τους. Επίσης, η θεωρία αυτή δεν μπορεί να εξηγήσει τον όξινο ή βασικό χαρακτήρα ορισμένων αλάτων (π.χ. το βασικό χαρακτήρα του CH_3COONa, τον όξινο χαρακτήρα του NH_4Cl κτλ.).

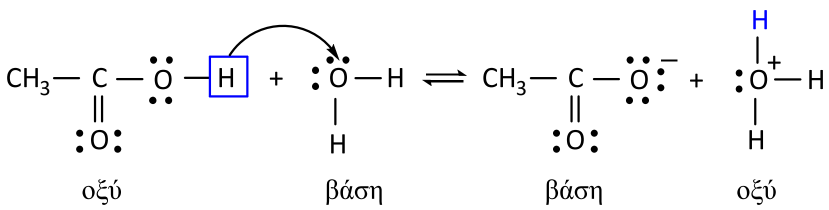
Για τους παραπάνω λόγους έχουν προταθεί μεταγενέστερες και γενικότερες θεωρίες περί οξέων και βάσεων, σπουδαιότερες από τις οποίες είναι: **α)** η θεωρία Brönsted - Lowry, που θα αναλύσουμε στη συνέχεια και **β)** η θεωρία Lewis (με την οποία δεν θα ασχοληθούμε).

3. Θεωρία Brönsted - Lowry

Το 1923 ο Brönsted και ο Lowry πρότειναν, ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, ένα ευρύτερο ορισμό για τα οξέα και τις βάσεις. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό:

Οξύ είναι η χημική ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια (H^+) και βάση η ουσία που μπορεί να δεχθεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Τα οξέα και οι βάσεις μπορούν να είναι ουδέτερα μόρια ή ιόντα, ενώ η αντίδραση της εξουδετέρωσης δεν είναι παρά η μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα οξύ σε μία βάση:



Ή πιο απλά: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

Στην παραπάνω (πρωτολυτική) ισορροπία το CH_3COOH λειτουργεί ως οξύ κατά Brönsted - Lowry, αφού εκχωρεί ένα H^+ σε ένα μόριο H_2O και μετατρέπεται στο ιόν CH_3COO^-. Από την άλλη μεριά, το H_2O λειτουργεί ως βάση αφού δέχεται το H^+ από το CH_3COOH. Κατά την αντίθετη κατεύθυνση, το CH_3COO^- λειτουργεί ως βάση, ενώ το H_3O^+ ως οξύ. Τελικά προκύπτουν δύο ζεύγη οξέος - βάσης (CH_3COOH - CH_3COO^- και H_3O^+ - H_2O), που διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα πρωτόνιο (H^+). Τέτοια ζεύγη ονομάζονται **συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης**. Γενικά, οι συζυγείς σχέσεις οξέος - βάσης περιγράφονται με την εξίσωση:

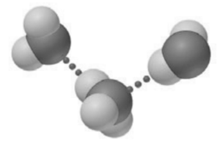
οξύ (1) + βάση (2) ⇌ οξύ (2) + βάση (1)

Ας δούμε και το παράδειγμα του ιοντισμού της NH_3 στα υδατικά της διαλύματα, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:

NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
βάση		οξύ		οξύ		βάση

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση καταλαβαίνουμε ότι η NH_3 και το κατιόν NH_4^+ αποτελούν ζεύγος συζυγούς βάσης - συζυγούς οξέος, ενώ το H_2O λειτουργεί ως οξύ μετατρεπόμενο στη συζυγή του βάση, OH^-, με απόσπαση ενός ιόντος H^+.

Τα οξέα και οι βάσεις κατά Brönsted - Lowry μπορεί να είναι όχι μόνο ουδέτερα μόρια, αλλά και ιόντα:



Εφυδατωμένο πρωτόνιο. Το ιόν H^+ σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με ένα μόριο H_2O παράγοντας το ιόν οξωνίου. Ιόν οξωνίου (ή υδρονίου ή απλά οξώνιο) είναι ένα κατιόν οξυγόνου στο οποίο το άτομο οξυγόνου σχηματίζει τρεις δεσμούς. Το πιο απλό οξώνιο είναι το υδρόνιο, H_3O^+. Το ιόν αυτό μπορεί να συνδέεται ασθενώς με δύο ή περισσότερα μόρια H_2O παράγοντας συστήματα όπως το $H_7O_3^+$ που εμφανίζεται στο παραπάνω σχήμα.

Τα οξέα είναι πρωτονιοδότες και οι βάσεις πρωτονιοδέκτες, ανεξάρτητα αν έχουμε ή όχι υδατικό διάλυμα.

Θεωρία Lewis περί οξέων και βάσεων.
Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis, οξέα είναι ουσίες που λειτουργούν ως δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. $AlCl_3$ ενώ βάσεις είναι ουσίες που λειτουργούν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. NH_3. Έτσι, στην αντίδραση, $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$, η NH_3 λειτουργεί ως δότης του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων της, δηλαδή ως βάση κατά Lewis, και το ιόν H^+ ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων, δηλαδή ως οξύ κατά Lewis.

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$
βάση (2) οξύ (1) οξύ (2) βάση (1)

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
οξύ (1) βάση (2) βάση (1) οξύ (2)

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα ζευγών συζυγών οξέων και βάσεων.

Συζυγές οξύ	Συζυγής βάση
HBr	Br^-
H_2SO_4	HSO_4^-
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}
H_2O	OH^-
H_3O^+	H_2O
NH_4^+	NH_3
NH_3	NH_2^-

Ο όξινος ή ο βασικός χαρακτήρας μιας χημικής ουσίας κατά Brönsted - Lowry εξαρτάται από την αντίδραση στην οποία αυτή συμμετέχει.

Έτσι, π.χ. η NH_3 στα υδατικά της διαλύματα συμπεριφέρεται ως βάση και το H_2O συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brönsted - Lowry. Το CH_3COOH στα υδατικά του διαλύματα συμπεριφέρεται ως οξύ και το H_2O στην περίπτωση αυτή συμπεριφέρεται ως βάση κατά Brönsted - Lowry. Πάντως, σε εξαιρετικές περιπτώσεις η NH_3 μπορεί να λειτουργήσει και ως οξύ μετατρεπόμενη σε NH_2^- που αποτελεί τη συζυγή της βάση. Έτσι, όταν η NH_3 συμπεριφέρεται ως βάση μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ NH_4^+, ενώ όταν συμπεριφέρεται ως οξύ μετατρέπεται στη συζυγή της βάση NH_2^-:

Μην μπερδευόμαστε! Στα υδατικά της διαλύματα η NH_3 είναι η «αγαπημένη» μας ασθενής βάση.

$$NH_2^- \Leftarrow \boxed{NH_3} \Rightarrow NH_4^+$$
(συζυγής βάση) (συζυγές οξύ)

Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας, χωρίς την παρουσία βάσης και αντίστροφα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας, χωρίς την παρουσία οξέος.

Έχουμε συνηθίσει να θεωρούμε το HCl ως οξύ, αλλά όταν το διαλύσουμε σε βενζόλιο (HCl) δεν εκδηλώνεται ο όξινος χαρακτήρας του, καθώς το βενζόλιο δεν μπορεί να δεχθεί H^+ και άρα δεν μπορεί να λειτουργήσει ως βάση!

Έτσι, η εκδήλωση του όξινου χαρακτήρα γίνεται με την παραχώρηση ενός H^+ σε μία ουσία που μπορεί να το δεχθεί, δηλαδή σε μία βάση. Αν δεν υπάρχει βάση δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας, όπως και αν δεν υπάρχει οξύ δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας.

Λέμε ότι ένα οξύ είναι ισχυρότερο από κάποιο άλλο όταν έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει H^+ στην ίδια βάση. Αντίστοιχα, μία βάση είναι ισχυρότερη από κάποια άλλη όταν έχει μεγαλύτερη τάση να πάρει H^+ από το ίδιο οξύ.

Μάλιστα η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται από την ισχύ της βάσης στην οποία δίνει το H^+. Με άλλα λόγια, όσο ισχυρότερη είναι η βάση με την οποία αλληλοεπιδρά τόσο ισχυρότερος είναι και ο όξινος χαρακτήρας του οξέος.

4. Ισχύς των οξέων σε σχέση με την ισχύ των συζυγών τους βάσεων

Η αντίδραση ιοντισμού του υδροχλωρίου, $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$, είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς το HCl είναι ισχυρό οξύ και έχει πολύ μεγαλύτερη τάση να παραχωρεί H^+ από ότι το H_3O^+ στο Cl^-. Επίσης, το H_2O είναι ισχυρότερη βάση από το Cl^-, αφού δέχεται όλα τα ιόντα H^+ που παραχωρεί το HCl. Με άλλα λόγια τα ισχυρά οξέα όπως π.χ. το HCl έχουν μία πολύ ασθενή συζυγή βάση. Γενικά:

Η ισχύς ενός οξέος (οξύτητα) καθορίζεται από την τάση του να δίνει πρωτόνια (H^+) και η ισχύς μίας βάσης (βασικότητα) από την τάση της να προσλαμβάνει πρωτόνια.

Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και όσο ασθενέστερη είναι η βάση, τόσο ισχυρότερο είναι το συζυγές της οξύ.

Η ερώτηση της ημέρας: Η συζυγής βάση ενός ασθενούς οξέος, π.χ. του CH_3COOH είναι ισχυρή ή ασθενής βάση;

Π.χ. στα υδατικά διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας ισχύει η εξής σειρά ισχύος: HCl > HCOOH > CH_3COOH > HCN. Για τις αντίστοιχες (συζυγείς) βάσεις η σειρά ισχύος είναι ακριβώς η αντίστροφη: $Cl^- < HCOO^- < CH_3COO^- < CN^-$.

Σε μία οξεοβασική ισορροπία κυριαρχούν οι συγκεντρώσεις του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

Η ισορροπία οξέος - βάσης είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

ισχυρότερο οξύ + ισχυρότερη βάση $\rightleftharpoons$ ασθενέστερη βάση + ασθενέστερο οξύ

Π.χ. η ισορροπία, $HCOOH + CH_3COO^- \rightleftharpoons HCOO^- + CH_3COOH$, είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς το CH_3COOH είναι ασθενέστερο οξύ από το HCOOH. Παράλληλα η $HCOO^-$ είναι η ασθενέστερη βάση.

5. Αμφιπρωτικές ουσίες (αμφολύτες)

Προσέξτε τις παρακάτω ισορροπίες κατά Brönsted - Lowry:

$$\underset{\text{οξύ (1)}}{CH_3COOH} + \underset{\text{βάση (2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση (1)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{οξύ (2)}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{βάση (2)}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ (1)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ (2)}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση (1)}}{OH^-}$$

Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση το H_2O παίζει το ρόλο της βάσης ενώ στη δεύτερη του οξέος.

Οι αμφιπρωτικές ουσίες μπορούν και να πάρουν H^+, αλλά και να δώσουν H^+ !

Τέτοιες ουσίες (μόρια ή ιόντα), που άλλοτε συμπεριφέρονται ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις χαρακτηρίζονται ως αμφιπρωτικές (ή αμφολύτες).

Γενικά, οι αμφιπρωτικές ουσίες μπορούν να λειτουργήσουν ως οξέα (παρουσία βάσης) και να μετατραπούν στις συζυγείς τους βάσεις αλλά και ως βάσεις (παρουσία οξέος) παράγοντας τα συζυγή τους οξέα. Το H_2O αποτελεί τη χαρακτηριστικότερη αμφιπρωτική ουσία, ενώ άλλα παραδείγματα είναι τα αμινοξέα, το HCO_3^-, το $H_2PO_4^-$ κτλ.

Παράδειγμα: Όταν το ιόν $H_2PO_4^-$ λειτουργεί ως οξύ αποβάλλει H^+ και μετατρέπεται σε HPO_4^{2-}, ενώ όταν λειτουργεί ως βάση προσλαμβάνει H^+ και μετατρέπεται σε H_3PO_4.

Τα οξέα χαρακτηρίζονται ως μονοπρωτικά ή πολυπρωτικά, ανάλογα με το αν μπορούν να χάσουν ένα ή και περισσότερα H^+. Π.χ. το CH_3COOH είναι μονοπρωτικό οξύ, ενώ το H_2SO_4 ή το H_3PO_4 είναι πολυπρωτικά οξέα. Επίσης, οι βάσεις χαρακτηρίζονται ως μονοπρωτικές (π.χ. NaOH, KOH) ή πολυπρωτικές (π.χ. $Ca(OH)_2$), ανάλογα με τον αριθμό των ιόντων OH^- που μπορούν να αποδώσουν στα υδατικά τους διαλύματα.

6. Ιοντισμός και διάσταση ηλεκτρολυτών σε υδατικά διαλύματα

Είδαμε ότι η διάσταση θεωρείται πλήρης ενώ ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Στην περίπτωση των οξέων πλήρης ιοντισμός επέρχεται στα λεγόμενα ισχυρά οξέα, π.χ. το HCl:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Αντίθετα, το HCOOH λειτουργεί στα υδατικά του διαλύματα ως ασθενές οξύ και τα αδιάστατα μόρια συνυπάρχουν με μόρια που έχουν ιοντιστεί:

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

Στα υδατικά διαλύματα, ως ισχυρά οξέα θα θεωρούμε τα εξής: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Τα οξέα αυτά θεωρούνται ισχυρά, τόσο κατά Arrhenius όσο και κατά Brönsted - Lowry (σε υδατικά διαλύματα).

Ιοντισμός διπρωτικών οξέων. Τα διπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε δύο στάδια, αποβάλλοντας τα δύο H^+ διαδοχικά. Π.χ για το H_2S:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 1ου ιοντισμού)}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 2ου ιοντισμού)}$$

Ειδικά το H_2SO_4 εμφανίζεται **ισχυρό** στον 1ο ιοντισμό του και ασθενές στο 2ο:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 1ου ιοντισμού)}$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 2ου ιοντισμού)}$$

Τα **υδροξείδια των μετάλλων** της 1ης και της 2ης ομάδας του περιοδικού πίνακα είναι ιοντικές ενώσεις και ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius, οπότε γράφουμε απλά τη διάστασή τους:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Τα άλατα είναι, κατά κανόνα, ιοντικές ενώσεις και με τη διάλυσή τους στο νερό λαμβάνει χώρα διάσταση. Ειδικά, όμως για τα άλατα θα πρέπει να εξετάσουμε και κάτι άλλο: την πιθανή αντίδραση των ιόντων τους με το H_2O, σύμφωνα με την θεωρία Brönsted - Lowry.

Οι ομοιοπολικές βάσεις, όπως η NH_3, οι αμίνες (RNH_2) κτλ. είναι, γενικά, ασθενείς κατά Brönsted - Lowry και παθαίνουν ιοντισμό:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

Υπάρχουν και βάσεις που θεωρούνται ισχυρές, κατά Brönsted - Lowry, π.χ. το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^- κτλ.

Τέλος, τα **άλατα** διίστανται πλήρως, π.χ.:

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

Τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ΟΞΕΑ	Ομοιοπολικές ενώσεις	Ισχυροί ή ασθενείς ηλεκτρολύτες	Ιοντισμός
ΒΑΣΕΙΣ	Ομοιοπολικές ή	Ασθενείς	Ιοντισμός
	Ιοντικές ενώσεις	Ισχυροί	Διάσταση
ΑΛΑΤΑ	Ιοντικές ενώσεις	Ισχυροί	Διάσταση

7. Βαθμός ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη

Ορίζουμε ως βαθμό ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη.

Η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη προσδιορίζεται κυρίως με βάση την τιμή της σταθεράς ιοντισμού (βλ. ενότητα ασθενών οξέων και βάσεων), η οποία δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση, ούτε από την παρουσία κοινών ιόντων.

Ο βαθμός ιοντισμού χαρακτηρίζει την απόδοση της αντίδρασης του ιοντισμού του ηλεκτρολύτη και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Τα ισχυρά οξέα έχουν α = 1, ενώ τα ασθενή οξέα έχουν α < 1. Αποτελεί μέτρο έκφρασης της ισχύος των ηλεκτρολυτών, αλλά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

- Από τη φύση του ηλεκτρολύτη.
- Από τη φύση του διαλύτη.
- Από τη θερμοκρασία.
- Από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.
- Από την παρουσία κοινών ιόντων με τα ιόντα του ηλεκτρολύτη.

8. Η περίπτωση των αλάτων

Το NaCl είναι άλας και στα υδατικά του διαλύματα επέρχεται διάσταση:

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Το υδατικό διάλυμα του NaCl εμφανίζει ουδέτερη συμπεριφορά (ούτε όξινη ούτε βασική).

Ένα υδατικό διάλυμα, όμως, NH_4Cl εμφανίζει όξινη συμπεριφορά. Γιατί; Το NH_4Cl διίσταται στο νερό, σύμφωνα με τη εξίσωση:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

Από τα ιόντα που σχηματίζονται με τη διάσταση, το NH_4^+ είναι το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3. Έτσι, αντιδρά με το νερό, σχηματίζοντας τη συζυγή βάση από την οποία προέρχεται:

$$\underset{\text{οξύ (1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση (2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση (1)}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ (2)}}{H_3O^+}$$

Το ιόν Cl^- προέρχεται από ισχυρό οξύ, το HCl. Και ισχυρό οξύ σημαίνει ότι ιοντίζεται πλήρως, ότι δεν μπορεί δηλαδή να υπάρξει σε υδατικά διαλύματα με τη μορφή μορίων:

$$Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^-$$

Θα επανέλθουμε στα άλατα αργότερα πιο αναλυτικά.

Στην περίπτωση ενός άλατος, αν κάποιο από τα ιόντα του (ή και τα δύο) προέρχεται από ισχυρό οξύ ή ισχυρή βάση, δεν αντιδρά με το νερό, δηλαδή δεν υδρολύεται. Στην περίπτωση που κάποιο από τα ιόντα του άλατος (ή και τα δύο) προέρχεται από ασθενές οξύ (το ανιόν) ή ασθενή βάση (το κατιόν) αντιδρά με το νερό (υδρολύεται) παράγοντας το αντίστοιχο ασθενές οξύ ή ασθενή βάση. Η αντίδραση αυτή είναι σύμφωνη με τη θεωρία Brönsted - Lowry.

Το φαινόμενο αυτό της αντίδρασης ενός ή και των δύο ιόντων ενός άλατος λέγεται υδρόλυση.

Ας δούμε και την περίπτωση του CH_3COONH_4. Αρχικά, η διάσταση του άλατος δίνει τα ιόντα CH_3COO^- και NH_4^+, που προέρχονται αντίστοιχα από το CH_3COOH και την NH_3 (ασθενείς ηλεκτρολύτες). Επομένως, ιοντίζονται (υδρολύονται) και τα δύο ιόντα. Ας δούμε όλο το «πακέτο» των εξισώσεων στην περίπτωση αυτή:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+ \quad \text{διάσταση}$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

9. Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται από την ευκολία με την οποία γίνεται η σχάση του ομοιοπολικού δεσμού Α − Η, όπου Α του στοιχείο που ενώνεται απευθείας με το Η:

$$A \div H \longrightarrow A^{\overline{\cdot\cdot}} + H^+$$

Στην περίπτωση οξέων στα οποία το Η σχηματίζει ένωση μόνο με ένα άλλο στοιχείο (δυαδικές ενώσεις του Η) η σχάση του ομοιοπολικού δεσμού Α−Η καθορίζεται κυρίως από την **ηλεκτραρνητικότητα** και το **μέγεθος** του ατόμου (Α) που ενώνεται με το Η.

Σε μία δεδομένη **περίοδο** του περιοδικού πίνακα η ηλεκτραρνητικότητα του Α είναι αυτή που παίζει τον καθοριστικό ρόλο, δηλαδή η πολικότητα του δεσμού Α−Η. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το άτομο Α, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού Η−Α, διευκολύνοντας την απόσπαση του H^+. Έτσι, η ισχύς του οξέος αυξάνεται. Γενικά, λοιπόν, ισχύει:

Σε μια συγκεκριμένη περίοδο του περιοδικού πίνακα, η ισχύς των οξέων του τύπου Η−Α αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή όπως αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Α που ενώνεται με το Η.

Εφαρμογή 1

Να συγκριθεί η ισχύς των οξέων, CH_4, NH_3, H_2O, HF, καθώς και η ισχύς των συζυγών τους βάσεων.

Με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του ατόμου που ενώνεται με το Η (C < N < O < F) ο δεσμός πολώνεται όλο και περισσότερο και η απόσπαση του H^+ γίνεται πιο εύκολα. Επομένως η ισχύς των οξέων ακολουθεί τη σειρά: $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$.

Οι συζυγείς βάσεις των παραπάνω οξέων είναι: CH_3^-, NH_2^-, HO^-, F^-. Καθώς όσο πιο ισχυρό είναι το συζυγές οξύ τόσο πιο ασθενής η συζυγής βάση, η σειρά ισχύος των συζυγών βάσεων θα είναι ακριβώς η αντίστροφη: $CH_3^- > NH_2^- > HO^- > F^-$.

Σε μία δεδομένη **ομάδα** του περιοδικού πίνακα καθοριστικό ρόλο παίζει το μέγεθος του ατόμου (Α), δηλαδή η ατομική του ακτίνα, και όχι τόσο η ηλεκτραρνητικότητα. Έτσι, όσο αυξάνεται η ατομική ακτίνα του Α ο δεσμός Η−Α εξασθενίζει, το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα και η ισχύς του οξέος αυξάνεται. Γενικά, ισχύει:

Σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα, η ισχύς οξέων του τύπου Η−Α αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, δηλαδή όπως αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου Α που ενώνεται με το Η.

Εφαρμογή 2

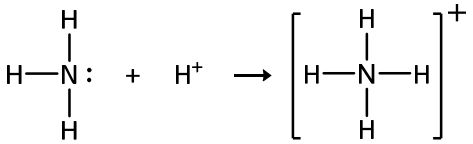
Να συγκριθεί η ισχύς των υδραλογόνων, δηλαδή των οξέων HF, HCl, HBr, HI.

Τα στοιχεία F, Cl, Br και I ανήκουν στα αλογόνα (17η ομάδα του περιοδικού πίνακα) και κατά σειρά στη 2η - 5η περίοδο και επομένως αυτή είναι και η σειρά αύξησης της ατομικής τους ακτίνας. Έτσι, ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:

HF << HCl < HBr < HI

Το HF σχηματίζει διαμοριακά αλυσίδες με δεσμούς υδρογόνου που αποτρέπουν τον ιοντισμό των μορίων σε σχέση με τα μόρια των άλλων υδραλογόνων, HCl, HBr, HI. Ένας ακόμη λόγος που εξηγεί γιατί το HF είναι ασθενές οξύ.

Ανάλογοι κανόνες καθορίζουν και την ισχύ των βάσεων. Π.χ. τα στοιχεία της 15ης ομάδας του περιοδικού πίνακα σχηματίζουν κατά σειρά τα υδρίδια: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 και BiH_3. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα στοιχεία σχηματίζουν 3 ομοιοπολικούς δεσμούς με το Η ενώ διαθέτουν και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, ο βασικός χαρακτήρας π.χ. της NH_3 εκδηλώνεται με την ικανότητα πρόσληψης ενός H^+ και το σχηματισμό ενός 4ου δεσμού N – H:



Η ικανότητα πρόσληψης ενός κατιόντος H^+ μειώνεται με την αύξηση της ατομικής ακτίνας του κεντρικού ατόμου με αποτέλεσμα η σειρά ισχύος του βασικού χαρακτήρα να ακολουθεί τη σειρά: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$. Γενικά, ισχύει:

Ο βασικός χαρακτήρας των υδριδίων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μία περίοδο του περιοδικού πίνακα και από κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα.

Εφαρμογή 3

Να εξηγήσετε γιατί η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το H_2O.

Ο βασικός χαρακτήρας της NH_3 εξαρτάται από την ικανότητα δέσμευσης του κατιόντος H^+ μέσω σχηματισμού δεσμού N−H. Το οξυγόνο είναι πιο δεξιά σε σχέση με το N στον περιοδικό πίνακα και πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Άρα, έλκει ισχυρότερα το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων γεγονός που αποτρέπει την πρόσληψη του H^+. Επομένως, η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το H_2O.

Για τα υδρίδια των στοιχείων η τάση για σχηματισμό οξέων ή βάσεων σε σχέση με τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

	ΟΜΑΔΑ			
	14η (IVA)	15η (VA)	16η (VIA)	17η (VIIA)
2η περίοδος	CH_4 –	NH_3 Ασθενής βάση	H_2O –	HF Ασθενές οξύ
3η περίοδος	SiH_4 –	PH_3 Ασθενής βάση	H_2S Ασθενές οξύ	HCl Ισχυρό οξύ

ο ξ ύ

β ά σ η

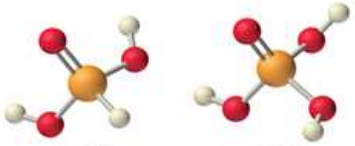
ο ξ ύ

β ά σ η

Περίπτωση οξυγονούχων οξέων. Οξυγονούχα οξέα είναι αυτά που διαθέτουν στο μόριό τους και άτομα οξυγόνου, όπως το H_2SO_4, το HNO_3, το H_3PO_4 κτλ. και στα οποία εμφανίζεται δεσμός O−H. Στα οξέα αυτά η εισαγωγή επιπλέον ατόμων O αυξάνει την ισχύ τους καθώς το O είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο και τραβά το μέρος του τα ηλεκτρόνια. Έτσι, ο δεσμός O−H εξασθενεί και τελικά επέρχεται αύξηση ισχύος του οξέος. Έτσι, π.χ. το H_2SO_3 είναι ασθενές οξύ ενώ το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξύ.

Μπορούμε να πούμε ότι στα οξυγονούχα οξέα η αύξηση του αριθμού οξείδωσης του κεντρικού ατόμου αυξάνει την ισχύ του οξέος.

Το H_3PO_4 είναι ασθενές οξύ, αλλά το H_3PO_3 είναι ασθενέστερο οξύ ενώ το H_3PO_2 δεν εμφανίζει όξινη συμπεριφορά.



(H_3PO_3) (H_3PO_4)

Περίπτωση πολυπρωτικών οξέων. Στην περίπτωση αυτή η ισχύς μειώνεται με τη διαδοχική απόσπαση H^+. Έτσι, π.χ. το H_3PO_4 είναι ισχυρότερο οξύ από το $H_2PO_4^-$ που είναι ισχυρότερο οξύ από το HPO_4^{2-}. Ο λόγος είναι ότι η απόσπαση του 1ου H^+ γίνεται από ουδέτερο μόριο ενώ η απόσπαση του 2ου H^+ γίνεται από αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο και επομένως δυσχεραίνεται. Τέλος, η απόσπαση H^+ από το HPO_4^{2-} είναι ακόμη πιο δυσχερής καθότι το σωματίδιο αυτό έχει ακόμη πιο αρνητικό φορτίο.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$$

10. Επαγωγικό φαινόμενο

Η αντικατάσταση ατόμων H με άλλα άτομα ή ομάδες ατόμων μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στην κατανομή των ηλεκτρονίων στους δεσμούς ενός μορίου. Π.χ. στο μόριο του βουτανίου οι δεσμοί C−H είναι μη πολικοί, καθώς η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του C και του H είναι μικρή. Με την εισαγωγή ενός ατόμου Cl, το ηλεκτραρνητικό άτομο του Cl έλκει το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C−Cl. Έτσι, δημιουργείται έλλειμμα ηλεκτρικού φορτίου (δ^+) στο 1ο άτομο C το οποίο έλκει ηλεκτρόνια του ομοιοπολικού δεσμού με το 2ο άτομο C που με τη σειρά του έλκει ηλεκτρόνια από το 3ο άτομο C. Έτσι, ενώ το κλάσμα αρνητικού φορτίου είναι εντοπισμένο στο άτομο του Cl, το αντίστοιχο κλάσμα θετικού φορτίου είναι διασκορπισμένο σε τρία άτομα C:

Η πόλωση, λοιπόν, δεν περιορίζεται στο άτομο C που είναι ενωμένο με τον υποκαταστάτη, αλλά επεκτείνεται μέσω των ομοιοπολικών δεσμών και στο 2ο και το 3ο άτομο C της αλυσίδας αν και μετά τον τρίτο δεσμό η μετατόπιση των ηλεκτρονίων των δεσμών έχει εξασθενίσει σημαντικά.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επαγωγικό φαινόμενο και παίζει μεταξύ άλλων σημαντικό ρόλο στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ενός ηλεκτρολύτη.

Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων (υποκαταστάστες).

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, όπως το Cl στο παραπάνω παράδειγμα, λέμε ότι προκαλούν το **−I επαγωγικό φαινόμενο** και η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από το είδος του υποκαταστάτη. Η σειρά αύξησης του −I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά κοινών υποκαταστατών είναι η εξής:

$$C_6H_5- < -NH_2 < -OH < -I < -Br < -Cl < -F < -CN < -NO_2 < R_3N^+ \Rightarrow$$

Άλλοι υποκαταστάτες όπως π.χ. τα αλκύλια, τα μέταλλα κτλ. έχουν την τάση να απωθούν τα ηλεκτρόνια προς τα μέρος του άλλου ατόμου και λέμε ότι προκαλούν το **+I επαγωγικό φαινόμενο.** Η σειρά αύξησης του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά κοινών υποκαταστατών είναι:

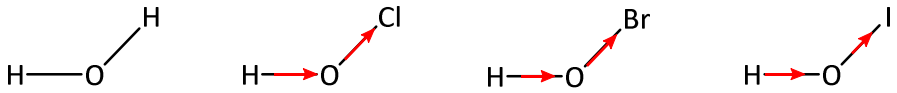
$$H- < CH_3- < C_2H_5- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- < COO^- < O^- \Rightarrow$$

Εφαρμογή 4

Να συγκριθεί ο όξινος χαρακτήρας των οξέων H_2O, HOCl (υποχλωριώδες οξύ), HOBr (υποβρωμιώδες οξύ) και HOI (υποϊωδιώδες οξύ) στα υδατικά τους διαλύματα.

Γιατί κανείς δεν αναφέρει το HOF; Δεν είναι σταθερό!

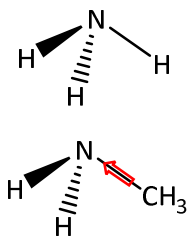
Σε σχέση με το H_2O, στα οξέα HOCl, HOBr και HOI ένα άτομο H έχει αντικατασταθεί από ένα άτομα αλογόνων (Cl, Br, I) που παρουσιάζουν −I επαγωγικό φαινόμενο. Το −I επαγωγικό φαινόμενο πολώνει το δεσμό H−O, με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+, δηλαδή ευνοεί την ισχύ του οξέος. Μάλιστα, καθώς το η ένταση του −I επαγωγικού φαινομένου ακολουθεί τη σειρά: I < Br < Cl, η πόλωση θα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του HOCl και επομένως η απόσπαση H^+ θα είναι ευχερέστερη στην περίπτωση αυτή:



Έτσι, η σειρά ισχύος είναι: HOCl > HOBr > HOI > H_2O

Εφαρμογή 5

Να συγκριθεί ο βασικός χαρακτήρας των βάσεων, NH_3 και CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη) στα υδατικά τους διαλύματα.



Το CH_3- παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο και απωθεί προς το N τα ηλεκτρόνια του δεσμού N − C, με αποτέλεσμα το N να παρουσιάζει περίσσεια αρνητικού φορτίου και να αποκτά μεγαλύτερη ικανότητα για δέσμευση του H^+. Έτσι, η CH_3NH_2 παρουσιάζει ισχυρότερο βασικό χαρακτήρα από την NH_3.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Το είπαμε πάλι: Το συζυγές οξύ διαφέρει από το τη συζυγή του βάση κατά ένα H^+ !

1. Εύρεση συζυγούς οξέος από τη συζυγή βάση και αντίστροφα

Όταν γνωρίζουμε το συζυγές οξύ, αφαιρούμε ένα H^+, δηλαδή ένα άτομο Η και ελαττώνουμε το φορτίο του σωματιδίου που προκύπτει κατά 1. Π.χ.:

$$CH_3COOH \Longrightarrow CH_3COO^-$$

Από την άλλη μεριά, όταν γνωρίζουμε τη συζυγή βάση και θέλουμε να βρούμε το συζυγές οξύ, προσθέτουμε ένα H^+, δηλαδή ένα άτομο Η και αυξάνουμε το φορτίο του σωματιδίου κατά 1:

$$NH_3 \Longrightarrow NH_4^+$$

Έστω π.χ. ότι θέλουμε να συμπληρώσουμε την ιοντική ισορροπία:

$$\underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH} + \underset{\text{βάση}}{;} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{;} + \underset{\text{οξύ}}{HPO_4^{2-}}$$

Το CH_3COOH παίζει το ρόλο του οξέος (άρα πρέπει να χάσει ένα H^+) και μετατρέπεται στο ιόν CH_3COO^-. Το HPO_4^{2-} παίζει επίσης το ρόλο του οξέος, οπότε και αυτό πρέπει να χάσει ένα H^+. Προέρχεται, επομένως, από το PO_4^{3-}:

$$\underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH} + \underset{\text{βάση}}{PO_4^{3-}} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{οξύ}}{HPO_4^{2-}}$$

2. Υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ιόντων σε διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη στα υδατικά του διαλύματα γίνεται από την εξίσωση της διάστασης ή του ιοντισμού του, με βάση τη συγκέντρωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη και τη στοιχειομετρία. Π.χ.:

$$\underset{0{,}01\ M}{HNO_3} + H_2O \rightarrow \underset{0{,}01\ M}{H_3O^+} + \underset{0{,}01\ M}{NO_3^-}$$

$$\underset{0{,}05\ M}{Ca(OH)_2} \rightarrow \underset{0{,}05\ M}{Ca^{2+}} + \underset{0{,}1\ M}{2OH^-}$$

$$\underset{0{,}01\ M}{CaCl_2} \rightarrow \underset{0{,}01\ M}{Ca^{2+}} + \underset{0{,}02\ M}{2Cl^-}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να αναφέρετε με βάση τους ορισμούς:

α) Τρεις διαφορές μεταξύ της βάσης κατά Arrhenius και της βάσης κατά Brönsted - Lowry.

β) Δύο διαφορές μεταξύ της ηλεκτρολυτικής διάστασης και του ιοντισμού των ηλεκτρολυτών. **[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Βάση κατά Arrhenius είναι μία ένωση που όταν διαλυθεί στο νερό δίνει λόγω διάστασης ανιόντα OH^-. Βάση κατά Brönsted - Lowry είναι μία η ουσία που μπορεί να δεχθεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Η βάση κατά Arrhenius εκδηλώνεται μόνο σε υδατικό διάλυμα, όπου παρέχει OH^-, δεν απαιτεί την ύπαρξη ενός οξέος για τη λειτουργία της, ενώ δεν μετατρέπεται σε συζυγές οξύ. Η βάση κατά Brönsted - Lowry παίρνει H^+ (πρωτονιοδέκτης), δεν σχετίζεται αποκλειστικά με υδατικά διαλύματα, απαιτεί την ύπαρξη ενός οξέος για τη λειτουργία της (στο οποίο δίνει το H^+) και μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ. Η θεωρία των Brönsted - Lowry είναι γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται εύκολα σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.

β) Η ηλεκτρολυτική διάσταση γίνεται στις ιοντικές ενώσεις και συνεπάγεται την απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η διάσταση θεωρείται πλήρης καθώς στην ιοντική ένωση τα ιόντα προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Ο ιοντισμός γίνεται στις ομοιοπολικές ενώσεις (που αποτελούνται από μόρια και όχι από ιόντα) και είναι η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων. Σε αντίθεση με τη διάσταση που θεωρείται πλήρης, ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός.

2. Να ταξινομήσετε τα φαινόμενα που περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις σε διαστάσεις ή ιοντισμούς.

α) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

β) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

γ) $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

δ) $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το HCl και η NH_3 είναι ομοιοπολικές ενώσεις και τα ιόντα δημιουργούνται με τη διάλυση στο νερό (άσχετα αν το HCl είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, ενώ η NH_3, ασθενής). Το φαινόμενο είναι, λοιπόν, ιοντισμός.

Από την άλλη μεριά, το NaCl και το KOH είναι ιοντικές ενώσεις και με τη διάλυση στο νερό, τα ιόντα που προϋπάρχουν γίνονται απλά μέρος της υδατικής φάσης. Στις δύο αυτές περιπτώσεις το φαινόμενο είναι διάσταση.

3. Σε υδατικά διαλύματα CH_3COOH **αποκαθίσταται η ισορροπία (Ι):**

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (I)$$

Αν σε διάλυμα του CH_3COOH **προστεθεί** HCl**, αποκαθίσταται η ισορροπία (ΙΙ):**

$$CH_3COOH + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^- \quad (II)$$

Με βάση τις δύο αυτές εξισώσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή; Να εξηγήσετε την επιλογή σας.

α) Το CH_3COOH **είναι το συζυγές οξύ του** $CH_3COOH_2^+$.

β) Το HCl **είναι πιο ασθενές οξύ από το** CH_3COOH.

γ) Το CH_3COO^- **είναι συζυγές οξύ του** CH_3COOH.

δ) Το CH_3COOH **δρα αμφιπρωτικά.**

CH_3COOH: αιθανικό ή οξικό οξύ

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:

$$\underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{οξύ}}{H_3O^+} \quad (I)$$

$$\underset{\text{βάση}}{CH_3COOH} + \underset{\text{οξύ}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{βάση}}{Cl^-} \quad (II)$$

Στην ισορροπία (I) το CH_3COOH παίζει το ρόλο του οξέος και το ιόν CH_3COO^- είναι η συζυγής του βάση. Στην ισορροπία (II) το CH_3COOH παίζει το ρόλο της βάσης και μετατρέπεται στο ιόν $CH_3COOH_2^+$ που είναι το συζυγές της οξύ. Επίσης, το HCl είναι ισχυρό οξύ ενώ το CH_3COOH είναι ασθενές οξύ. Επομένως, οι τρεις πρώτες προτάσεις είναι λανθασμένες. Το CH_3COOH παίζει το ρόλο του οξέος στην ισορροπία (I) και το ρόλο της βάσης στην ισορροπία (II), οπότε χαρακτηρίζεται ως αμφιπρωτική ουσία.
Θα διαλέξουμε επομένως ως σωστή επιλογή την δ.

4. Να συμπληρωθεί ο παρακάτω πίνακας. Να σχολιαστούν οι απαντήσεις.

Να συμπληρώσετε τον πίνακα, καθώς διαβάζετε την απάντηση.

	Συζυγές οξύ	Συζυγής βάση
Α	$HClO_4$	
Β	NH_4^+	
Γ	HSO_4^-	
Δ	NH_3	
Ε		CN^-
ΣΤ		HSO_3^-
Ζ		SO_3^{2-}

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Α. ClO_4^-. Με αποβολή H^+ το οξύ $HClO_4$ μετατρέπεται στη συζυγή βάση.

Β. NH_3. Με αποβολή H^+ το ιόν NH_4^+ μετατρέπεται στη συζυγή του βάση (NH_3).

Μα, εμείς ξέραμε ότι η NH_3 είναι ασθενής βάση. Όμως, παρουσία πολύ ισχυρής βάσης θα αναγκαστεί να παίξει το ρόλο του οξέος, καθώς θα έχει μικρότερη τάση να πάρει H^+ σε σχέση με την ισχυρότερη βάση. Πάντως, μην αναιρείται ότι ξέρετε. Για μας και για τα υδατικά διαλύματα, η NH_3 θα είναι για πάντα η «αγαπημένη» μας ασθενής βάση.

Γ. SO_4^{2-}. Το HSO_4^- για να λειτουργήσει ως οξύ αποβάλλει ένα H^+:

$$\underset{\text{οξύ}}{HSO_4^-} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{SO_4^{2-}} + \underset{\text{οξύ}}{H_3O^+}$$

Δ. NH_2^-. Η περίπτωση αυτή είναι ίσως η πιο περίεργη και αν δεν την καλοσκεφτούμε θα γράψουμε NH_4^+. Μα, έτσι η NH_3 θα έπαιρνε H^+ και θα ήταν βάση! Για να παίξει το ρόλο του οξέος θα πρέπει να χάσει H^+ μετατρεπόμενη σε NH_2^-.

Ε. HCN.

Ζ. H_2SO_3.

ΣΤ. HSO_3^-.

Το HSO_3^- είναι αμφιπρωτικό ιόν, δηλαδή μπορεί να παίξει και το ρόλο του οξέος και το ρόλο της βάσης, οπότε μπορεί και να πάρει ένα H^+ (μετατρεπόμενο σε H_2SO_3) και να δώσει ένα H^+ (μετατρεπόμενο σε SO_3^{2-}).

$$\underset{\text{οξύ}}{H_2SO_3} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{HSO_3^-} + \underset{\text{οξύ}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{οξύ}}{HSO_3^-} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{SO_3^{2-}} + \underset{\text{οξύ}}{H_3O^+}$$

5. Κάθε μία από τις ακόλουθες ισορροπίες είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Α) $HCN + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CN^-$ **Β)** $HCO_3^- + CN^- \rightleftharpoons HCN + CO_3^{2-}$

Γ) $H_2S + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + HS^-$

Να κατατάξετε τα οξέα HCN, HCO_3^-, H_2O **και** H_2S **κατά σειρά ελαττωμένης ισχύος.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από την 1η ισορροπία προκύπτει: $HCN > H_2O$. Από τη 2η ισορροπία, για τον ίδιο λόγο καταλαβαίνουμε ότι: $HCO_3^- > HCN$. Τέλος, από την 3η ισορροπία, έχουμε: $H_2S > HCO_3^-$. Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων προκύπτει: $H_2S > HCO_3^- > HCN > H_2O$.

6. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2**) είναι ομοιοπολική οργανική ένωση, που στα υδατικά της διαλύματα εμφανίζεται ως ασθενής βάση, ισχυρότερη όμως από την** NH_3**.**

α) Να γράψετε την εξίσωση που δηλώνει τις βασικές ιδιότητες της CH_3NH_2 **στα υδατικά της διαλύματα. Να εξηγήσετε αν πρόκειται για διάσταση ή ιοντισμό.**

β) Να ταξινομήσετε τα οξέα NH_4^+, $CH_3NH_3^+$ **και** HCl **κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.**

Η μεθυλαμίνη ανήκει στις πρωτοταγείς αμίνες του τύπου $C_vH_{2v+1}NH_2$, που είναι οργανικές ενώσεις με ασθενείς βασικές ιδιότητες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

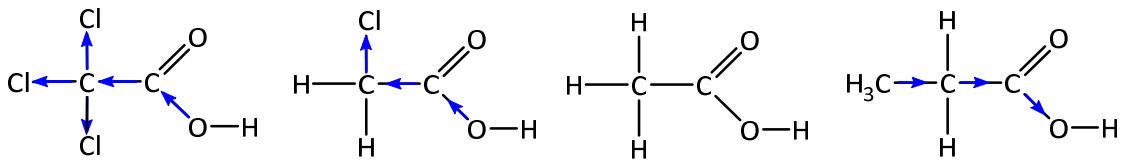
Η CH_3NH_2 είναι ομοιοπολική ένωση και τα ιόντα σχηματίζονται μόνο με τη διάλυσή της στο νερό (ιοντισμός):

β) Το HCl είναι ισχυρό οξύ. Από την άλλη μεριά, αφού η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της NH_3 θα ισχύει ότι το $CH_3NH_3^+$ είναι ασθενέστερο από το NH_4^+. Άρα η σειρά ισχύος (από το ασθενέστερο προς το ισχυρότερο θα είναι: $CH_3NH_3^+$, NH_4^+, HCl.

7. Πώς με βάση τη δομή των μορίων ερμηνεύεται η σχετική σειρά ισχύος των οξέων, $Cl_3CCOOH > ClCH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$ **στα υδατικά διαλύματα;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε σχέση με το CH_3COOH το $ClCH_2COOH$ έχει ένα άτομο Cl με −I επαγωγικό φαινόμενο που έλκει προς το μέρος του μέσω των ομοιοπολικών δεσμών τα ηλεκτρόνια, εξασθενίζοντας έτσι το δεσμό O−H. Ως αποτέλεσμα το $ClCH_2COOH$ είναι πιο ισχυρό οξύ από το CH_3COOH. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στο οξύ Cl_3CCOOH στο οποίο υπάρχουν τρία άτομα Cl με −I επαγωγικό φαινόμενο και επομένως ο δεσμός O−H εξασθενίζει περισσότερο και έτσι το Cl_3CCOOH είναι πιο ισχυρό από το $ClCH_2COOH$. Αντίθετα, στο CH_3CH_2COOH το μεθύλιο που έχει αντικαταστήσει ένα άτομο H παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο άτομο του O ενισχύοντας το δεσμό O−H. Έτσι, το CH_3CH_2COOH είναι πιο ασθενές οξύ από το CH_3COOH. Η μετακίνηση φορτίων λόγω του επαγωγικού φαινομένου στα παραπάνω οξέα εμφανίζεται στο σχήμα που ακολουθεί:



8. Να συγκρίνετε την ισχύ των βάσεων, NH_3, τριφθοροαμίνη (NF_3), υδροξυλαμίνη (NH_2OH) και μεθυλαμίνη (CH_3NH_2). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στην τριφθοροαμίνη (NF_3) τα τρία άτομα Η έχουν αντικατασταθεί με τρία άτομα F ενώ στην υδροξυλαμίνη (NH_2OH) ένα άτομο Η έχει αντικατασταθεί με ένα −OH. Τα άτομα του F εμφανίζουν ισχυρό −I επαγωγικό φαινόμενο και αποσύρουν αρνητικό φορτίο από το άτομο του N. Καθώς η ισχύς μιας βάσης σχετίζεται με την ικανότητά της να δεσμεύσει ένα ιόν H^+, η NF_3 θα είναι πολύ ασθενέστερη βάση από την NH_3. Το −OH εμφανίζει ασθενέστερο −I επαγωγικό φαινόμενο με αποτέλεσμα η NH_2OH να είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3 αλλά ισχυρότερη από την NF_3. Τέλος, στη CH_3NH_2 το μεθύλιο έχει +I επαγωγικό φαινόμενο και ενισχύει το αρνητικό φορτίο στο άτομο του N και ο βασικός χαρακτήρας της βάσης ενισχύεται. Τελικά: $NF_3 < NH_2OH < NH_3 < CH_3NH_2$

9. Το νιτροοξικό οξύ (O_2N-CH_2COOH) **είναι πολύ ισχυρότερο οξύ από το οξικό οξύ** (CH_3COOH)**.**

α) Πως μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός αυτό;

Α) Η ομάδα $-NO_2$ **παρουσιάζει** −I **επαγωγικό φαινόμενο**

Β) Η ομάδα $-NO_2$ **παρουσιάζει** +I **επαγωγικό φαινόμενο**

Γ) Ο δεσμός O−H **του καρβοξυλίου γίνεται ισχυρότερος παρουσία της ομάδας** $-NO_2$

Δ) Το O **του δεσμού** O−H **του καρβοξυλίου αποκτά περισσότερο αρνητικό φορτίο παρουσία της ομάδας** $-NO_2$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Α. **β)** Η εισαγωγή της ομάδας $-NO_2$ που παρουσιάζει ισχυρό −I επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα της έλξη των ηλεκτρονίων των ομοιοπολικών δεσμών προς το μέρος της. Τελικά, ο δεσμός O−H εξασθενίζει και το οξύ γίνεται ισχυρότερο.

10. Διαλύουμε 0,37 g $Ca(OH)_2$ **και** 1,6 g NaOH **σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου** 500 mL**. Στο διάλυμα αυτό, ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων OH^-;**

Το NaOH και το $Ca(OH)_2$ είναι ιοντικές ενώσεις και ισχυρές βάσεις (διάσταση).

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τις συγκεντρώσεις των δύο βάσεων. Για το $Ca(OH)_2$:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{0,37}{74} = 0,005\,mol, \quad c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{0,5} = 0,01\,M$$

Για το NaOH: $n = \frac{m}{M_r} = \frac{1,6}{40} = 0,04\,mol, \quad c_2 = \frac{n}{V} = \frac{0,04}{0,5} = 0,08\,M$

Από τις εξισώσεις διάστασης των δύο βάσεων προκύπτει:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$
0,01 M 0,02 M

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
0,08 M 0,08 M

Επομένως: $[OH^-]_{ολ} = 0,02 + 0,08 = 0,1$ M.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

10.1. Ηλεκτρολυτική διάσταση είναι:
Α) η δημιουργία ιόντων σε μία ομοιοπολική ένωση
Β) η μετατροπή μιας ομοιοπολικής ένωσης σε ιοντική με τη διάλυσή της στο νερό
Γ) η πλήρης ή μερική μετατροπή μίας ένωσης σε ιόντα κατά τη διάλυσή της στο νερό
Δ) η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος μιας ιοντικής ένωσης με τη διάλυσή της στο νερό

10.2. Ποια είναι η καλύτερη περιγραφή για ένα ιόν Na^+ σε υδατικό διάλυμα NaCl;
Α) Βρίσκεται σε επαφή με ένα ιόν Cl^-
Β) Γειτνιάζει με το θετικό άκρο μορίων νερού
Γ) Απαντάται με τη μορφή εφυδατωμένου ιόντος
Δ) Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις του ιόντος Na^+ με τα μόρια του διαλύτη στο διάλυμα

10.3. Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής (μοριακής) ένωσης είναι:
Α) η πρόσληψη ή αποβολή ηλεκτρονίων απ΄ αυτή
Β) η μετατροπή της σε ιόντα, όταν αυτή βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο
Γ) η διαδικασία μετατροπής των μορίων της σε ηλεκτρικά δίπολα
Δ) ο σχηματισμός ιόντων κατά τη διάλυσή της στο νερό

10.4. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:
i. όταν ένα οξύ αντιδρά με μία βάση παράγονται:
Α) αλάτι και νερό Β) νέα βάση και νέο οξύ
Γ) κατιόντα H^+ και ανιόντα OH^-
ii. Μία ουσία λειτουργεί ως βάση όταν:
Α) παρέχει πρωτόνια Β) αποβάλει ηλεκτρόνια
Γ) δέχεται πρωτόνια Δ) ελευθερώνει OH^-

10.5. Ποιο από τα παρακάτω οξέα ιοντίζεται πλήρως στο νερό; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) $HClO_4$ Β) HF Γ) H_2S Δ) HCN

10.6. Από τις παρακάτω ενώσεις ασθενής ηλεκτρολύτης είναι το: [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) HNO_3 Β) KNO_3 Γ) HF Δ) HCl

10.7. Ποια από τα σωματίδια που ακολουθούν είναι η συζυγής βάση του H_2SO_4; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) SO_4^{2-} Β) HSO_4^- Γ) H_2SO_3 Δ) H_2S

10.8. Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα δε μπορεί ποτέ να δράσει ως οξύ κατά Brönsted - Lowry;
Α) Το ClO_3^- Β) Το HCl Γ) Το HCO_3^- Δ) Η NH_3

10.9. Με βάση τις χημικές εξισώσεις,

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$$
$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

το ανιόν HSO_3^- χαρακτηρίζεται ως:
Α) οξύ Β) βάση
Γ) αμφιπρωτική ουσία Δ) πρωτονιοδότης

10.10. Στη χημική εξίσωση, $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$, το νερό συμπεριφέρεται ως:
Α) βάση Β) οξύ
Γ) πρωτονιοδότης Δ) αμφολύτης

10.11. Ποιό το συζυγές οξύ και η συζυγής βάση του HPO_4^{2-};
Α) το $H_2PO_4^-$ και το PO_4^{3-} Β) το PO_4^{3-} και το $H_2PO_4^-$
Γ) το $H_2PO_4^-$ και το $H_2PO_4^-$ Δ) το H_3PO_4 και το PO_4^{3-}

10.12. Το H_3PO_4 είναι ισχυρότερο οξύ από το HClO, γιατί:
Α) έχει μεγαλύτερη τάση να αποδίδει H^+
Β) περιέχει περισσότερα άτομα Η ανά μόριο
Γ) είναι περισσότερο ευδιάλυτο στο νερό
Δ) αντιδρά με μεγαλύτερο αριθμό βάσεων

10.13. Αν η φαινόλη, C_6H_5OH, εμφανίζει ιδιότητες ασθενούς οξέος κατά Brönsted - Lowry ποια εξίσωση περιγράφει τον ιοντισμό της στα υδατικά της διαλύματα;
Α) $C_6H_5OH + H_2O \rightarrow C_6H_5O^- + H_3O^+$
Β) $C_6H_5OH \rightarrow C_6H_5^+ + OH^-$
Γ) $C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$
Δ) $C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5^+ + OH^-$

10.14. Αν η CH_3NH_2 εμφανίζει ιδιότητες ασθενούς βάσης κατά Brönsted - Lowry ποια εξίσωση περιγράφει τον ιοντισμός της στα υδατικά της διαλύματα;
Α) $CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NH^- + H^+$
Β) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH^- + H_3O^+$
Γ) $CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3NH_3 + H_3O^+$
Δ) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3 + OH^-$
Ε) Καμία από τις παραπάνω

10.15. Από τα οξέα HCl, HF, H_2SO_3, H_2SO_4, HNO_3 και H_3PO_4 πόσα θεωρούνται ισχυρά;
Α) 5 Β) 4 Γ) 2 Δ) 3

10.16. Αν η παρακάτω ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, ποια είναι η πιο ισχυρή βάση του συστήματος;

$$HPO_4^{2-} + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2PO_4^- + CO_3^{2-}$$

Α) HPO_4^{2-} Β) HCO_3^- Γ) $H_2PO_4^-$ Δ) CO_3^{2-}

10.17. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή όχι (Λ). Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
Α) Όλοι οι ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι ιοντικές ενώσεις.
Β) Κατά τον ιοντισμό της NH_3 σε υδατικό της διάλυμα το ιόν OH^- είναι η συζυγής της βάση.
Γ) Όλα τα οξέα σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry είναι υδρογονούχες ενώσεις.
Δ) Ένα πολύ ασθενές οξύ βρίσκεται στα υδατικά του διαλύματα κυρίως με τη μορφή της συζυγούς του βάσης.
Ε) Για τη μεταφορά H^+ από ένα οξύ σε μία βάση, σύμφωνα με τη θεωρία Bronsted - Lowry, δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του νερού.
ΣΤ) Η συζυγής βάση οποιουδήποτε οξέος είναι ένα ανιόν.

Ζ) Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, βάση είναι κάθε ουσία που μπορεί να προσλάβει ζεύγος ηλεκτρονίων.
Η) Το ιόν $H_2PO_4^-$ μπορεί να συμπεριφερθεί ως αμφολύτης. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Θ) Επειδή το HNO_2 είναι ισχυρότερο οξύ από το HCN, το CN^- είναι ισχυρότερη βάση από το NO_2^-. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Ι) Η θεωρία Brönsted - Lowry είναι γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.
Κ) Το φαινόμενο του σχηματισμού ιοντικού διαλύματος με τη διάλυση NaCl στο νερό χαρακτηρίζεται ως ιοντισμός.

10.18. Η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση,

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons \mathbf{NH_4Cl(s)}$$

μπορεί να εξηγηθεί:
Α) μόνο με τη θεωρία του Arrhenius
Β) μόνο με τη θεωρία Bronsted - Lowry
Γ) και με τις δύο παραπάνω θεωρίες
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

10.19. Για καθεμιά από τις παρακάτω εξισώσεις και για την κατεύθυνση που δείχνει το βέλος, να καθορίσετε ποιο από τα αντιδρώντα μόρια συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brönsted - Lowry. Για κάθε οξύ να γράψετε τη συζυγή του βάση.

α) $NH_4^+ + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+$
β) $HCOO^- + H_2O \rightarrow HCOOH + OH^-$
γ) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10.20. Στην υγρή αμμωνία εμφανίζεται η ισορροπία:

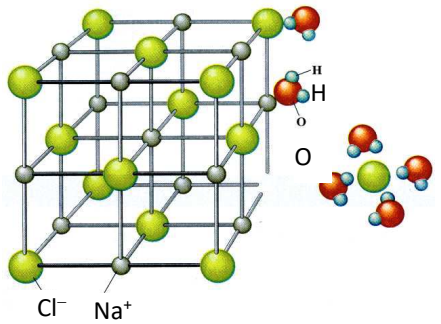
$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$

Ποια είναι τα οξέα και οι βάσεις σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry στην ισορροπία αυτή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.21. Για όλες τις ισορροπίες που ακολουθούν να χαρακτηρίσετε το κάθε σωματίδιο με το γράμμα Ο (οξύ), Β (βάση), ή Α (αμφιπρωτικό σώμα).

Α) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
Β) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
Γ) $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
Δ) $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$

10.22. Να εξηγήσετε το μηχανισμό της διάλυσης των ιοντικών ενώσεων στο νερό σχολιάζοντας το σχήμα που ακολουθεί. Τι είναι τα εφυδατωμένα ιόντα;



10.23. Να συμπληρωθούν οι εξισώσεις που ακολουθούν. Προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η κάθε ισορροπία;

α) $HCl + F^- \rightleftharpoons$ β) $HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons$
γ) $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons$ δ) $CH_3COO^- + H_2CO_3 \rightleftharpoons$

Τα οξέα HCl, $HClO_4$ και H_2SO_4 είναι ισχυρά οξέα. Το HF, το CH_3COOH και το H_2CO_3 είναι ασθενή οξέα (το H_2CO_3 ασθενέστερο οξύ από το CH_3COOH).

10.24. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $HCN + HCO_3^- \rightleftharpoons CN^- + H_2CO_3$. Αν η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, ποια είναι η ισχυρότερη βάση του συστήματος; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.25. Στα υδατικά του διαλύματα το ιόν Fe^{3+} απαντάται με τη μορφή του συμπλόκου ιόντος $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. Σε ένα τέτοιο διάλυμα ισχύει η ισορροπία:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Ποιος ο ρόλος καθενός από τα σωματίδια της ισορροπίας με βάση τη θεωρία Brönsted - Lowry;

10.26. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω ισορροπίες σε υδατικά διαλύματα:

α) $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons$ …….. + …….
β) ……. + ……. $\rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
γ) $HSO_4^- + S^{2-} \rightleftharpoons$ …… + …….

10.27. Το ιόν NH_2^- (ανιόν αμιδίου) λειτουργεί ως ισχυρή βάση στα υδατικά διαλύματα. Ποια χημική εξίσωση δικαιολογεί τη συμπεριφορά της αυτή, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry; Ποιο είναι το συζυγές οξύ του NH_2^-;

10.28. Είναι γνωστό ότι σε υδατικά διαλύματα το HCl και η NH_3 αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$$

Όμως, η παραπάνω αντίδραση γίνεται και σε άλλους διαλύτες ή ακόμη και χωρίς διαλύτη. Έτσι, π.χ. η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ HCl και NH_3 που έχουν διαλυθεί σε βενζόλιο (C_6H_6). Το προϊόν είναι πάλι NH_4Cl το οποίο στην περίπτωση αυτή καταβυθίζεται ως ίζημα:

$$HCl(\text{βενζόλιο}) + NH_3(\text{βενζόλιο}) \rightarrow NH_4^+Cl^-(s) \quad (1)$$

Το HCl και η NH_3 αντιδρούν ακόμα και σε αέρια φάση:

$$HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4^+Cl^-(s) \quad (2)$$

Να εξηγήσετε γιατί οι αντιδράσεις (1) και (2) εξηγούνται με τη θεωρία Brönsted - Lowry αλλά όχι με αυτή του Arrhenius.

10.29. α) Ποια είναι η συζυγής βάση των ακόλουθων οξέων: $HClO_4$, H_2S, PH_4^+, HCO_3^-; β) Ποιο είναι το συζυγές οξύ των ακόλουθων βάσεων: CN^-, SO_4^{2-}, H_2O, HCO_3^-;

10.30. Το ιόν HSO_3^- είναι αμφιπρωτικό ιόν.
α) Να γράψετε την εξίσωση με το νερό, όπου το ιόν αυτό δρα, i. ως ασθενές οξύ και ii. ως ασθενής βάση.
β) Να γράψετε πως αντιδρά το HSO_3^- με: i. NH_3 και ii. με HCl. Ποια είναι σε κάθε περίπτωση τα συζυγή ζεύγη;

10.31. α) Να αναφέρετε τρεις ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius και τρεις ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry.
β) Όταν το οξείδιο του λιθίου (Li_2O) διαλύεται στο νερό, σχηματίζονται ιόντα OH^-, λόγω της αντίδρασης του ιόντος O^{2-} με το H_2O. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης αυτής καθώς και τα ζεύγη συζυγών οξέων - βάσεων.

10.32. Το $(CH_3)_2NH_2^+$ είναι ένα ασθενές οξύ, που στα υδατικά του διαλύματα ιοντίζεται σε μικρό βαθμό.
α) Ποια είναι η συζυγής του βάση;
β) Ποια εξίσωση περιγράφει τη σχετική οξεοβασική ισορροπία;
γ) Να συγκρίνετε το βασικό χαρακτήρα της συζυγούς βάσης και του ιόντος Cl^-.

10.33. Σε διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία (1):

$$Br_2(aq) + 3H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + BrO^-(aq) + Br^-(aq)$$

α) Ποια από τις παρακάτω ουσίες πρέπει να διαλύσουμε στο διάλυμα της ισορροπίας (1), χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε να μειωθεί η $[H_3O^+]$;
Α) KNO_3 Β) NaBr Γ) Br_2 Δ) NaCl
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.34. Τα οξέα HCl και $HClO_4$ θεωρούνται και τα δύο ισχυρά στα υδατικά τους διαλύματα. Σε ένα διαλύτη που λειτουργεί ως ασθενέστερη βάση από το νερό, π.χ. το διαιθυλαιθέρα, $(C_2H_5)_2O$ ισχύουν οι εξισώσεις:

$$HClO_4 + (C_2H_5)_2O \rightarrow ClO_4^- + (C_2H_5)_2OH^+$$

$$HCl + (C_2H_5)_2O \rightleftharpoons Cl^- + (C_2H_5)_2OH^+$$

Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων στο διαθυλαιθέρα, καθώς και την ισχύ των δύο συζυγών βάσεων στο διαλύτη αυτό. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ – ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ – ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

10.35. Ποιά είναι η σωστή σειρά ισχύος των βάσεων F^-, Cl^-, Br^-, I^-;
Α) $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ Β) $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$
Γ) $Cl^- > Br^- > I^- > F^-$ Δ) $Cl^- > Br^- > I^- > F^-$

10.36. Ποιό από τα παρακάτω άτομα ή ομάδα ατόμων εμφανίζει −I επαγωγικό φαινόμενο;
Α) Το −Br Β) Το $-CH_2CH_3$ Γ) το $-CH_3$ Δ) Το $-COO^-$

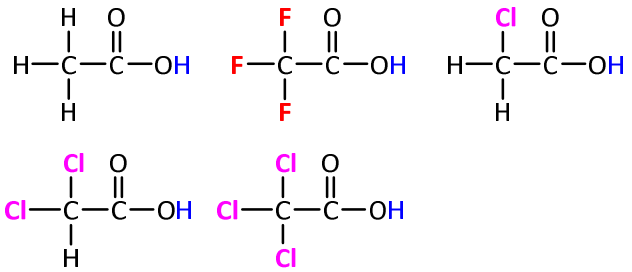
10.37. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2) είναι:
Α) ισχυρότερη βάση από την NH_3 λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Β) ισχυρότερη βάση από την NH_3 λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Γ) ασθενέστερη βάση από την NH_3 λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Δ) ασθενέστερη βάση από την NH_3 λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$

10.38. Το οξύ $Y-CH_2COOH$ (όπου Y υποκαταστάτης) είναι ασθενέστερο οξύ από το CH_3COOH και επομένως:
Α) ο υποκαταστάτης −Y έχει −I επαγωγικό φαινόμενο
Β) ο υποκαταστάτης −Y έχει +I επαγωγικό φαινόμενο
Γ) με την εισαγωγή του −Y ο δεσμός H−O του −COOH γίνεται ασθενέστερος
Δ) με την εισαγωγή του −Y το άτομο C του −COOH αποκτά περισσότερο θετικό φορτίο

10.39. Το γλυκολικό οξύ ($HOCH_2COOH$) είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH.
α) Πως μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός αυτό;
Α) Το −OH παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο
Β) Το −OH παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο
Γ) Ο δεσμός O−H του καρβοξυλίου γίνεται ισχυρότερος με την εισαγωγή του −OH
Δ) Το O του δεσμού O−H του καρβοξυλίου αποκτά περισσότερο αρνητικό φορτίο με την εισαγωγή του −OH
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

10.40. Δίνονται τα οξέα: Αιθανικό οξύ (CH_3COOH), φαινυλοαιθανικό οξύ ($C_6H_5CH_2COOH$), φθοροαιθανικό οξύ (FCH_2COOH). Η σειρά ισχύος ως οξέα στα υδατικά τους διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας είναι:
$CH_3COOH < C_6H_5CH_2COOH < FCH_2COOH$
α) Η σειρά αυτή ισχύος εξηγείται καθώς:
Α) το C_6H_5- παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο ενώ το F− παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο
Β) το C_6H_5- παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο ενώ το F− παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο
Γ) τόσο το C_6H_5- όσο και το F− παρουσιάζουν +I επαγωγικό φαινόμενο αλλά το C_6H_5- το παρουσιάζει εντονότερα
Δ) τόσο το C_6H_5- όσο και το F− παρουσιάζουν −I επαγωγικό φαινόμενο αλλά στο F− είναι πιο έντονο
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

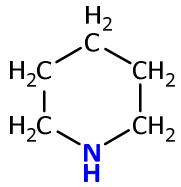
10.41. Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων που ακολουθούν στα υδατικά τους διαλύματα: CH_3COOH, F_3CCOOH, $ClCH_2COOH$, $Cl_2CHCOOH$, Cl_3CCOOH. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

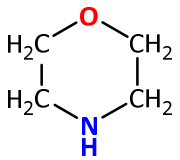


10.42. Η αιθανόλη δεν εμφανίζει όξινο χαρακτήρα όπως όλες οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες. Η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη (CF_3CH_2OH), όμως, εμφανίζει ένα πολύ ασθενή όξινο χαρακτήρα. Να εξηγήσετε γιατί η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη είναι πολύ ισχυρότερο οξύ από την αιθανόλη.

10.43. α) Να ταξινομήστε τις βάσεις NH_3, CH_3NH_2 και $(CH_3)_2NH$ σε σχέση με την ισχύ τους στα υδατικά τους διαλύματα. β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

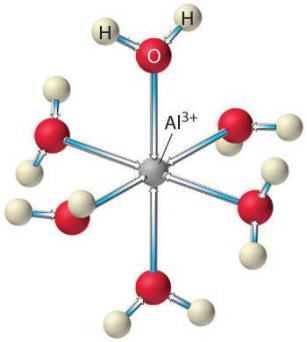
10.44. Η μορφολίνη και η πιπεριδίνη είναι ασθενείς ετερο-κυκλικές οργανικές βάσεις με την εξής δομή:


πιπεριδίνη


μορφολίνη

α) Ποια από τις δύο βάσεις είναι η πιο ισχυρή;
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.45. Είναι γνωστό ότι τα μόρια του χημικά καθαρού H_2O ιοντίζονται ελάχιστα στην υγρή του κατάσταση. Αντίθετα τα μόρια του H_2O που είναι ενωμένα μέσω του ατόμου του οξυγόνου με το Al^{3+} σχηματίζοντας το σύμπλοκο ιόν, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (δες το σχήμα) ιοντίζονται σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό. Να εξηγήσετε γιατί.



$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

10.46. Το O και το S ανήκουν στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα και στη 2η και 3η περίοδο, αντίστοιχα. Τα δύο αυτά στοιχεία σχηματίζουν ανάλογες οργανικές ενώσεις, τις αλκοόλες (ROH) και τις θειόλες (RSH). Μάλιστα οι θειόλες είναι πολύ ισχυρότερα οξέα από τις αλκοόλες, π.χ. η CH_3OH έχει pK_a = 15,5 ενώ η CH_3SH έχει pK_a = 8,3. Να εξηγήσετε γιατί οι θειόλες είναι πιο όξινες από τις αντίστοιχες αλκοόλες.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

10.47. Το θαλασσινό νερό περιέχει κυρίως τα ιόντα Na^+, Mg^{2+} και Cl^-. Αν θεωρήσουμε ότι το θαλασσινό νερό περιέχει μόνο NaCl 0,45 M και $MgCl_2$ 0,05 M, ποιες είναι οι τιμές των $[Na^+]$, $[Mg^{2+}]$ και $[Cl^-]$ στο θαλασσινό νερό;

10.48. Δοχείο όγκου 1 m^3 (= 1000 L) είναι γεμάτο με νερό. Στο δοχείο αυτό διαλύεται το περιεχόμενο 4 φακέλων με 100 g tuboflo (εμπορικό προϊόν που περιέχει NaOH και ξεβουλώνει τις αποχετεύσεις) ο καθένας. Ποια είναι η $[OH^-]$ στο διάλυμα που προκύπτει; Η μεταβολή του όγκου με την προσθήκη της στερεάς ουσίας θεωρείται αμελητέα. Να θεωρήσετε ότι κάθε φακελάκι περιέχει καθαρό NaOH.

Χημεία και… τέρατα: *J. N. Brønsted, «Μερικές παρατηρήσεις για τη θεωρία περί οξέων και βάσεων…»*

Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (1923), Τόμος 42, Σελ. 718-728 – Απόσπασμα: Ελεύθερη μετάφραση

Μπορούμε να εκφράσουμε τις βασικές ιδιότητες της αμμωνίας με την εξίσωση (1):

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+ \quad (1)$$

ή με την εξίσωση (2):

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH \quad (2).$$

Αν δεχτούμε την εξίσωση (2) ως μία κατάλληλη εξίσωση για τον χαρακτηρισμό των βάσεων θα είμαστε υποχρεωμένοι να γράφουμε διαφορετικές εξισώσεις για κάθε ένα διαφορετικό διαλύτη. Όμως, οι θεωρήσεις περί οξέων και βάσεων θα πρέπει να έχουν γενική μορφή και ανεξάρτητα από τη φύση του διαλύτη. Για το λόγο αυτό θα πρέπει να δεχτούμε την εξίσωση (2) ως έναν απόλυτο ορισμό για μία βάση.

Τα παραπάνω μπορούν να αποσαφηνιστούν με τον ακόλουθο τρόπο: «Οξέα είναι ουσίες που μπορούν να παραχωρήσουν κατιόντα υδρογόνου και βάσεις ουσίες που μπορούν να προσλάβουν κατιόντα υδρογόνου». Η ουσία του ορισμού αυτού μπορεί να αποδοθεί σχηματικά με την ακόλουθη έκφραση,

$$\underset{\text{(οξύ)}}{A} \rightleftharpoons \underset{\text{(βάση)}}{B} + H^+$$

με την οποία δεν λέμε τίποτα για τις ιδιότητες των ουσιών A και B ούτε για το ηλεκτρικό τους φορτίο. Έτσι, αν η A είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, η B θα έχει αρνητικό φορτίο:

$$\underset{\text{(οξύ)}}{CH_3COOH} \rightleftharpoons \underset{\text{(βάση)}}{CH_3COO^-} + H^+$$

Επίσης, αν η A έχει θετικό φορτίο, η B θα πρέπει να είναι ηλεκτρικά ουδέτερη:

$$\underset{\text{(οξύ)}}{NH_4^+} \rightleftharpoons \underset{\text{(βάση)}}{NH_3} + H^+$$

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 17 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (4x17 = 68 μονάδες).

1. Μία ουσία συμπεριφέρεται ως οξύ, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, όταν:
Α) παρέχει πρωτόνια Β) αποβάλει ηλεκτρόνια
Γ) δέχεται πρωτόνια Δ) ελευθερώνει OH^-

2. Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα δεν μπορεί ποτέ να δράσει ως οξύ κατά Brönsted - Lowry;
Α) το NO_3^- Β) το HSO_3^- Γ) το HSO_4^- Δ) η NH_3

3. Έστω η ισορροπία: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Σύμφωνα με τη θεωρία των Brönsted - Lowry η αμμωνία (NH_3) στην παραπάνω αντίδραση συμπεριφέρεται ως:
Α) οξύ Β) αμφιπρωτική ουσία
Γ) βάση Δ) δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4. Στη χημική εξίσωση: $HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$, το νερό συμπεριφέρεται ως:
Α) βάση Β) οξύ
Γ) πρωτονιοδότης Δ) αμφολύτης [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Ποια από τα μόρια ή ιόντα που ακολουθούν, I. PO_4^{3-}, II. HPO_4^{2-} και III. $H_2PO_4^-$ μπορούν να δράσουν αμφιπρωτικά:
Α) Το I, το II και το III Β) Το I και το III
Γ) Το II και το III Δ) Μόνο το I

6. Ποιό από τα παρακάτω συστήματα αποτελεί συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry;
Α) HCN, CN^- Β) H_3O^+, OH^-
Γ) H_2CO_3, CO_3^{2-} Δ) NH_4^+, NH_2^- [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Ποιο από τα παρακάτω ζεύγη αποτελεί συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry;
Α) H_3O^+ - OH^- Β) H_2S - S^{2-}
Γ) HS^- - S^{2-} Δ) HCl - H_3O^+ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8. Η συζυγής βάση του H_2SO_4 είναι το:
Α) SO_4^{2-} Β) HSO_4^- Γ) H_2SO_3 Δ) H_2S
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

9. Για την ισορροπία που ακολουθεί,
$$HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + H_2O$$
ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή:
Α) Το συζυγές οξύ του H_3O^+ είναι το H_2O
Β) Η συζυγής βάση του $HC_2O_4^-$ είναι το $H_2C_2O_4$
Γ) Το συζυγές οξύ του H_2O είναι το H_3O^+
Δ) Το $HC_2O_4^-$ συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brönsted - Lowry

10. Ποιο από τα παρακάτω οξέα είναι ασθενής ηλεκτρολύτης στο νερό;
Α) HF Β) HCl Γ) HBr Δ) HI
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Ποια από τις παρακάτω επιλογές περιλαμβάνει μόνο περιπτώσεις ισχυρών βάσεων κατά Brönsted - Lowry;
Α) Το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^-
Β) Η NH_3 και η CH_3NH_2
Γ) Το CH_3COOH και η CH_3CH_2OH
Δ) Το ιόν CH_3COO^- και το ιόν $HCOO^-$

12. Δίνεται η χημική εξίσωση:
$$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$$
Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:
Α) το CH_3COOH και το H_2O αποτελούν συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης
Β) το OH^- και το CH_3COO^- είναι οξέα
Γ) το CH_3COOH και το OH^- είναι βάσεις
Δ) το H_2O και το OH^- αποτελούν συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Οι ιοντικές ισορροπίες που ακολουθούν είναι και οι τρεις μετατοπισμένες προς τα δεξιά.
$$N_2H_5^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + N_2H_4$$
$$NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br^-$$
$$N_2H_4 + HBr \rightleftharpoons N_2H_5^+ + Br^-$$
Ποια είναι η σωστή σειρά ισχύος των οξέων;
Α) HBr > $N_2H_5^+$ > NH_4^+ Β) $N_2H_5^+$ > N_2H_4 > NH_4^+
Γ) NH_3 > N_2H_4 > Br– Δ) $N_2H_5^+$ > HBr > NH_4^+

14. Η συζυγής βάση του ιόντος $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ είναι το ιόν:
Α) $[Zn(OH)(H_2O)_4]^+$ Β) $[Zn(H_2O)_5]^{2+}$
Γ) $[Zn(OH)(H_2O)_5]^{3+}$ Δ) $[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$

15. Η ισορροπία που ακολουθεί,
$$HX^- + HZ^- \rightleftharpoons H_2X + Z^{2-},$$
είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Το ισχυρότερο οξύ στην ισορροπία αυτή είναι το:
Α) Z^{2-} Β) HZ^- Γ) HX^- Δ) H_2X

16. Ποιο από τα οξέα HCl, HClO, HBrO, HIO είναι το ασθενέστερο στα υδατικά του διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας;
Α) Το HCl Β) Το HClO Γ) Το HBrO Δ) Το HIO

17. Ποιο από τα παρακάτω άτομα ή ομάδες εμφανίζουν +I επαγωγικό φαινόμενο;
Α) Το −OH Β) Το $-CH_3$ Γ) Το −CN Δ) Το −F

18. Να συμπληρώσετε κατάλληλα τον πίνακα που ακολουθεί. **(4 μονάδες)**

Συζυγές οξύ	Συζυγής βάση
H_2SO_4	
	H_2O
AsH_3	
	HCO_3^-

19. Είναι γνωστό ότι σε υδατικά διαλύματα το HCl και η NH_3 αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$HCl(aq) + NH_3(aq) \rightarrow NH_4Cl(aq)$

Όμως, η παραπάνω αντίδραση γίνεται και σε άλλους διαλύτες ή ακόμη και χωρίς διαλύτη.
Έτσι, π.χ. η αντίδραση λαμβάνει χώρα μεταξύ HCl και NH_3 που έχουν διαλυθεί σε βενζόλιο (C_6H_6). Το προϊόν είναι πάλι NH_4Cl το οποίο στην περίπτωση αυτή καταβυθίζεται ως ίζημα:

$HCl(\text{βενζόλιο}) + NH_3(\text{βενζόλιο}) \rightarrow NH_4^+Cl^-(s)$ (1)

Επίσης, το HCl και η NH_3 αντιδρούν ακόμα και σε αέρια φάση:

$HCl(g) + NH_3(g) \rightarrow NH_4^+Cl^-(s)$ (2)

Να εξηγήσετε γιατί οι αντιδράσεις (1) και (2) εξηγούνται με τη θεωρία Brönsted - Lowry αλλά όχι με τη θεωρία του Arrhenius.
(6 μονάδες)

……

……

……

……

……

……

20. Τα 4 πρώτα στοιχεία της 16ης ομάδας του περιοδικού πίνακα είναι κατά σειρά τα εξής: O, S, Se, Te. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν με το υδρογόνο τις ενώσεις: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.
α) Να συγκρίνετε τον όξινο χαρακτήρα των ενώσεων αυτών.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. **(8 μονάδες)**

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

21. Στα υδατικά του διαλύματα το ιόν HS^- δρα ως αμφιπρωτική ουσία.
α) Να γράψετε τη χημική εξίσωση με το νερό, όπου να φαίνεται ότι το ιόν αυτό δρα ως οξύ.
β) Να γράψετε τη χημική εξίσωση με το νερό, όπου να φαίνεται ότι το ιόν αυτό δρα ως βάση.
γ) Να γράψετε πως αντιδρά το HS^- στα υδατικά διαλύματα με: i. NH_3 (λειτουργεί ως βάση) και ii. CH_3COOH. Ποια είναι σε κάθε περίπτωση τα συζυγή ζεύγη;

(6 μονάδες)

……

……

……

……

……

……

……

……

22. 0,01 mol Na_2O προστίθενται σε νερό και λαμβάνει χώρα η αντίδραση: $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$. Το διάλυμα (Δ) που προκύπτει έχει όγκο 200 mL.
α) Ποια η συγκέντρωση των ιόντων OH^- στο διάλυμα Δ;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα Δ, ώστε η συγκέντρωση των ιόντων OH^- να υποτετραπλασιαστεί;

(8 μονάδες)

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

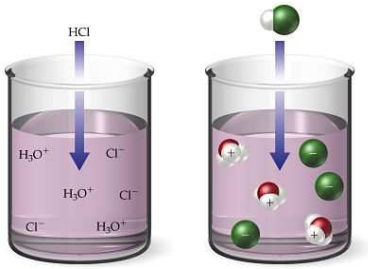
……

……

……

……

……

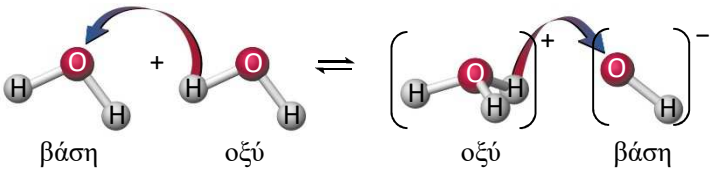


11
ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - pH

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού

Το νερό είναι μάλλον κακός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος, καθώς αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μόρια, τα οποία δε προάγουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Όμως, ακριβείς μετρήσεις αγωγιμότητας αποδεικνύουν ότι το χημικά καθαρό νερό δείχνει μία πολύ μικρή αγωγιμότητα που οφείλεται στον ιοντισμό σε πολύ μικρό ποσοστό των μορίων του, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



$$2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq), \quad \Delta H^o = 56\ kJ$$

Ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμο φαινόμενο.

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, από τα δύο μόρια του H_2O, το ένα παίζει το ρόλο της βάσης και μετατρέπεται σε H_3O^+ και το άλλο παίζει το ρόλο του οξέος και μετατρέπεται σε OH^-. Εφαρμόζοντας το νόμο της χημικής ισορροπίας, έχουμε:

$$K = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Καθώς το H_2O ιοντίζεται ελάχιστα, η συγκέντρωσή του είναι πρακτικά σταθερή. Η σταθερή αυτή συγκέντρωση υπολογίζεται με τη θεώρηση ότι το χημικά καθαρό νερό (αλλά και τα αραιά υδατικά διαλύματα) αποτελούνται αποκλειστικά από μόρια νερού:

Η πυκνότητα (ρ) του νερού είναι περίπου ίση με 1 g/mL ή 1000 g/L (στους 25°C) και η σχετική μοριακή του μάζα (M_r) είναι ίση με 18.

$$[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V} = \frac{m_{H_2O}}{18\cdot V} = \frac{1000 g/L}{18 g/mol} \approx 55{,}5M$$

Επομένως, αν θέσουμε $K\cdot[H_2O]^2 = K_w$, προκύπτει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$

Το **χημικά καθαρό νερό** αποτελείται κατά 99,99999964 % από **μόρια** H_2O! Για το λόγο αυτό παρουσιάζει πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Η σταθερά K_w ονομάζεται **σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού**, έχει τιμή ίση με 10^{-14} στους 25°C και εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Μάλιστα, η K_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως συμβαίνει σε όλες τις ενδόθερμες αντιδράσεις και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier. Το βασικό με την παραπάνω εξίσωση είναι το ότι ισχύει για όλα τα υδατικά διαλύματα και όχι μόνο για το καθαρό νερό. Δηλαδή:

Σε οποιοδήποτε αραιό υδατικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις των H_3O^+ και των OH^- μεταβάλλονται έτσι ώστε το γινόμενό τους (K_w) να είναι ίσο με 10^{-14} στους 25ºC. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η τιμή της K_w αυξάνεται.

2. Ουδέτερα, όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα

Στο χημικά καθαρό νερό οι συγκεντρώσεις των ιόντων H_3O^+ και OH^- είναι ίσες μεταξύ τους, καθώς τα ιόντα προέρχονται αποκλειστικά και μόνο από τον ιοντισμό του:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad (25^oC)$$

*Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει $[H_3O^+] = [OH^-]$ χαρακτηρίζονται ως **ουδέτερα**.*

Όταν στο νερό προστεθεί ποσότητα οξέος, ισχυρού ή ασθενούς, η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται, οπότε για να είναι το γινόμενο της συγκέντρωσης των ιόντων του νερού σταθερό, θα πρέπει η συγκέντρωση των OH^- να μειωθεί. Έτσι, λόγω της αρχής Le Châtelier, η ισορροπία ιοντισμού του νερού οδεύει προς τα αριστερά και άρα ο ιοντισμός του H_2O περιορίζεται:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει: $[H_3O^+] > [OH^-]$ και επομένως $[H_3O^+] > 10^{-7}$ (στους 25ºC) χαρακτηρίζονται ως **όξινα**.

Επίσης, όταν στο νερό προστεθεί βάση, η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται, οπότε θα πρέπει η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ να μειωθεί. Και στην περίπτωση αυτή, η ισορροπία ιοντισμού του νερού οδεύει προς τα αριστερά, δηλαδή προς τα μόρια νερού που δεν έχουν ιοντιστεί:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει: $[H_3O^+] < [OH^-]$ και επομένως $[H_3O^+] < 10^{-7}$ M (στους 25ºC) χαρακτηρίζονται ως **βασικά** (ή αλκαλικά).

3. Τι είναι το pH ενός (υδατικού) διαλύματος;

Καθώς η $[H_3O^+]$ είναι συνήθως πολύ μικρή για την απλοποίηση των υπολογισμών που περιλαμβάνουν τα ιόντα αυτά, ο Δανός Sørensen εισήγαγε το 1909 τον όρο pH (πε-χα). Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό: pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+. Δηλαδή:

Έχω ακούσει για ένα σαμπουάν με pH = 5,5, αλλά δεν ήξερα τι είναι και γιατί είναι τόσο…

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Ανάλογα ορίζεται και το pOH (πε-οχά): $pOH = -\log[OH^-]$. Με βάση τους ορισμούς αυτούς προκύπτουν οι σχέσεις:

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$ και $[OH^-] = 10^{-pOH}$

Μπορούμε τώρα να δώσουμε έναν άλλο ορισμό των όξινων, βασικών και ουδέτερων διαλυμάτων με βάση το pH. Έτσι, για τα ουδέτερα διαλύματα στους 25ºC, ισχύει:

$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = -\log 10^{-7} = -(-7) = 7$

Για τα όξινα διαλύματα στους 25ºC, ισχύει:

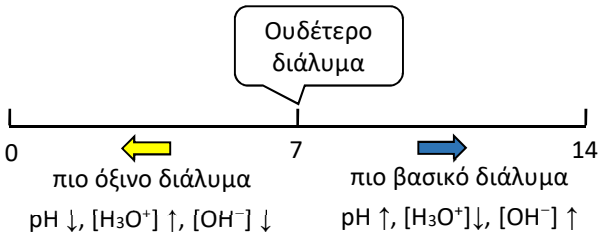
$[H_3O^+] > 10^{-7}$, $-\log[H_3O^+] < -\log 10^{-7}$, $pH < 7$

Για τα βασικά (ή αλκαλικά) διαλύματα στους 25ºC, ισχύει:

$[H_3O^+] < 10^{-7}$, $-\log[H_3O^+] > -\log 10^{-7}$, $pH > 7$

Επομένως, στους 25ºC:
Στα όξινα διαλύματα ισχύει: pH < 7.
Στα ουδέτερα διαλύματα ισχύει: pH = 7.
Στα βασικά διαλύματα ισχύει: pH > 7.

Έτσι, στους 25ºC έχουμε την εξής κλίμακα pH:



Το pH υπολογίζεται με ακρίβεια, με ειδικά όργανα, τα pHμετρα ή προσεγγιστικά με τη βοήθεια δεικτών που αλλάζουν χρώμα σε μια συγκεκριμένη περιοχή pH.

Θεωρητικά είναι δυνατόν να έχουμε τιμές του pH μεγαλύτερες του 14 ή μικρότερες του 0, π.χ. διάλυμα HCl 2 M ή διάλυμα NaOH 2 M. Γενικά όμως στα πυκνά διαλύματα (με c > 2 M), παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών που υπολογίζονται από τη σχέση $pH = -\log[H_3O^+]$ και αυτών που προσδιορίζονται πειραματικά, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων ιόντων του διαλύματος.

Εφαρμογή 1

Σε υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M. Να υπολογιστούν: α) το pH, β) η $[OH^-]$ και γ) το pOH. Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό. θ=25ºC.

$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-5} = -(-5) = 5$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}\,M$$

$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-9} = -(-9) = 9$

Επειδή ισχύει: pH < 7, το διάλυμα χαρακτηρίζεται όξινο.

Από τη σχέση,
$pH = -\log[H_3O^+]$
προκύπτει η σχέση:
$[H_3O^+] = 10^{-pH}$.
Επίσης, από τη σχέση,
$pOH = -\log[OH^-]$
προκύπτει η σχέση:
$[OH^-] = 10^{-pOH}$.

Η μέτρηση του pH υδατικού διαλύματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικών οργάνων που ονομάζονται **πεχάμετρα**, όργανα πολύ σημαντικά για κάθε χημικό εργαστήριο. Προσεγγιστικά η τιμή του pH μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια δεικτών, που αλλάζουν χρώμα σε ορισμένη περιοχή του pH. Ως παράμετρος, το pH είναι πολύ σημαντικό μέγεθος σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα στη χημεία, στη βιοχημεία, στη βιομηχανία, στην ιατρική κτλ.

4. Σχέση μεταξύ pH και pOH

Θα αποδείξουμε τώρα τη σχέση που συνδέει το pH με το pOH, ξεκινώντας από τη βασική σχέση που ισχύει για όλα τα υδατικά διαλύματα.

$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$, $\log([H_3O^+]\cdot[OH^-]) = \log K_w$

$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log K_w$

$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_w$

$pH + pOH = -\log K_w = pK_w$

Καθώς $K_w = 10^{-14}$, σε όλα τα υδατικά διαλύματα στους 25°C ισχύει:

$pH + pOH = 14$ (στους 25°C)

Εφαρμογή 2

Ποιες σχέσεις ισχύουν για το pOH στην περίπτωση των όξινων, ουδέτερων και βασικών διαλυμάτων (θ=25°C);

Στα ουδέτερα διαλύματα, ισχύει: pH = pOH = 7.
Στα όξινα διαλύματα: pOH = 14 − pH > 7 (γιατί pH < 7)
Στα βασικά (αλκαλικά) διαλύματα: pOH < 7 (γιατί pH > 7)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Πως υπολογίζουμε το pH σε διάλυμα ισχυρού οξέος;

Για τον υπολογισμό του pH ενός διαλύματος ισχυρού οξέος, γνωστής συγκέντρωσης c, εφαρμόζουμε την εξής διαδικασία:

1. Γράφουμε την εξίσωση ιοντισμού του ισχυρού οξέος.
2. Από την αρχική συγκέντρωση c του οξέος υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τη $[H_3O^+]$.
3. Εφαρμόζουμε τη σχέση: $pH = -\log[H_3O^+]$.

Έχουμε ήδη αναφέρει μερικά παραδείγματα ισχυρών οξέων, όπως το HCl, το HBr, το HI, το HNO_3, το $HClO_4$ και το H_2SO_4 (για τον 1ο ιοντισμό). Στα αραιά διαλύματα των οξέων αυτών θα δεχτούμε ότι ο ιοντισμός είναι πρακτικά πλήρης.

Παράδειγμα: Διαλύουμε 0,05 mol HNO_3 σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ;

Σε διαστάσεις και σε ιοντισμούς δουλεύουμε με συγκεντρώσεις!

Υπολογίζουμε αρχικά τη συγκέντρωση του HNO_3:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}05\,mol}{0{,}5\,L} = 0{,}1\,M$$

Το HNO_3 ιοντίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$
0,1 M 0,1 M 0,1 M

$[H_3O^+] = 0{,}1$ M, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$

2. Πως υπολογίζουμε το pH σε διαλύματα ισχυρών βάσεων;

Παράδειγμα: Ποιο το pH διαλύματος KOH συγκέντρωσης 0,01 M στους 25ºC;

Τα υδροξείδια των μετάλλων της 1ης και της 2ης ομάδας του περιοδικού πίνακα θεωρούνται ισχυρές βάσεις (πλήρης διάσταση).

Το KOH διίσταται, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-$$
$$10^{-2}\ M \qquad 10^{-2}\ M$$

Επομένως: $[OH^-] = 10^{-2}$ M, $pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-2} = 2$

Επειδή θ=25ºC, θα ισχύει: $pH = 14 - pOH = 14 - 2 = 12$

3. Αραίωση διαλυμάτων

Θεωρούμε ένα διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Προσθέτουμε νερό, οπότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται ($V_2 > V_1$), ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται ($c_2 < c_1$), καθώς το διάλυμα γίνεται πιο αραιό. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας, όμως, παραμένει σταθερή. Ισχύουν: $n = c_1 \cdot V_1$, $n = c_2 \cdot V_2$ και επομένως:

$$\mathbf{c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2}$$

(σχέση αραίωσης διαλυμάτων). Επίσης, αν V ο όγκος του διαλύτη που προστέθηκε, θα ισχύει:

$$V_2 = V_1 + V$$

Έστω, π.χ. διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Το NaOH είναι ισχυρή (ιοντική) βάση και στο νερό διίσταται πλήρως, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$c_1 \qquad c_1 \qquad c_1$$

Το διάλυμα αραιώνεται με νερό, οπότε η συγκέντρωσή του γίνεται c_2 ($c_2 < c_1$) και ο όγκος του γίνεται V_2 ($V_2 > V_1$).

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$c_2 \qquad c_2 \qquad c_2$$

Έτσι, με την αραίωση η $[OH^-]$ μειώνεται από c_1 σε c_2. Αντίθετα, η ποσότητα των ιόντων OH^- παραμένει σταθερή (mol $OH^- = c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$).

Θα θεωρήσουμε δύο διαλύματα της ίδιας διαλυμένης ουσίας, ένα διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 και ένα άλλο διάλυμα συγκέντρωσης c_2 και όγκου V_2. Αναμιγνύουμε τα δύο διαλύματα, οπότε προκύπτει ένα τρίτο διάλυμα με συγκέντρωση c και όγκο $V = V_1 + V_2$. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα είναι ίση με το άθροισμα των ποσοτήτων της διαλυμένης ουσίας στα δύο αρχικά διαλύματα, δηλαδή: $n = n_1 + n_2$. Ισχύουν: $n_1 = c_1.V_1$, $n_2 = c_2.V_2$, $n = c.V$, και άρα:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_{\tau\varepsilon\lambda} \cdot V_{\tau\varepsilon\lambda}$$

(σχέση ανάμιξης διαλυμάτων της <u>ίδιας</u> διαλυμένης ουσίας).

Αν εξαιρέσουμε τις περιπτώσεις πολύ αραιών διαλυμάτων ισχύει γενικά:

*Με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία υδατικού διαλύματος **ισχυρού** οξέος ή **ισχυρής** βάσης με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο, επέρχεται μεταβολή του pH κατά 1. Αν έχουμε ισχυρή βάση, τότε το pH μειώνεται κατά 1, ενώ αν έχουμε ισχυρό οξύ, τότε αυξάνεται κατά 1. Σε όλες τις περιπτώσεις με την αραίωση το pH τείνει προς το ουδέτερο pH. Αν έχουμε αραίωση κατά λιγότερο από 10 φορές η αντίστοιχη μεταβολή δεν είναι 1, αλλά μικρότερη.*

4. Υπολογισμός του pH με ανάμιξη δύο διαλυμάτων του ίδιου ισχυρού οξέος (ή της ίδιας ισχυρής βάσης)

Στην περίπτωση αυτή ακολουθούμε, συνήθως, τα εξής βήματα:

- Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων (αν δεν τις ξέρουμε)
- Εφαρμόζουμε τον τύπο της ανάμιξης για να υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του τελικού διαλύματος ($c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot V$)
- Γράφουμε την εξίσωση ιοντισμού ή διάστασης για το τελικό διάλυμα
- Εκτελούμε τους σχετικούς υπολογισμούς για την εύρεση της τιμής του pH.

5. Υπολογισμός του pH σε υπερβολικά αραιά διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων

Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις αν έχουμε υδατικό διάλυμα HNO_3 10^{-3} M το pH θα είναι ίσο με 3. Επίσης, αν έχουμε διάλυμα KOH 10^{-3} M το pH θα είναι ίσο με 11. Στην περίπτωση, όμως, που έχουμε πολύ αραιά διαλύματα, π.χ. διάλυμα HNO_3 10^{-8} M το pH δεν μπορεί να είναι 8 (βασικό!). Στην περίπτωση αυτή πρέπει να συνυπολογιστούν και τα H_3O^+ από τον (αυτο)ιοντισμό του νερού. Γενικά, ισχύει:

Στην εξαιρετική περίπτωση διαλυμάτων οξέων ή βάσεων στα οποία η συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^-, που προέρχεται από τον ιοντισμό (ή τη διάσταση) τους είναι μικρότερη από 10^{-6} M, για τον υπολογισμό του pH θα πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν και η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ ή OH^- που προέρχεται από τον ιοντισμό του νερού. Στις άλλες περιπτώσεις ο ιοντισμός του νερού θα θεωρείται αμελητέος [Βλ παράδειγμα 5].

Ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 10^{-8} M δεν έχει βέβαια pH = 8!

Ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 10^{-9} M ή μικρότερης έχει πρακτικά pH = 7 (στους 25ºC).

6. Υπολογισμός του pH με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας ηλεκτρολύτη, χωρίς μεταβολή όγκου (ΔV = 0)

Στην περίπτωση αυτή υπολογίζουμε τη νέα συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη θεωρώντας το συνολικό αριθμό mol του ηλεκτρολύτη (αυτά που προϋπήρχαν στο διάλυμα συν αυτά που προστέθηκαν). Στη συνέχεια υπολογίζουμε το pH του διαλύματος κατά τα γνωστά (δες λυμένα παραδείγματα 9 και 10).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Σε ένα διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] = 100\cdot[OH^-]$ **(στους** 25ºC**). Ποιο το pH του; Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ (25ºC). Με βάση την σχέση που δίνεται από την άσκηση προκύπτει:

$$100\cdot[OH^-]^2 = 10^{-14},\ [OH^-]^2 = 10^{-16},\ [OH^-] = 10^{-8}\ M,\ pOH = 8,\ pH = 6$$

Επειδή pH = 6 < 7 το διάλυμα είναι όξινο.

2. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Μεταξύ δύο διαλυμάτων οξέων της ίδιας θερμοκρασίας, περισσότερο όξινο είναι εκείνο που έχει μικρότερο pH.

β) Αν σε υδατικό διάλυμα ισχύει $2\cdot pOH = pK_w$, τότε το διάλυμα είναι ουδέτερο.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

γ) Ένα διάλυμα καυστικού νατρίου μπορεί να έχει pOH = 12 **(στους 25ºC).**

δ) Το μεταλλικό Ca αντιδρά με το νερό και δίνει διάλυμα με pH > 7 **(στους 25ºC).**

ε) Η αντίδραση: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$, **είναι πρακτικά μονόδρομη και εξώθερμη αντίδραση.**

στ) Όταν σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση pH < pOH**, το διάλυμα είναι βασικό.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Σωστή. Όσο μικρότερο είναι το pH, τόσο πιο όξινο χαρακτηρίζεται ένα διάλυμα.

β) Σωστή. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: pH + pOH = pK_w. Αν ισχύει επίσης 2·pOH = pK_w, τότε θα ισχύει: pH = pOH και επομένως: $[H_3O^+] = [OH^-]$. Άρα, το διάλυμα θα είναι ουδέτερο.

γ) Λανθασμένη. pOH = 12, pH = 14 − 12 = 2 < 7 (αποκλείεται για διάλυμα βάσης).

δ) Σωστή. Τα δραστικά μέταλλα (π.χ. Na, K, Ca, Ba) αντιδρούν εύκολα με το νερό, παράγοντας τα αντίστοιχα υδροξείδια των μετάλλων και εκλύοντας παράλληλα αέριο H_2:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

Το παραγόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου είναι ισχυρή βάση και διίσταται παράγοντας ιόντα OH^-:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Λόγω των παραγόμενων OH^-, το pH του διαλύματος είναι βασικό.

ε) Σωστή. Η αντίδραση $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ είναι η αντίστροφη της αντίδρασης,

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-, \ \Delta H > 0$$

που αντιστοιχεί στον αυτοϊοντισμό του νερού και είναι ενδόθερμη αντίδραση με $K_w = 10^{-14}$. Έτσι, η αντίστροφη αντίδραση θα είναι εξώθερμη και θα έχει πολύ μεγάλη σταθερά ισορροπίας (πρακτικά μονόδρομη αντίδραση).

στ) Λανθασμένη. pH − pOH < 0, $-\log[H_3O^+] + \log[OH^-] < 0$, $\log([OH^-]/[H_3O^+]) < \log 1$, $[OH^-]/[H_3O^+] < 1$, $[OH^-] < [H_3O^+]$. Άρα, το pH θα είναι όξινο.

3. Ουδέτερο διάλυμα έχει pH = 6,9.

α) Να εξηγήσετε πως είναι δυνατόν αυτό να συμβεί.

β) Ποια η τιμή της K_w **στην περίπτωση αυτή;**

γ) Να αποδειχθεί η σχέση μεταξύ του ουδέτερου pH **και της** K_w**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Σε όλα τα υδατικά διαλύματα ισχύει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$. Ειδικά στα ουδέτερα διαλύματα ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$ και επομένως ειδικά στα ουδέτερα διαλύματα ισχύει:

$$[H_3O^+]^2 = K_w \quad (1)$$

Με βάση την παραπάνω σχέση στους 25ºC (όπου $K_w = 10^{-14}$) για τα ουδέτερα διαλύματα θα ισχύει $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. Αν η θερμοκρασία του διαλύματος είναι μεγαλύτερη από τους 25ºC, η τιμή της K_w είναι μεγαλύτερη από 10^{-14}, και άρα η $[H_3O^+]$ θα είναι μεγαλύτερη από 10^{-7} M και άρα το ουδέτερο pH = $-\log[H_3O^+]$ θα είναι μικρότερο του 7. Ισχύει και το αντίστροφο: Αν ένα ουδέτερο υδατικό διάλυμα έχει pH < 7 τότε η θερμοκρασία του διαλύματος είναι θ > 25ºC.

β) Από την παραπάνω σχέση (1), προκύπτει: $K_w = [H_3O^+]^2 = (10^{-6,9})^2 = 10^{-13,8} > 10^{-14}$

γ) Από τη σχέση (1) με λογαρίθμηση, προκύπτει: $2\cdot\log[H_3O^+]_{ουδ} = \log K_w$

$$pH_{ουδ} = -\frac{\log K_w}{2} = \frac{pK_w}{2}, \text{ όπου } pK_w = -\log K_w.$$

4. Ένα διάλυμα έχει pH = 6,8. **Αν η θερμοκρασία του διαλύματος είναι** θ = 60ºC**, να χαρακτηρίσετε το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό. Στους 60ºC,** $K_w = 10^{-13}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

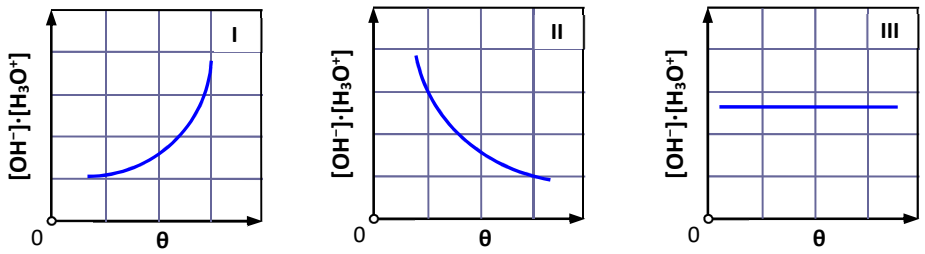
Υπολογίζουμε το pH του ουδέτερου διαλύματος στους 60ºC:

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w,\ [H_3O^+]^2 = 10^{-13},\quad [H_3O^+]_{ουδ} = 10^{-6,5}\ M$$

Επομένως, στους 60ºC: $pH_{ουδ}$ = 6,5. Έτσι, ένα διάλυμα με pH = 6,8, στους 60ºC, χαρακτηρίζεται ως βασικό.

Σε θ > 25ºC τα ουδέτερα διαλύματα έχουν pH < 7, ενώ σε θ < 25ºC τα ουδέτερα διαλύματα έχουν pH > 7.

5. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα I, II ή III απεικονίζει τη μεταβολή του γινομένου $[OH^-]\cdot[H_3O^+]$ **σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε αραιό υδατικό διάλυμα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]**



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε ένα υδατικό διάλυμα το γινόμενο $[OH^-]\cdot[H_3O^+]$ ισούται με τη σταθερά K_w του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού. Η σταθερά K_w αντιστοιχεί στον αυτοϊοντισμό του νερού που είναι ενδόθερμο φαινόμενο:

$$2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq),\ \Delta H > 0$$

Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, σταθερά K_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι το σωστό διάγραμμα είναι το διάγραμμα I.

6. Διάλυμα ισχυρού οξέος ΗΑ έχει συγκέντρωση c.

α) Να αποδείξετε ότι : pH = −logc.

β) Με βάση την προηγούμενη σχέση, ποιο θα ήταν το pH διαλύματος του ΗΑ συγκέντρωσης $c = 10^{-8}$ M**; Ποιο είναι το πραγματικό pH στην περίπτωση αυτή; θ=25ºC.** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Από τον (πλήρη) ιοντισμό του ΗΑ έχουμε:

$$\underset{c}{HA} + H_2O \rightarrow \underset{c}{H_3O^+} + \underset{c}{A^-} \qquad pH = -\log[H_3O^+] = -\log c$$

β) Με αντικατάσταση στην προηγούμενη σχέση για $c = 10^{-8}$ M έχουμε pH = $-\log 10^{-8}$ = 8, που είναι μη δεκτή τιμή για όξινο διάλυμα. Σε τόσο αραιό διάλυμα οξέος, η συγκέντρωση των H_3O^+ που προέρχονται από τον ιοντισμό του νερού δεν είναι αμελητέα και θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στους υπολογισμούς:

$$\underset{10^{-8}}{HA} + H_2O \rightarrow \underset{10^{-8}}{H_3O^+} + \underset{10^{-8}}{A^-} \qquad 2H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H_3O^+} + \underset{x}{OH^-}$$

Επομένως ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-8} + x$. Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του γινομένου των ιόντων του νερού, προκύπτει:

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}, \quad (10^{-8} + x)\cdot x = 10^{-14}.$$

Δεκτή λύση: $x = 9{,}51\cdot 10^{-8}$ και άρα $[H_3O^+] = 10^{-8} + x = 1{,}05\cdot 10^{-7}$ M.

Τελικά προκύπτει: $pH = -\log[H_3O^+] = 6{,}98$.

7. Ποσότητα HNO_3 μάζας m = 1,26 g **διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου** V = 200 mL**.**
α) Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα αυτό, ώστε το pH του διαλύματος να μεταβληθεί κατά 2; Για το HNO_3, M_r = 63.

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση c_1 του αρχικού διαλύματος:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{1{,}26}{63} = 0{,}02\,\text{mol} \qquad c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0{,}02\ \text{mol}}{0{,}2\ \text{L}} = 0{,}1\,\text{M}$$

Από την εξίσωση ιοντισμού του HNO_3, έχουμε:

$$\underset{0{,}1\ \text{M}}{HNO_3} + H_2O \rightarrow \underset{0{,}1\ \text{M}}{H_3O^+} + NO_3^-$$

Επομένως: $[H_3O^+] = 0{,}1$ M, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$

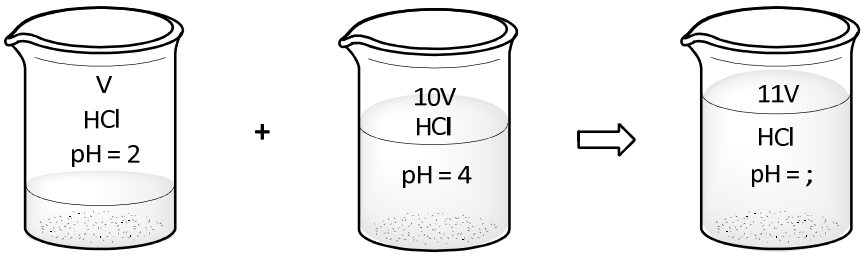
β) Με την προσθήκη νερού σε ένα διάλυμα οξέος, το pH του διαλύματος αυξάνεται: pH΄ = 3, οπότε $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M.

$$\underset{10^{-3}\ \text{M}}{HNO_3} + H_2O \rightarrow \underset{10^{-3}\ \text{M}}{H_3O^+} + NO_3^-$$

Επομένως, $c_2 = 10^{-3}$ M. Εφαρμόζοντας τη σχέση της αραίωσης, $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, προκύπτει: $0{,}1\cdot 0{,}2 = 10^{-3}\cdot V_2$, οπότε V_2 = 20 L. Άρα ο προστιθέμενος όγκος νερού είναι: (20 – 0,2) L = 19,8 L.

8. Αναμιγνύονται δύο διαλύματα HCl, το $Δ_1$ και το $Δ_2$. Το διάλυμα $Δ_1$ έχει pH = 2 **και όγκο** V **και το διάλυμα $Δ_2$ έχει** pH = 4 **και όγκο** 10V**. Ποιο το pH του διαλύματος (Δ) που προκύπτει;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Υπολογίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις των $Δ_1$ και $Δ_2$:

	HCl + H_2O	→	Cl^- + H_3O^+
1ο διάλυμα:	10^{-2} M		10^{-2} M
2ο διάλυμα:	10^{-4} M		10^{-4} M

Τελικό διάλυμα (Δ):

$$10^{-2}\cdot V + 10^{-4}\cdot 10V = c\cdot 11\cdot V\ ,\ c = 10^{-3}\ M$$

HCl + H_2O	→	Cl^- + H_3O^+
10^{-3} M		10^{-3} M

$$[H_3O^+] = 10^{-3}\ M,\ \ pH = -\log 10^{-3} = 3$$

9. Διαθέτουμε διάλυμα NaOH με pH = 11**, όγκου** V = 2 L**.**
α) Ποια μάζα NaOH(s) (σε g) πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1**;**
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε στο νέο διάλυμα, ώστε να προκύψει ένα τελικό διάλυμα με pH = 11;
Για το NaOH, M_r = 40. **θ=25ºC.**

ΛΥΣΗ

α) pH = 11, pOH = 3, $[OH^-] = 10^{-3}$ M

$NaOH$	→	Na^+ + OH^-
10^{-3} M		10^{-3} M

Υπολογίζουμε τον αρχικό αριθμό mol του NaOH στο αρχικό διάλυμα:

$$n_1 = c_1 \cdot V_1 = 2\cdot 10^{-3}\ mol$$

Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας NaOH η συγκέντρωση αυξάνεται με αποτέλεσμα το διάλυμα να γίνεται περισσότερο βασικό. Επομένως: pH΄ = 12 και άρα η συγκέντρωση του NaOH θα έχει γίνει τώρα c_2 = 0,01 M. Έστω n_2 ο αριθμός των επιπλέον mol που προστέθηκαν. Θα ισχύει:

$$c_2 = \frac{n_1 + n_2}{V},\ n_1 + n_2 = c_2 \cdot V,$$

$$n_2 = c_2 \cdot V - n_1 = 0{,}01\cdot 2 - 2\cdot 10^{-3} = 1{,}8\cdot 10^{-2}\ mol$$

Η μάζα του NaOH προστέθηκε είναι: m = $1{,}8\cdot 10^{-2}\cdot 40$ = 0,72 g.

β) Το τελικό διάλυμα έχει pH = 11, pOH = 3, $[OH^-] = 10^{-3}$ M. Επομένως, στο διάλυμα αυτό η συγκέντρωση του NaOH θα είναι $c_3 = 10^{-3}$ M. Από τη σχέση αραίωσης, έχουμε: $c_2\cdot V_2 = c_3\cdot V_3$, $0{,}01\cdot 2 = 10^{-3}\cdot V_3$, V_3 = 20 L. Άρα, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι: 20 − 2 = 18 L.

10. Διάλυμα (Δ) περιέχει $Ba(OH)_2$ σε περιεκτικότητα 0,855 %w/v **και όγκο** 200 mL**. Το διάλυμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Στο 1ο μέρος προστίθενται** 900 mL **νερού και προκύπτει διάλυμα ($Δ_1$) όγκου** 1 L**. Στο 2ο μέρος προστίθενται** 0,09 mol **NaOH και προκύπτει διάλυμα ($Δ_2$) όγκου** 100 mL**.**
α) Να υπολογιστούν τα pH των διαλυμάτων Δ, $Δ_1$ και $Δ_2$.
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα $Δ_2$.
Για το $Ba(OH)_2$, M_r = 171**. Όλα τα διαλύματα έχουν** θ=25ºC**.** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος Δ:

Στα 100 mL του διαλύματος Δ περιέχονται 0,855 g $Ba(OH)_2$

Στα 1000 mL x = 8,55 g

Τα 8,55 g αντιστοιχούν σε 8,55/171 = 0,05 mol $Ba(OH)_2$ και επομένως η συγκέντρωση του διαλύματος Δ είναι: c = 0,05 M.

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
0,05 M 0,05 M 0,1 M

Επομένως: pOH = 1, pH = 14 − 1 = 13.

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος:

$$c\cdot V = c_1\cdot V_1,\ 0{,}05\cdot 0{,}1 = c_3\cdot 1,\ c_3 = 5\cdot 10^{-3}\ M$$

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$5\cdot 10^{-3}$ M $5\cdot 10^{-3}$ M 10^{-2} M

pOH = 2, pH = 14 – 2 = 12

Με την προσθήκη του NaOH το διάλυμα αποκτά συγκέντρωση σε NaOH ίση με 0,09/0,1 = 0,9 M. Επομένως, η ολική συγκέντρωση των OH^- θα υπολογίζεται από το άθροισμα των $[OH^-]$ με βάση τις διαστάσεις των δύο βάσεων:

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
0,05 M 0,05 M 0,1 M

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
0,9 M 0,9 M 0,9 M

$[OH^-]_{ολ}$ = 0,1 + 0,9 = 1 M, pOH = 0, pH = 14

β) Στο διάλυμα $Δ_2$ υπολογίσαμε ήδη ότι: $[OH^-]$ = 1 M. Στο διάλυμα αυτό έχουμε επίσης: $[Ba^{2+}] = 5\cdot 10^{-2}$ M και $[Na^+]$ = 0,9 M. Επίσης, στο διάλυμα έχουμε και H_3O^+, η συγκέντρωση των οποίων υπολογίζεται από τη σταθερά K_w:

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14},\quad [H_3O^+]\cdot 1 = 10^{-14},\quad [H_3O^+] = 10^{-14}\ M$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για νέους… λύτες

11.1. Ένα ουδέτερο διάλυμα:
Α) έχει pH = 7, πάντα και ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία
Β) είναι αυτό στο οποίο ισχύει $[H_3O^+] = [OH^-]$
Γ) προκύπτει μόνο με την εξουδετέρωση ενός οξέος από βάση
Δ) είναι μόνο το καθαρό νερό

11.2. Στους 25ºC η σταθερά K_w έχει τιμή:
Α) ίση με 10^{-7} και στα όξινα διαλύματα και στα βασικά διαλύματα
Β) ίση με 10^{-14} και στα όξινα διαλύματα και στα βασικά διαλύματα
Γ) μεγαλύτερη από 10^{-7} στα βασικά διαλύματα και μικρότερη από 10^{-7} στα όξινα διαλύματα
Δ) μικρότερη από 10^{-7} στα βασικά διαλύματα και μεγαλύτερη από 10^{-7} στα όξινα διαλύματα

11.3. Με τη διάλυση ποσότητας NaOH(s) σε νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία και υπό σταθερό όγκο:
Α) το γινόμενο $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ αυξάνεται
Β) το γινόμενο $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ μειώνεται
Γ) ο αυτοϊοντισμός του H_2O αυξάνεται
Δ) ο αυτοϊοντισμός του H_2O περιορίζεται

11.4. Μεταξύ δύο υδατικών διαλυμάτων της ίδιας θερμοκρασίας, περισσότερο βασικό είναι αυτό που έχει:
Α) μικρότερο pH
Β) μεγαλύτερο pOH
Γ) μικρότερο pOH
Δ) περισσότερα διαλυμένα mol βάσης

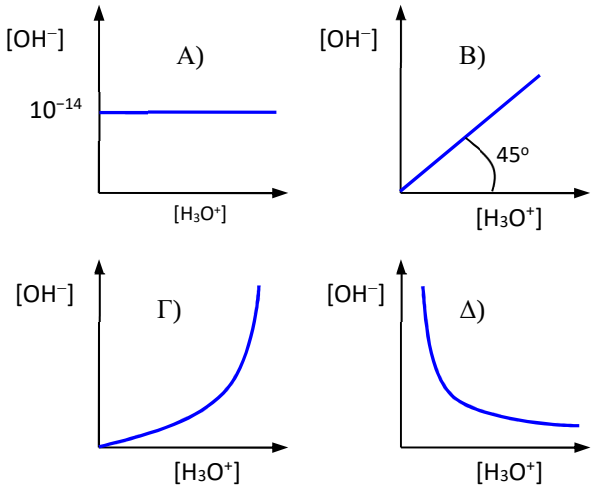
11.5. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: pH = 2,2. Για τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα αυτό μπορούμε να πούμε ότι:
Α) $[H_3O^+] = 2,2$ M Β) $[H_3O^+] = 0,22$ M
Γ) $[H_3O^+] > 0,01$ M Δ) $[H_3O^+] < 0,01$ M

11.6. Στην υγρή αμμωνία τα μόρια της NH_3 αυτοϊοντίζονται κατ' αναλογία με τα μόρια του H_2O. Στη σχετική ισορροπία, ποιο είναι το παραγόμενο ζεύγος προϊόντων;
Α) NH_4^+ και OH^- Β) NH_3 και NH_4^+
Γ) NH_4^+ και NH_2^- Δ) NH_3 και NH_2^-

11.7. Διάλυμα έχει pH = 7 στους θºC, όπου $K_w = 2\cdot10^{-14}$. Το διάλυμα αυτό:
Α) είναι ουδέτερο Β) έχει $[OH^-] = 2\cdot10^{-7}$ M
Γ) είναι όξινο Δ) έχει θ < 25ºC

11.8. Ουδέτερο διάλυμα εμφανίζει pH = 6,9. Αυτό σημαίνει ότι:
Α) θ > 25ºC Β) $[H_3O^+] > [OH^-]$
Γ) $[H_3O^+] < [OH^-]$ Δ) pOH = 14 – 6,9 = 7,1

11.9. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει καλύτερα τη σχέση μεταξύ $[H_3O^+]$ και $[OH^-]$ σε υδατικά διαλύματα 25ºC;



11.10. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα στους 25ºC, ένα διάλυμα NaOH 0,1 M, 100 mL και ένα άλλο KOH 0,2 M, 200 mL. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Το πρώτο διάλυμα έχει $[H_3O^+]$ μικρότερη από την αντίστοιχη $[H_3O^+]$ του δεύτερου διαλύματος
Β) Το δεύτερο διάλυμα έχει μεγαλύτερο pH από το πρώτο διάλυμα
Γ) Το πρώτο διάλυμα έχει $[OH^-]$ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη $[OH^-]$ του δεύτερου
Δ) Το δεύτερο διάλυμα έχει μεγαλύτερο pOH από το πρώτο διάλυμα

11.11. **Πρόκληση ! i.** Για ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 10^{-8} M, ποια από τις σχέσεις που ακολουθούν είναι ακριβής;
Α) pH = 8 Β) $[H_3O^+] = [Cl^-]$
Γ) $[Cl^-] = 10^{-8}$ M Δ) $[H_3O^+] < [Cl^-]$
ii. Σε διάλυμα HCl 10^{-8} M όγκου 100 mL προσθέτουμε 900 mL νερού, υπό σταθερή θερμοκρασία 25ºC. Με την αραίωση αυτή:
Α) Το pH αυξάνεται κατά 1 Β) το pH μειώνεται κατά 1
Γ) το pH αυξάνεται ελάχιστα
Δ) η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- δεν μεταβάλλεται

11.12. **i.** Διάλυμα $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης $c = 5\cdot10^{-3}$ M έχει pH στους 25ºC ίσο με:
Α) 12 − log5 Β) 12 Γ) 2 + log5 Δ) 1
ii. Ένα ισχυρό διπρωτικό οξύ H_2A διαλύεται σε νερό στους 25°C και προκύπτει διάλυμα συγκέντρωσης c με pH = 2. Θεωρώντας πλήρη ιοντισμό και στα δύο στάδια, θα ισχύει:
Α) $c = 5\cdot10^{-3}$ M Β) c = 0,01 M
Γ) c = 0,2 M Δ) c = 0,05 M

11.13. Το pH διαλύματος HCl 0,1 M όγκου 10 mL δεν θα αλλάξει αν σε αυτό προσθέσουμε:
Α) 5 mL H_2O Β) 10 mL H_2O
Γ) 20 mL διαλύματος HBr 0,1 M
Δ) 10 mL διαλύματος HCl 0,01 M

11.14. Διαθέτουμε διάλυμα NaOH 0,1 M στους 25ºC.
i. Για το διάλυμα αυτό ισχύει:
Α) pH = 1 Β) pH = 13 Γ) 1 < pH < 7 Δ) 7 < pH < 12
ii. Με τη συνεχή αραίωση με νερό, το pH του παραπάνω διαλύματος:
Α) αυξάνεται συνεχώς Β) αυξάνεται μέχρι την τιμή 14
Γ) μειώνεται, αλλά παραμένει μεγαλύτερο του 7
Δ) μειώνεται μέχρι την τιμή 0

11.15. **i.** Σε 1 L διαλύματος HCl με pH = 1 προστίθενται 0,1 mol HNO_3, χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Για το νέο pH θα ισχύει:
Α) pH < 1 Β) 1 < pH < 2 Γ) pH > 2 Δ) pH = 2
ii. Σε 1 L διαλύματος HCl 0,1 M προστίθεται 1 L διαλύματος HBr 0,1 M. Το διάλυμα που θα προκύψει θα έχει:
Α) pH = 1 Β) pH = 2 Γ) pH < 1 Δ) 1 < pH < 2

11.16. α) Να αποδειχθεί ότι το pH υδατικού διαλύματος $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης c, στους θºC δίνεται από τη σχέση: $pH = pK_w + \log c + \log 2$, όπου K_w η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού στην ίδια θερμοκρασία.
β) Να αποδειχθεί ότι ένα διάλυμα HCl 0,1 M έχει μεγαλύτερο pH από ένα διάλυμα H_2SO_4 0,1 M.

11.17. Στον παρακάτω πίνακα υπάρχουν διαλύματα μόνο ισχυρών οξέων και ισχυρών βάσεων στους 25ºC. Να συμπληρωθεί ο πίνακας με τις τιμές συγκεντρώσεων, pH και pOH που λείπουν.

Διάλυμα	c	pH	pOH
NaOH	0,01		
HCl		1	
HNO_3		0	
KOH			3
$Ca(OH)_2$	$5\cdot10^{-3}$		
$HClO_4$			13
$Ca(OH)_2$			2
HBr			10
KOH		11	

11.18. α) Πόσες φορές μεταβάλλεται η $[H_3O^+]$ ενός διαλύματος, όταν το pH του ανεβαίνει κατά 2 μονάδες;
β) Έστω δύο υδατικά διαλύματα, το Α και το Β. Η $[H_3O^+]$ του διαλύματος Α είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Β. Πόσο διαφέρουν τα pH των δύο διαλυμάτων; Ποιο από τα δύο διαλύματα είναι το πιο όξινο;

11.19. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα HCl 10^{-7} M, στους 25ºC. Να εξετάσετε την ισχύ του συλλογισμού που ακολουθεί:
«Στο διάλυμα αυτό η $[H_3O^+]$ από τον ιοντισμό του HCl είναι 10^{-7} M < 10^{-6} M και επομένως θα πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του H_2O: $x = [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. Έτσι, τελικά η συνολική $[H_3O^+]$ στο διάλυμα θα είναι: $10^{-7} + 10^{-7} = 2\cdot10^{-7}$ M».
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

11.20. Η τιμή της σταθεράς K_w του γινομένου των ιόντων του H_2O στους θ_1ºC έχει τιμή ίση με $10^{-14,5}$.
α) Να εκτιμήσετε αν η θερμοκρασία θ_1ºC είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από τους 25ºC.
β) Ποια η τιμή του pH και του pOH για το χημικά καθαρό H_2O στους θ_1ºC;
γ) Ένα υδατικό διάλυμα με pH = 7 στους θ_1ºC θα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο;
δ) Ποιο είναι το pH ενός υδατικού διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10^{-3} M, i. στους 25ºC και ii. στους θ_1ºC;

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

11.21. Να υπολογίσετε το pH των εξής διαλυμάτων, στους θ=25ºC:
α) HCl 0,01 M.
β) HNO_3 6,3% w/v.
γ) NaOH 0,04% w/v.
δ) $Ba(OH)_2$ 0,005 M.

11.22. $5\cdot10^{-3}$ mol CaO διαλύονται πλήρως σε νερό, οπότε διεξάγεται η αντίδραση: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ και τελικά προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Για το διάλυμα αυτό να υπολογιστεί η $[OH^-]$, η $[H_3O^+]$ και το pH του. θ=25ºC.

11.23. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε δύο διαλύματα HCl, ένα με pH = 1 και ένα άλλο με pH = 3, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει pH = 2;

11.24. Αναμιγνύουμε 100 mL ενός διαλύματος $Ba(OH)_2$ με pH = 13 με 1 L άλλου διαλύματος $Ba(OH)_2$ με pH = 11. Να υπολογιστεί το pH του τελικού διαλύματος. θ=25ºC.

11.25. Σε διάλυμα HCl 0,01 M όγκου 400 mL προσθέτουμε 2,916 g HBr χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που θα προκύψει.

11.26. Πόσα mg στερεού NaOH πρέπει να διαλυθούν (χωρίς μεταβολή όγκου) σε 500 mL διαλύματος NaOH 0,005 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12; θ=25ºC.

11.27. Σε ποσότητα νερού διοχετεύονται 5,6 L αερίου HCl μετρημένα σε STP, οπότε σχηματίζονται 500 mL διαλύματος. Αν 25 mL από το διάλυμα αυτό αραιωθούν στα 125 mL, ποιο θα είναι το pH του διαλύματος που θα προκύψει;

11.28. Ένας χυμός λεμονιού έχει όγκο 2 L και παρουσιάζει $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M.
α) Ποιο το pH του χυμού;
β) Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,1 M πρέπει να αραιωθεί με νερό, ώστε να σχηματίσει διάλυμα ίσου όγκου και ίδιου pH με το χυμό λεμονιού;
Σε όλες τις περιπτώσεις θ=25ºC.

Για καλούς… λύτες

11.29. Δύο διαλύματα $Ca(OH)_2$, έχουν το ένα περιεκτικότητα 0,037 % w/v και το άλλο συγκέντρωση $5\cdot10^{-5}$ M.
α) Ποιο είναι το pH του κάθε διαλύματος;
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο παραπάνω διαλύματα, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει pH = 11;
γ) Πόσα mg $Ca(OH)_2(s)$ πρέπει να προστεθούν (χωρίς μεταβολή όγκου) σε 1 L του διαλύματος $Ca(OH)_2$ $5\cdot10^{-5}$ M, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει pH = 11;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC.

11.30. Διάλυμα (Δ) HCl όγκου 100 mL και περιεκτικότητας 3,54% w/w έχει πυκνότητα $\rho = 1{,}03\ g\cdot mL^{-1}$.
α) Ποιο είναι το pH του διαλύματος αυτού;
β) 10 mL από το διάλυμα Δ αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Ποιο το pH του;
γ) Άλλα 10 mL από το αρχικό διάλυμα HCl αναμιγνύεται με V mL από άλλο διάλυμα HCl με pH = 2, οπότε για το νέο διάλυμα που προκύπτει ισχύει: pH = 1. Να υπολογιστεί η τιμή του όγκου V.

11.31. Σε 200 mL διαλύματος HCl 0,3 M προσθέτουμε 0,8 g Ca(s), που διαλύονται πλήρως. Να υπολογιστούν:
α) Ο όγκος του αερίου που ελευθερώθηκε σε STP.
β) Το pH του τελικού διαλύματος.
Δίνεται η εξίσωση: $Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2$.

11.32. Ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) αντιδρά βίαια με το νερό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(\ell) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$$

Τελικά προκύπτει διάλυμα (Δ) με pH = 12, όγκου 2 L.
α) Να υπολογίσετε τον όγκο του εκλυόμενου $H_2(g)$ σε STP.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε 200 mL του διαλύματος (Δ) ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1;
γ) Σε ιοντική μορφή η παραπάνω αντίδραση μπορεί να παρασταθεί με την εξίσωση: $H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$. Να αναφέρετε τα συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης.
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

11.33. Ποσότητα θειονυλοχλωριδίου, $SOCl_2$, αντιδρά πλήρως με νερό, σύμφωνα με την αντίδραση (1):

$$SOCl_2(\ell) + H_2O(\ell) \rightarrow SO_2(g) + 2HCl(g)$$

Όλη η ποσότητα του παραγομένου HCl παραλαμβάνεται κατάλληλα και διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα (Y1) όγκου 200 mL με pH = 1. Να υπολογίσετε την ποσότητα (σε mol) του $SOCl_2$ που αντέδρασε στην αντίδραση (1).

11.34. Ποσότητες Na και Ba διαλύονται με προσοχή στο νερό, σχηματίζοντας διάλυμα (Δ) όγκου 400 mL. Κατά τη διαδικασία αυτή παρατηρήθηκε η έκλυση 44,8 mL αερίου σε STP. Ποιο το pH του διαλύματος Δ στους 25ºC;

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$

$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$$

11.35. 1,12 L HCl(g) μετρημένα σε STP διαλύονται πλήρως σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα ($Δ_1$) όγκου 0,5 L.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα g HNO_3 πρέπει να προστεθούν στο παραπάνω διάλυμα, χωρίς αισθητή μεταβολή όγκου, ώστε το pH του νέου διαλύματος ($Δ_2$) να διαφέρει κατά 1 σε σχέση με το αρχικό;
γ) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα $Δ_2$, ώστε το pH να γίνει πάλι ίσο με το αρχικό;

11.36. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα ($Δ_1$) HCl 0,365% w/v. Το διάλυμα αυτό αναμειγνύεται με 9 L νερού και προκύπτει διάλυμα $Δ_2$ όγκου 10 L. 1 L από το διάλυμα αυτό αναμειγνύεται με 9 L νερού και προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_3$. Με ανάλογες διαδικασίες προκύπτουν διαλύματα $Δ_4$ - $Δ_{10}$.
α) Να υπολογίσετε τα pH των $Δ_1$ - $Δ_3$ και να εξηγήσετε τις διαδοχικές μεταβολές τους.
β) Γιατί οι τιμές pH των διαλυμάτων μετά το $Δ_5$ αποκλίνουν όλο και περισσότερο από τις θεωρητικές τιμές με βάση τις αραιώσεις; Σε ποια τιμή pH τείνουν ασυμπτωτικά οι τιμές pH των τελευταίων διαλυμάτων;
γ) Να σχεδιάσετε μια νέα σειρά διαλυμάτων $Δ_1$ - $Δ_{10}$ ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH), αναλόγων συγκεντρώσεων, ώστε να προκύπτουν αντίστοιχα συμπεράσματα.
Για όλα τα διαλύματα, θ=25ºC.

11.37. 0,025 mol μιας ισχυρής βάσης κατά Arrhenius του τύπου $M(OH)_x$ (M: μέταλλο) διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας 5 L διαλύματος (Δ1) με pH = 12. Επίσης, 0,025 mol μονοπρωτικής βάσης B διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας 5 L διαλύματος (Δ2) με pH = 11.
α) Να υπολογίσετε την τιμή του x.
β) Να δείξετε ότι η βάση B είναι ασθενής.
γ) Πόσα L νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του Δ1 ώστε να αποκτήσει το pH του διαλύματος Δ2;
Σε όλες τις περιπτώσεις θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ !

11.38. Κάποιος αγοράζει ένα ενυδρείο χωρητικότητας 100 L το οποίο, για τη σωστή διαβίωση των ψαριών, πρέπει να έχει pH μεταξύ 6,3 και 6,5. Γεμίζει το ενυδρείο με νερό και προσθέτει 3 mL διαλύματος HCl 10^{-2} M, χωρίς αισθητή μεταβολή του όγκου. Να εξετάσετε αν το pH του διαλύματος που θα προκύψει είναι στα επιθυμητά όρια. $K_w = 10^{-14}$. Οι υπολογισμοί να γίνουν με αριθμομηχανή.

11.39. Διάλυμα HCl 0,1 M ($Δ_1$) όγκου 1 L αραιώνεται με νερό προς διάλυμα $Δ_2$ όγκου 10 L. Να υπολογιστεί ο λόγος των mol των ιόντων OH^- στο διάλυμα $Δ_2$ σε σχέση με το διάλυμα $Δ_1$. Π.Μ.Δ.Χ.

11.40. Δύο ποτήρια Π1 και Π2 περιέχουν 100 mL H_2O και 100 mL διαλύματος NaOH $2\cdot10^{-3}$ M, αντίστοιχα. Τα περιεχόμενα των δύο ποτηριών αναμιγνύονται σε ένα άλλο ποτήρι (Π3). Να υπολογιστεί ο λόγος (λ) των βαθμών ιοντισμού του νερού στο ποτήρι Π1 και στο ποτήρι Π3. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες αριθμητικές προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

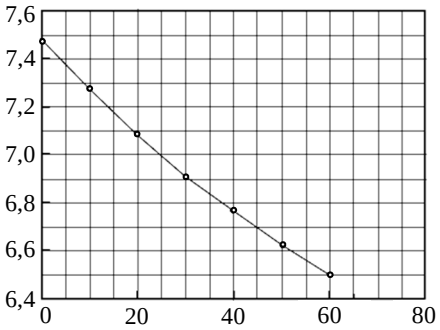
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-14 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (5x13 = 65 μονάδες).

1. Υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25ºC, είναι βασικό, όταν:
Α) pOH > 7 Β) $[OH^-] < [H_3O^+]$
Γ) $[OH^-] > [H_3O^+]$ Δ) pH < 7
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

2. Το χημικά καθαρό νερό παρουσιάζει:
Α) πάντα ουδέτερο pH
Β) όξινο pH, αν θ > 25ºC
Γ) βασικό pH, αν θ > 25ºC
Δ) όξινο pH αν θ > 25ºC και βασικό pH αν θ < 25ºC

3. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει το pH του χημικά καθαρού νερού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του (σε ºC).



Με βάση το διάγραμμα αυτό ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Σε όλες τις θερμοκρασίες, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M
Β) Σε θ > 25ºC το νερό εμφανίζεται όξινο, ενώ σε θ < 25ºC εμφανίζεται βασικό
Γ) Η τιμή της pK_w στους 60ºC θα είναι ίση με 13
Δ) Η τιμή της K_w στους 60ºC θα είναι μικρότερη από την τιμή της K_w στους 30ºC

4. Ένα διάλυμα για το οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 10\cdot[OH^-]$, στους 25ºC, θα έχει pH = :
Α) 1 Β) 12 Γ) 6,5 Δ) 8,5

5. Διάλυμα οξέος του τύπου $HClO_x$ (x = 1, 2, 3 ή 4) έχει συγκέντρωση 0,01 M και pH = 2. Ποια η τιμή του x;
Α) x = 1 Β) x = 2
Γ) x = 3 Δ) x = 4

6. Ποιο μπορεί να είναι το pH ενός υδατικού διαλύματος KOH 0,02 M στους 25ºC;
Α) 12,3 Β) 12 Γ) 2 Δ) 1,7

7. Διάλυμα HCl έχει όγκο 100 mL και pH = 1,5. Αν το διάλυμα αραιωθεί με νερό μέχρι τελικού όγκου 1 L το pH του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι ίσο με:
Α) 0,5 Β) 1,5 Γ) 2,5 Δ) 3,5

8. Για ένα διάλυμα NaOH 0,01 M στους 25ºC, ισχύουν:
Α) $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M και pH = 12
Β) $[OH^-] = 10^{-12}$ M και pH = 12
Γ) $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M και pOH = 12
Δ) $[OH^-] = 10^{-12}$ M και pOH = 12

9. Διάλυμα KOH έχει pH = 12 στους 25ºC. Κατά τη συνεχή αραίωση του διαλύματος με νερό το pH του:
Α) αυξάνεται συνεχώς
Β) αυξάνεται μέχρι την τιμή 14
Γ) μειώνεται, αλλά παραμένει πάντα μεγαλύτερο του 7
Δ) μειώνεται μέχρι την τιμή 0

10. Σε 1 L διαλύματος HCl με pH = 1 προστίθεται 0,1 mol HBr, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Το νέο pH θα είναι:
Α) ίσο με 1 Β) ίσο με 2
Γ) μικρότερο από 1 Δ) μεταξύ 1 και 2

11. Πέντε διαφορετικές βιομηχανίες Α, Β, Γ, Δ, Ε βρίσκονται διαδοχικά κατά μήκος ενός ποταμού, σύμφωνα με τη ροή του και ρίχνουν τα απόβλητά τους στο ποτάμι. Μετρήσαμε το pH σε διαφορετικά σημεία το ποταμιού στους 25ºC και τα αποτελέσματα εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Θέση της μέτρησης του pH	pH
Πριν από τη βιομηχανία Α	5,5
Μεταξύ της βιομηχανίας Α και Β	5,5
Μεταξύ της βιομηχανίας Β και Γ	7,5
Μεταξύ της βιομηχανίας Γ και Δ	7,0
Μεταξύ της βιομηχανίας Δ και Ε	6,8
Μετά τη βιομηχανία Ε	6,5

Ποια από τις βιομηχανίες ρίχνει στο ποτάμι απόβλητα με ιδιότητες βάσης;
Α) Η βιομηχανία Α Β) Η βιομηχανία Β
Γ) Η βιομηχανία Γ Δ) Η βιομηχανία Δ
Ε) Η βιομηχανία Ε

12. Το pH ενός υδατικού διαλύματος όγκου 100 mL που περιέχει 10^{-4} mol HNO_3 είναι:
Α) ίσο με 3 Β) μικρότερο του 3
Γ) ίσο με 4 Δ) ίσο με 1

13. Σε υδατικό διάλυμα διεξάγεται η αντίδραση:

$$(CH_3)_3CCl(\ell) + H_2O(\ell) \rightarrow (CH_3)_3COH(aq) + HCl(aq)$$

Το pH του διαλύματος κατά τη διάρκεια της αντίδρασης:
Α) αυξάνεται
Β) μειώνεται
Γ) μένει σταθερό αν η θερμοκρασία μένει σταθερή
Δ) δεν μπορεί να μετρηθεί γιατί πρόκειται για οργανική αντίδραση

14. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης που ακολουθεί: «Για δύο υδατικά διαλύματα, $Δ_1$: NaOH, συγκέντρωσης c_1 και $Δ_2$: $Ca(OH)_2$, συγκέντρωσης c_2 που έχουν το ίδιο pH στην ίδια θερμοκρασία ισχύει: $c_1 > c_2$.» **4 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

15. Για τρία διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3 γνωρίζουμε τα εξής:
Δ1: $[OH^-] = 10^{-5}$ M Δ2: $[OH^-] = 4·10^{-9}$ M Δ3: $[H_3O^+] = 5·10^{-9}$ M
α) Να εξηγήσετε αν τα διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3 είναι όξινα, βασικά ή ουδέτερα.
β) Να ταξινομήσετε τα παραπάνω διαλύματα κατά αυξανόμενη τιμή pH.
Τα τρία διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. **6 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

16. Για ένα υδατικό διάλυμα HCl πολύ μικρής συγκέντρωσης ($c < 10^{-6}$), να αποδειχθεί η σχέση:

$$[H_3O^+] = c + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

3 μονάδες

.....

.....

.....

.....

.....

17. Σε διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons$ **$Fe(OH)_2(s)$**. Στο διάλυμα διαλύεται μικρή ποσότητα στερεού $Fe(NO_3)_2$ χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας.
α) Με τη διάλυση αυτή:
Α) το pH του διαλύματος αυξάνεται Β) Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μένει σταθερή
Γ) Η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται Δ) το pH του διαλύματος μειώνεται
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. **6 μονάδες**

.....

.....

.....

18. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-3}\cdot[OH^-]$. α) Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό. β) Να υπολογιστούν το pH και το pOH του διαλύματος. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. **6 μονάδες**

……

……

……

……

19. 0,1 g Ca διαλύεται πλήρως σε νερό, οπότε διεξάγεται η αντίδραση: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$ και σχηματίζεται τελικά διάλυμα όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί ο όγκος του αερίου που ελευθερώθηκε από την αντίδραση σε STP, καθώς και το pH του τελικού διαλύματος στους 25ºC. Για το Ca, $A_r = 40$. θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. **5 μονάδες**

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

20. Διαθέτουμε 50 mL διαλύματος HNO_3 ($M_r = 63$) περιεκτικότητας 0,63% w/v.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε όλη την ποσότητα του διαλύματος για να μεταβληθεί το pH του κατά 2 μονάδες;
5 μονάδες

……

……

……

……

12
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ

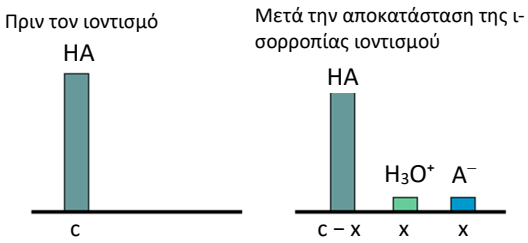
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Η σταθερά ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών

Ο ιοντισμός των οξέων, όπως και ο ιοντισμός του νερού, θεωρείται ενδόθερμο φαινόμενο.

Ο ιοντισμός ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ στο νερό περιγράφεται από την ισορροπία:

$$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq) \ , \ \Delta H > 0$$



Όπως και στο καθαρό νερό, στα αραιά υδατικά διαλύματα η $[H_2O]$ είναι πρακτικά σταθερή και ελάχιστα επηρεάζεται από τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.

Η σταθερά της χημικής ισορροπίας K_c θα δίνεται από την σχέση:

$$K_c = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]\cdot[H_2O]}$$

Θεωρώντας τη $[H_2O]$ πρακτικά σταθερή τη συμπεριλαμβάνουμε στη σταθερά K_c, δημιουργώντας μια νέα σταθερά, την <u>σταθερά ιοντισμού</u> του οξέος, $K_a = K_c \cdot [H_2O]$:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]}$$

Η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμο φαινόμενο και άρα η σταθερά ιοντισμού K_a αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Το CH_3COOH είναι ασθενής ηλεκτρολύτης καθώς ιοντίζεται σε μικρό ποσοστό με αποτέλεσμα η λάμπα του παραπάνω πειράματος να ανάβει θαμπά.

Π.χ.: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOO^- + H_3O^+ \ , \ K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

Με ανάλογο τρόπο ορίζεται και η σταθερά ιοντισμού K_b στην περίπτωση των ασθενών βάσεων. Έτσι, π.χ. για τον ιοντισμό της NH_3, έχουμε:

$$NH_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq) \ , \ K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

Για τον ιοντισμό μιας αμίνης του τύπου RNH_2, ισχύει:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^- , \quad K_b = \frac{[RNH_3^+]\cdot[OH^-]}{[RNH_2]}$$

Οι σταθερές K_a και K_b εκφράζουν το σταθερό λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τη συγκέντρωση των μορίων που δεν έχουν ιοντιστεί στην ισορροπία.

Στα υδατικά διαλύματα των ισχυρών οξέων (π.χ. HCl, HNO_3, $HClO_4$ κτλ.) η σταθερά ιοντισμού δεν ορίζεται (καλύτερα έχει πολύ μεγάλη τιμή), καθώς είναι ασήμαντος ο αριθμός των μορίων του οξέος που δεν έχουν ιοντιστεί και πρακτικά το οξύ απαντάται μόνο με τη μορφή των ιόντων του (π.χ. η σταθερά K_a του HCl είναι της τάξης του 10^8). Στην πράξη, οι σταθερές ιοντισμού των ισχυρών ηλεκτρολυτών δεν χρησιμοποιούνται, και οι ιοντισμοί θεωρούνται πλήρεις.

Σε περιπτώσεις πολύ μικρών τιμών της K_a ή της K_b (μικρότερες από 10^{-14}), ο ιοντισμός είναι αμελητέος και δεν λαμβάνεται υπόψη.

2. Από τι εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b;

Για αραιά υδατικά διαλύματα η σταθερά ιοντισμού K_a εξαρτάται: **α)** από τη φύση του οξέος, **β)** από τη φύση του διαλύτη και **γ)** από τη θερμοκρασία (με αύξηση της θερμοκρασίας η K_a αυξάνεται, αφού το φαινόμενο του ιοντισμού είναι γενικά ενδόθερμο).

Επειδή όμως αναφερόμαστε σε υδατικά διαλύματα ενός συγκεκριμένου οξέος (ή βάσης), λέμε ότι η σταθερά ιοντισμού K_a (αντίστοιχα η K_b) εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Η σταθερά K_a αποτελεί μέτρο της ισχύος των οξέων. Έτσι, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_a σε ορισμένη θερμοκρασία, τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ, καθώς η ισορροπία είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Μάλιστα, είναι ασφαλέστερο κριτήριο από τον βαθμό ιοντισμού για την σύγκριση της ισχύος των οξέων (ή των βάσεων), καθώς ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Ο βαθμός ιοντισμού α εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που εξαρτάται η σταθερά ιοντισμού K_a ή K_b (φύση ηλεκτρολύτη, φύση διαλύτη και θερμοκρασία), καθώς επίσης και από δύο άλλους παράγοντες, τη συγκέντρωση c του διαλύματος και την επίδραση κοινού ιόντος.

Η εξάρτηση του βαθμού ιοντισμού από τη συγκέντρωση αναφέρεται στο νόμο αραίωσης του Ostwald που ακολουθεί.

3. Νόμος αραίωσης του Ostwald

Ορίσαμε δύο μεγέθη, τη σταθερά ιοντισμού K_a (ή K_b) και το βαθμό ιοντισμού α. Στην παράγραφο αυτή θα ασχοληθούμε με τη σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη. Θεωρούμε, π.χ. υδατικό διάλυμα CH_3COOH αρχικής συγκέντρωσης c. Για τον ιοντισμό του CH_3COOH έχουμε:

Όπως θα δούμε και στο κεφάλαιο της οργανικής χημείας, οι αμίνες λειτουργούν ως ασθενείς βάσεις.

Η μονάδα για τις σταθερές K_a και K_b είναι το 1 M. Στην πράξη, όμως, χρησιμοποιούνται μόνο οι αριθμητικές τους τιμές. Στη θερμοδυναμική είναι έτσι κι αλλιώς αδιάστατα μεγέθη.

Η K_b αποτελεί μέτρο της ισχύος των βάσεων. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της K_b σε ορισμένη θερμοκρασία, τόσο ισχυρότερη είναι η βάση, εφ' όσον η ισορροπία ιοντισμού της είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

Ως βαθμός ιοντισμού α ορίζεται το κλάσμα των mol (ή της συγκέντρωσης) του ασθενούς οξέος ή της βάσης που βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή ιόντων. Δηλαδή:

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

όπου x η συγκέντρωση σε mol/L (M) των ιόντων του οξέος ή της βάσης που παράχθηκαν κατά τον ιοντισμό και c η αρχική συγκέντρωση, πριν δηλαδή τον ιοντισμό.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

F. W. Ostwald (1853-1932): Μεγάλος Γερμανός χημικός, που θεμελίωσε ένα σημαντικό κλάδο της Χημείας, τη Φυσικοχημεία. Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1909.

Αν x τα mol/L του οξέος που έχουν ιοντιστεί, έχουμε τον εξής πίνακα:

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Αρχικά	c			
Μεταβολές	− x		x	x
Ιοντική ισορροπία	c − x		x	x

Από τον ορισμό του α, έχουμε: $x = \alpha \cdot c$, και $c - x = c \cdot (1 - \alpha)$, οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του οξέος, K_a, προκύπτει:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{\alpha^2 \cdot c^2}{c - \alpha \cdot c} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Ο βαθμός ιοντισμού α υπολογίζεται από τη σχέση: $\alpha = x/c$ και επομένως: $x = \alpha \cdot c$

Δηλαδή: $K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$ *(νόμος αραίωσης του Ostwald)*

Με την αραίωση του διαλύματος CH_3COOH, το γινόμενο $[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]$ μειώνεται περισσότερο από τη $[CH_3COOH]$ και ο λόγος $[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ μειώνεται. Έτσι, αυξάνεται ο ιοντισμός του CH_3COOH, τόσο ώστε η τιμή της K_a να παραμείνει η ίδια, με την αραίωση του διαλύματος.

Με ανάλογη διαδικασία προκύπτει ο νόμος αραίωσης του Ostwald για διάλυμα ασθενούς βάσης, π.χ. της NH_3:

mol/L	NH_3 + H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+ OH^-
Αρχικά	c			
Μεταβολές	− x		x	x
Ιοντική ισορροπία	c − x		x	x

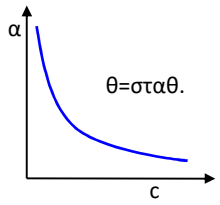
$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Στην περίπτωση ασθενών οξέων ή βάσεων με $\alpha << 1$, μπορούμε να θεωρήσουμε τις προσεγγίσεις, $1 - \alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$, οπότε οι παραπάνω σχέσεις απλουστεύονται ως εξής:

$K_a = \alpha^2 \cdot c$
$K_b = \alpha^2 \cdot c$

(προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald)

Μεταβολή του βαθμού ιοντισμού α ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη με τη συγκέντρωση, σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald.



Η παραπάνω απλούστευση γίνεται όταν ισχύει:

$\alpha \leq 0{,}1$ ή
$K_a/c \leq 0{,}01$ $(K_b/c \leq 0{,}01)$

Από την απλουστευμένη έκφραση του νόμου του Ostwald προκύπτει:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

Από τη σχέση αυτή παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται, εκτός από τη θερμοκρασία (από την οποία εξαρτάται και η K_a) και από τη συγκέντρωση c του διαλύματος. Συγκεκριμένα φαίνεται ότι:

Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται όσο μειώνεται η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη (π.χ. με αραίωση του διαλύματος) και αντίστροφα.

Παρατήρηση (σημαντική): Αν σε μία άσκηση αναφέρεται ότι ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald. Αν δεν αναφέρεται, τότε ή θα αποδεικνύουμε ότι $\alpha \leq 0{,}1$ ή $K_a/c \leq 0{,}01$ ή <u>δεν</u> θα χρησιμοποιούμε τις προσεγγιστικές εκφράσεις.

4. Υπολογισμός του pH σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε το pH ενός διαλύματος ασθενούς οξέος HA συγκέντρωσης c. Κατασκευάζουμε το γνωστό πίνακα:

mol/L	HA	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
Αρχικά	c				
Μεταβολές	− x			x	x
Ιοντική ισορροπία	c − x			x	x

Όπου: $x = \alpha \cdot c$, ο αριθμός των mol/L του οξέος που έχουν ιοντιστεί. Ο πίνακας αυτός γράφεται πιο σύντομα ως εξής:

mol/L	HA	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
Ιοντική ισορροπία	c − x			x	x

Αν αναφέρεται ότι ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις, θεωρούμε: $c - x \approx c$ και άρα από την έκφραση της σταθεράς K_a, έχουμε:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c}$$

Στα διαλύματα ασθενών βάσεων ισχύει (προσεγγιστικά): $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει: $x^2 = K_a \cdot c$, και επομένως: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$

Η σχέση αυτή μας δίνει τη $[H_3O^+]$ σε διάλυμα ασθενούς οξέος στο οποίο <u>ισχύουν</u> οι προσεγγίσεις. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσια, αλλά θα αποδεικνύεται με την προηγούμενη διαδικασία.

Αν δεν ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις, χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Εφαρμογή 1

Διάλυμα HCOOH έχει συγκέντρωση c = 1 M και pH = 2. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού, K_a, καθώς και η τιμή του βαθμού ιοντισμού α. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25°C.

mol/L	$HCOOH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ HCOO^-$
Ιοντική ισορροπία	c − x			x	x

Επειδή pH = 2, x = $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M. Θεωρούμε την προσέγγιση: c – x ≈ c και άρα από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού, K_a, έχουμε:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x^2}{c} = \frac{(10^{-2})^2}{1} = 10^{-4}$$

Ο βαθμός ιοντισμού (α) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-2}}{1} = 10^{-2}$$

Μπορεί, επίσης, να υπολογιστεί από το νόμο αραίωσης του Ostwald με την προσεγγιστική του έκφραση, ως εξής:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-4}}{1}} = 10^{-2}.$$

Ανάλογους υπολογισμούς κάνουμε και στην περίπτωση διαλύματος ασθενούς βάσης, όπως φαίνεται στην εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 2

Διάλυμα NH_3 έχει συγκέντρωση c = 0,1 M. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος καθώς και η τιμή του βαθμού ιοντισμού α. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. θ=25°C.

mol/L	NH_3 + H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ιοντική ισορροπία	0,1 – x	x	x

Εξετάζουμε την ισχύ των προσεγγίσεων: $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} < 0,01$

Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε: 0,1 – x ≈ 0,1 M. Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού, K_b, έχουμε:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,1},\ x = [OH^-] = \sqrt{K_b \cdot 0,1} = \sqrt{10^{-5}\cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ \text{M}.$$

Επομένως: pOH = 3, pH = 14 − 3 = 11.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,1}} = 10^{-2}.$$

5. Σχέση μεταξύ K_a και K_b σε ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης

Θα βρούμε τη σχέση μεταξύ των K_a και K_b ενός ζεύγους συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης, π.χ. στο ζεύγος NH_4^+ - NH_3.

Είδαμε, μελετώντας τη θεωρία Brönsted - Lowry ότι σε ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης, όσο πιο ισχυρό είναι το οξύ (δηλαδή όσο πιο μεγάλη η σταθερά K_a), τόσο πιο ασθενής είναι η βάση (τόσο μικρότερη η K_b).

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-\ ,\quad K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} \quad [1]$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+\ ,\quad K_a = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad [2]$$

Από τις [1] και [2] με πολλαπλασιασμό κατά μέλη, έχουμε:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$$

Γενικά, σε ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης ισχύει:

$$\boxed{K_a \cdot K_b = K_w}$$

Επιβεβαιώνουμε αυτό που ήδη ξέρουμε:
Όσο αυξάνεται η ισχύς του οξέος (μεγαλύτερο K_a, μικρότερο pK_a), τόσο μειώνεται η ισχύς της συζυγούς βάσης (μικρότερο K_b, μεγαλύτερο pK_b).

Από την παραπάνω σχέση, έχουμε:

$$\log(K_a \cdot K_b) = \log K_w,\ \log K_a + \log K_b = \log K_w = -14 \quad (25^oC)$$

$$-\log K_a + (-\log K_b) = 14$$

Θέτοντας, $pK_a = -\log K_a$ και $pK_b = -\log K_b$, έχουμε τελικά:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \ (25^oC)$$

Ποια η τιμή της σταθεράς K_a του νερού ως οξύ, στους 25ºC;

$$K_a(H_2O) = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = \frac{10^{-14}}{55,5} = 1,8\cdot 10^{-16}$$

Εφαρμογή 3

Η σταθερά K_a για το HNO_2 είναι ίση με $4\cdot 10^{-4}$. Ποια η τιμή της σταθεράς K_b του ιόντος NO_2^-; $K_w = 10^{-14}$ (θ=25ºC).

Το ιόν NO_2^- είναι η συζυγής βάση του οξέος HNO_2 και επομένως ισχύει:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4\cdot 10^{-4}} = 2,5\cdot 10^{-11}$$

6. Περίπτωση διπρωτικών οξέων

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι τα διπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε δύο στάδια, αποβάλλοντας τα δύο H^+, διαδοχικά. Έστω για παράδειγμα το ασθενές διπρωτικό οξύ H_2S:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 1ου ιοντισμού)}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 2ου ιοντισμού)}$$

Η ερώτηση της ημέρας: Ποιος είναι ο ρόλος του HS^- κατά Brönsted - Lowry, σύμφωνα με τις διπλανές εξισώσεις;

Κάθε ένα από τα στάδια αυτά χαρακτηρίζεται από μία σταθερά ιοντισμού K_{a1} και K_{a2}, αντίστοιχα:

$$K_{a1} = \frac{[HS^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_2S]} \quad \text{και} \quad K_{a2} = \frac{[S^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HS^-]} \qquad K_{a1} >> K_{a2}$$

Στο H_2S (και σε όλα τα πολυπρωτικά οξέα, ισχύει: $K_{a1} > K_{a2}$ κτλ. Ο λόγος είναι ότι η απόσπαση του 1ου H^+ γίνεται από ουδέτερο μόριο (H_2S) ενώ η απόσπαση του 2ου H^+ γίνεται από αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο (HS^-) και επομένως δυσχεραίνεται.

Ειδικά για το H_2SO_4, που θεωρείται ισχυρό οξύ στο 1ο στάδιο ιοντισμού του, χρησιμοποιείται μόνο η σταθερά ιοντισμού για το 2ο στάδιο:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \ ,\ K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_4^-]} \approx 10^{-2}$$

Από τη σχετικά υψηλή τιμή της σταθεράς για το δεύτερο ιοντισμό του H_2SO_4 βλέπουμε ότι <u>δεν</u> ισχύουν οι προσεγγίσεις!

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης

Έστω ένα διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ, συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό, οπότε η συγκέντρωσή του γίνεται c_2 ($c_2 < c_1$) και ο όγκος του V_2 ($V_2 > V_1$). Θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, έχουμε:

Για το αρχικό διάλυμα έχουμε τον εξής πίνακα:

mol/L	HA + H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ A^-
Αρχικά	c_1			
Μεταβολές	$-x$		x	x
Ιοντική ισορροπία	$c_1 - x$		x	x

Θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, ισχύουν οι σχέσεις:

$$x = [H_3O^+] = \alpha_1 \cdot c_1, \quad K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \quad \text{και} \quad [H_3O^+]_1 = \sqrt{K_a \cdot c_1}$$

Αντίστοιχα για το αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

mol/L	HA + H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ A^-
Αρχικά	c_2			
Μεταβολές	$-y$		y	y
Ιοντική ισορροπία	$c_2 - y$		y	y

$$y = [H_3O^+]_2 = \alpha_2 \cdot c_2, \quad K_a = \alpha_2^2 . c_2 \quad \text{και} \quad [H_3O^+]_2 = \sqrt{K_a \cdot c_2}$$

Επομένως με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος:

- Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται.
- Η $[H_3O^+]$ μειώνεται.
- Το pH αυξάνεται.

Με την αραίωση η ισορροπία ιοντισμού πηγαίνει προς τα δεξιά με σύγχρονη αύξηση της ποσότητας των H_3O^+. Η συγκέντρωση των H_3O^+ όμως μειώνεται (το pH αυξάνεται), καθώς ταυτόχρονα αυξάνει και ο όγκος του διαλύματος.

Ας δούμε τώρα τι θα πάθει η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ με την αραίωση.

$$n\,(H_3O^+)_1 = [H_3O^+]_1 \cdot V_1 = (\alpha_1 \cdot c_1) \cdot V_1 = \alpha_1 \cdot (c_1 \cdot V_1)$$
$$n\,(H_3O^+)_2 = [H_3O^+]_2 \cdot V_2 = (\alpha_2 \cdot c_2) \cdot V_2 = \alpha_2 \cdot (c_2 \cdot V_2)$$

Καθώς $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, και επίσης $\alpha_2 > \alpha_1$ θα ισχύει:

$$n\,(H_3O^+)_1 < n\,(H_3O^+)_2$$

Ανάλογα, με την αραίωση ενός διαλύματος ασθενούς βάσης μπορούμε να βγάλουμε το εξής συμπέρασμα:

Με την αραίωση ενός διαλύματος ασθενούς βάσης η $[OH^-]$ μειώνεται και το διάλυμα γίνεται λιγότερο βασικό (μείωση του pH). Η ποσότητα των OH^- όμως, αυξάνεται με την αραίωση, καθώς η ισορροπία ιοντισμού πηγαίνει προς τα δεξιά.

2. Γενικά συμπεράσματα για την αραίωση διαλυμάτων ισχυρών ή ασθενών οξέων ή βάσεων

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι:
Η αραίωση ενός όξινου διαλύματος αυξάνει το pH, ενώ η αραίωση ενός βασικού διαλύματος μειώνει το pH. Και στις δύο περιπτώσεις το pH τείνει προς το ουδέτερο.

Κατά την αραίωση διαλυμάτων ισχυρών οξέων ή βάσεων, ο βαθμός ιοντισμού τους παραμένει σταθερός και ίσος με 1.

☞ **Για το βαθμό ιοντισμού α:** Στα ασθενή οξέα και τις ασθενείς βάσεις ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα.

☞ **Για τα H_3O^+ και τα OH^-:** Με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται, ενώ με την αραίωση διαλύματος ασθενούς βάσης η ποσότητα των ιόντων OH^- αυξάνεται.

Με την αραίωση διαλύματος ισχυρού οξέος (ή ισχυρής βάσης) η ποσότητα των H_3O^+ (αντίστοιχα των OH^-) παραμένει σταθερή.

☞ **Για το pH:** Κατά την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος το pH αυξάνεται ενώ κατά την αραίωση διαλύματος ασθενούς βάσης το pH μειώνεται. Αν η αραίωση είναι κατά 10 φορές (από όγκο V σε τελικό όγκο 10V) η μεταβολή στο pH είναι μικρότερη από 1 (αν ισχύουν οι προσεγγίσεις η μεταβολή του pH θα είναι ίση με 0,5).

Με την αραίωση ενός διαλύματος **ισχυρού** οξέος ή **ισχυρής** βάσης με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο, επέρχεται μεταβολή του pH κατά 1.

Συνοπτικά έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα (παρατίθενται συγκριτικά και τα ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις):

ΑΡΑΙΩΣΗ	**Ασθενή οξέα**	**Ισχυρά οξέα**
c	↓	↓
α	↑	σταθερός (= 1)
$[H_3O^+]$	↓	↓
pH	↑	↑
mol H_3O^+	↑	σταθερά
ΑΡΑΙΩΣΗ	**Ασθενείς βάσεις**	**Ισχυρές βάσεις**
c	↓	↓
α	↑	σταθερός (= 1)
$[OH^-]$	↓	↓
pOH	↑	↑
pH	↓	↓
mol OH^-	↑	σταθερά

Αντίστροφα πράγματα συμβαίνουν με τη συμπύκνωση διαλύματος ασθενούς ή ισχυρού οξέος ή βάσης

3. Ανάμιξη δύο διαλυμάτων ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης

Έστω δύο διαλύματα ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, συγκεντρώσεων c_1 και c_2. Με την ανάμιξη των δύο αυτών διαλυμάτων προκύπτει διάλυμα ΗΑ συγκέντρωσης c. Θεωρώντας ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις, έχουμε:

$$K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \quad (1),\ K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 \quad (2),\ K_a = \alpha^2 \cdot c \quad (3)$$

Από τη σχέση της ανάμιξης, έχουμε: $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot (V_1 + V_2)$ (4)

Η σχέση μεταξύ των βαθμών ιοντισμού στα τρία διαλύματα προκύπτει με λύση των (1), (2) και (3) ως προς c_1, c_2 και c, αντίστοιχα και αντικατάσταση στη σχέση (4). Καθώς η τιμή της c είναι ανάμεσα στις τιμές των c_1 και c_2, και η τιμή του α θα είναι ανάμεσα στις τιμές των $α_1$ και $α_2$.

4. Προβλήματα στα οποία δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις

Στα περισσότερα προβλήματα που σχετίζονται με ιοντισμούς ασθενών οξέων ή βάσεων αναφέρεται ότι «για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις», δηλαδή $c - x \approx c$ και $1 - α \approx 1$.

α) Σε όσα προβλήματα δεν αναφέρεται κάτι τέτοιο θα πρέπει να ελεγχθεί η ισχύς των προσεγγίσεων με βάση τις σχέσεις: $α \leq 0,1$ ή $K_a/c \leq 0,01$. Αν ισχύουν, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι προσεγγιστικές εκφράσεις, ενώ στην αντίθετη περίπτωση δεν επιτρέπεται η χρήση των προσεγγίσεων.

β) Στα προβλήματα που δεν μπορεί να γίνει ο έλεγχος ισχύος των προσεγγίσεων, είτε εκτελούμε τους υπολογισμούς, χωρίς τη χρήση των προσεγγίσεων, είτε. χρησιμοποιούμε τις προσεγγιστικές εκφράσεις και αποδεικνύουμε ότι ισχύουν εκ των υστέρων.

5. Πως μπορούμε να δείξουμε ότι ένα μονοπρωτικό οξύ ΗΑ είναι ισχυρό ή ασθενές

Για να δείξουμε ότι σε ένα διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c, το ΗΑ συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ αρκεί να δείξουμε ένα από τα παρακάτω:

α) $[H_3O^+] = c$

β) Ο βαθμός ιοντισμού α ισούται με 1.

γ) Ο βαθμός ιοντισμού α δεν μεταβάλλεται με την αραίωση του διαλύματος.

Για να δείξουμε ότι σε ένα διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c, το ΗΑ συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ αρκεί να δείξουμε ότι:

α) $[H_3O^+] < c$.

β) Ο βαθμός ιοντισμού α είναι μικρότερος από 1.

γ) Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται με την αραίωση του διαλύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης που ακολουθεί: «Το CH_3COOH **διαλυμένο σε υγρή αμμωνία συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ».**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης με την οποία αντιδρά. Στα υδατικά του διαλύματα το CH_3COOH λειτουργεί ως ασθενές οξύ καθώς το H_2O είναι πολύ ασθενής βάση. Η αμμωνία, όμως, είναι πολύ ισχυρότερη βάση από το H_2O με αποτέλεσμα η ισχύς του CH_3COOH να αυξάνεται κατά πολύ. Έτσι, το CH_3COOH σε υγρή NH_3 συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.

2. Ασθενές οξύ ΗΑ **εμφανίζει βαθμό ιοντισμού** α_1 **σε διάλυμα συγκέντρωσης** c_1**, ενώ ένα άλλο ασθενές οξύ** ΗΒ **εμφανίζει βαθμό ιονισμού** $\alpha_2 < \alpha_1$ **σε διάλυμα συγκέντρωσης** $c_2 < c_1$**. Ποιο οξύ είναι ισχυρότερο; Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25ºC.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\left.\begin{array}{l}\alpha_1 > \alpha_2 \quad \text{ή} \quad \alpha_1^2 > \alpha_2^2 \\ c_1 > c_2\end{array}\right\} \alpha_1^2 \cdot c_1 > \alpha_2^2 \cdot c_2$$

Από τις σχέσεις, $K_{a1} = \alpha_1^2 \cdot c_1$ και $K_{a2} = \alpha_2^2 \cdot c_2$, έχουμε: $K_{a1} > K_{a2}$ και επομένως, το ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ γιατί έχει μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού.

3. Να ταξινομήσετε τις βάσεις: CN^-, CH_3COO^-, F^-**, κατ' αύξουσα ισχύ. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού:** $K_a(CH_3COOH) = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a(HCN) = 6 \cdot 10^{-10}$ **και** $K_a(HF) = 7 \cdot 10^{-4}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρώντας τις σταθερές ιοντισμού των οξέων που δίνονται, βλέπουμε ότι το HF είναι ισχυρότερο ως οξύ από το CH_3COOH και αυτό με τη σειρά του ισχυρότερο από το HCN. Ξέρουμε, όμως, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ, τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση. Επομένως η σειρά ισχύος των βάσεων είναι: F^-, CH_3COO^-, CN^-.

4. Να αποδειχθεί ότι ο βαθμός ιοντισμού α **ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος** ΗΑ **και μίας ασθενούς μονοπρωτικής βάσης** Β **δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:**

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \qquad \alpha = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]}$$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με βάση το νόμο του Ostwald έχουμε:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{[H_3O^+]}{\alpha}}{1-\alpha} = \frac{[H_3O^+]}{1-\alpha} \cdot \alpha \Rightarrow K_a - K_a \cdot \alpha = [H_3O^+] \cdot \alpha, \quad \alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

Με παρόμοιο τρόπο αποδεικνύεται και η ανάλογη σχέση για την περίπτωση της ασθενούς βάσης.

5. Διάλυμα περιέχει ένα ασθενές οξύ ΗΑ **με βαθμό ιοντισμού** α_1**. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε ο όγκος του διαλύματος να διπλασιαστεί. Με τη θεώρηση των κατάλληλων προσεγγίσεων να αποδειχθεί ότι για το βαθμό ιοντισμού** α_2 **του τελικού διαλύματος ισχύει:**

$$\alpha_2 = \alpha_1 \sqrt{2}$$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\left.\begin{array}{l}K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \\ K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2\end{array}\right\} \alpha_1^2 \cdot c_1 = \alpha_2^2 \cdot c_2 \quad [1]$$

Μην τα λέμε πάλι! Η σταθερά K_a ενός ασθενούς οξέος είναι ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Όμως: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot 2V_1$, οπότε: $c_1 = 2c_2$ [2].

Από τις [1] και [2] προκύπτει: $\alpha_2^2 = \alpha_1^2 \cdot 2 \Rightarrow \alpha_2 = \alpha_1 \sqrt{2}$.

6. Σε δύο διαλύματά του $Δ_1$ και $Δ_2$ το ασθενές οξύ ΗΑ **έχει βαθμούς ιοντισμού** α **και** 3α**, αντίστοιχα. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθούν τα $Δ_1$ και $Δ_2$, ώστε να προκύψει διάλυμα $Δ_3$ στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να είναι** 2α**; Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25ºC.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Έστω c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις του ΗΑ στα $Δ_1$ και $Δ_2$ και c η συγκέντρωσή του στο $Δ_3$. Ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις του νόμου αραίωσης του Ostwald:

$$K_a = \alpha^2 \cdot c_1,\ K_a = 9\alpha^2 \cdot c_2,\ K_a = 4\alpha^2 \cdot c$$

Από τη σχέση ανάμιξης διαλυμάτων της ίδιας διαλυμένης ουσίας, έχουμε:

$$c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot (V_1 + V_2)$$

$$\frac{K_a}{\alpha^2} \cdot V_1 + \frac{K_a}{9\alpha^2} \cdot V_2 = \frac{K_a}{4\alpha^2} \cdot (V_1 + V_2),\ \text{(πράξεις):}\ \frac{V_1}{V_2} = \frac{5}{27}$$

7. Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ **συγκέντρωσης** c_1 **έχει όγκο** V **και** pH = 3**. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό σε τελικό όγκο** 10V**, οπότε** pH = 3,5**.**

α) Να δείξετε ότι το ΗΑ **είναι ασθενές οξύ.**

β) Να υπολογίσετε το λόγο των βαθμών ιοντισμού $α_2/α_1$ **πριν και μετά την αραίωση. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Πριν την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_1 = \frac{x}{c} = \frac{10^{-3}}{c_1}\ (1)$$

Λόγω της αραίωσης: $c_1 \cdot V = c_2 \cdot 10V$, όπου c_2 η συγκέντρωση μετά την αραίωση. Επομένως: $c_1 = c_2 \cdot 10$. Μετά την αραίωση, ο νέος βαθμός ιοντισμού θα δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_2 = \frac{10^{-3,5}}{c_1/10} = \frac{10^{-2,5}}{c_1} > \alpha_1\ (2)$$

Παρατηρούμε ότι με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται και επομένως το ΗΑ είναι ασθενές οξύ, καθώς αν ήταν ισχυρό οξύ ο βαθμός ιοντισμού θα παρέμεινε σταθερός (και ίσος με 1).

β) Από τις σχέσεις (1) και (2) με διαίρεση κατά μέλη, προκύπτει:

$$\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 10^{0,5} = \sqrt{10}$$

8. Διαθέτουμε 100 mL **υδατικού διαλύματος** CH_3COOH**.**

α) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα αυτό, ώστε ο βαθμός ιοντισμού να διπλασιαστεί;

β) Ποια η τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων των ιόντων H_3O^+ **στο αραιωμένο και στο αρχικό διάλυμα;**

Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Έστω c_1 η αρχική συγκέντρωση και c_2 η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος. Ισχύει: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (1), όπου V_1 και V_2, αντίστοιχα ο όγκος του αρχικού και του αραιωμένου διαλύματος. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, έχουμε:

$$K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \ (2) \qquad K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 \ (3)$$

Από τις (1), (2) και (3) έχουμε:

$$\alpha_1^2 \cdot c_1 = \alpha_2^2 \cdot c_2 \ , \quad \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Καθώς $\alpha_2 = 2\alpha_1$ θα ισχύει: $V_2 = 4V_1 = 400$ mL και επομένως θα πρέπει να προστεθούν άλλα 300 mL νερού.

β) Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στην περίπτωση του αρχικού διαλύματος, προκύπτει από τον πίνακα που ακολουθεί:

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	$c_1 - x$		x	x

$$x = [H_3O^+] = \alpha_1 \cdot c_1$$

Ο βαθμός ιοντισμού α ορίζεται από τη σχέση: $\alpha = x/c$ και επομένως:
$x = \alpha \cdot c$

Με ανάλογο τρόπο προκύπτει ότι για το αραιωμένο διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+]' = \alpha_2 \cdot c_2$. Διαιρώντας κατά μέλη, έχουμε:

$$\frac{[H_3O^+]'}{[H_3O^+]} = \frac{\alpha_2 \cdot c_2}{\alpha_1 \cdot c_1} = \frac{2\alpha_1 \cdot c_2}{\alpha_1 \cdot 4c_2} = \frac{1}{2}$$

9. Η αιθυλαμίνη, $CH_3CH_2NH_2$**, παρουσιάζει στα υδατικά της διαλύματα ιδιότητες ασθενούς βάσης με** $pK_b = 3{,}2$ **(στους** 25^oC**). Η αιθανολαμίνη,** $HOCH_2CH_2NH_2$**, παρουσιάζει επίσης στα υδατικά της διαλύματα ιδιότητες ασθενούς βάσης με** $pK_b = 4{,}5$ **(στους** 25^oC**).**

α) Να γράψετε τις εξισώσεις ιοντισμού των δύο ασθενών βάσεων στα υδατικά τους διαλύματα και με βάση τις σταθερές pK_b **να προσδιορίσετε ποια είναι πιο ισχυρή.**

β) Με βάση τη μοριακή δομή των δύο ενώσεων να δικαιολογήσετε τη σχετική τους ισχύ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$

$HOCH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2NH_3^+ + OH^-$

Η σταθερά ορίζεται ως $pK_b = -\log K_b$ και επομένως η αύξηση της τιμής της συνεπάγεται τη μείωση της τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b και επομένως μείωση της ισχύος της ασθενούς βάσης. Έτσι η $HOCH_2CH_2NH_2$ είναι ασθενέστερη βάση από την $CH_3CH_2NH_2$.

β) Το υδροξύλιο, −OH, στο μόριο της αιθανολαμίνης παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο και μέσω των ομοιοπολικών δεσμών αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο του N το οποίο έτσι εμφανίζεται πιο θετικά φορτισμένο. Κατά συνέπεια είναι πιο δύσκολο να ενωθεί με το H^+ και ο βασικός χαρακτήρας μειώνεται.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Υδατικό διάλυμα HCOOH **(Δ_1) έχει περιεκτικότητα** 4,6% w/v **και** pH = 2.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH **στο Δ_1;**
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του HCOOH**, στους 25°C;**
γ) Ποια η τιμή pH σε ένα άλλο διάλυμα HCOOH **(Δ_2)** 0,1 M**;**
Το διάλυμα έχει θερμοκρασία θ=25°C. Για το HCOOH**,** M_r = 46.

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c) του HCOOH:

Στα 100 mL διαλύματος 4,6 g HCOOH
Στα 1000 mL (=1 L) x = ;
} x = 46 g/L

Επομένως: c = 1 mol/L ή 1 M.

mol/L	$HCOOH$ + H_2O	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	+ H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	1 – x		x	x

$$pH = 2,\ [H_3O^+] = x = 10^{-2}\ M, \quad \alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-2}}{1} = 10^{-2}$$

β) Παρατηρούμε ότι α < 0,1 και επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε: c − x ≈ c.

$$K_a = \frac{x^2}{c} = \frac{[H_3O^+]^2}{c} = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4}$$

γ)

mol/L	$HCOOH$ + H_2O	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	+ H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	0,1 – y		y	y

$$\frac{K_a}{c} = \frac{10^{-4}}{0,1} = 10^{-3} < 10^{-2}$$

Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε την προσέγγιση: 0,1 – y ≈ 0,1 M.

$$K_a = \frac{y^2}{0,1},\ y^2 = [H_3O^+]^2 = K_a \cdot 0,1 = 10^{-4} \cdot 0,1 = 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-2,5},\ pH = 2,5$$

2. Μία ασθενής βάση B **παρουσιάζει διαλυτότητα στο νερό ίση με** 250 mg/L**. Ποιο το** pH **ενός κορεσμένου διαλύματος της** B**; Για τη βάση** B**,** pK_b = 9 **και** M_r = 250**.** K_w = 10^{-14}**.** θ=25°C**.**

ΛΥΣΗ
Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος της B:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M_r}{V} = \frac{0,25/250}{1} = 10^{-3}\ M$$

mol/L	$B + H_2O \rightleftharpoons$	OH^-	$+ BH^+$
Ιοντική ισορροπία	$10^{-3} - x$	x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: $10^{-3} - y \approx 10^{-3}$ M.

$$pK_b = 9,\ K_b = 10^{-9} = \frac{[OH^-]}{10^{-3}},\ [OH^-] = 10^{-6},\ pOH = 6,\ pH = 14 - 6 = 8$$

3. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 Μ **όγκου** 100 mL.
α) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ **να τριπλασιαστεί;**
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο αρχικό διάλυμα για να μεταβληθεί το pH **κατά** 1 **μονάδα;**
Για το ΗΑ**:** $K_a = 10^{-5}$**.** θ=25ºC**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, με την προσεγγιστική του έκφραση, για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα, έχουμε:

$$\left.\begin{array}{l} K_a = \alpha^2 \cdot c_1 \\ K_a = 9\alpha^2 \cdot c_2 \end{array}\right\} \quad c_1 = 9c_2$$

Έστω V ό όγκος του νερού που προστέθηκε. Από τη σχέση αραίωσης διαλυμάτων, προκύπτει:

$$9c_2 \cdot 0{,}1 = c_2 \cdot (0{,}1 + V),\quad 0{,}9 = 0{,}1 + V,\quad V = 0{,}8\ L = 800\ mL$$

β) Το pH αρχικού διαλύματος υπολογίζεται ως εξής:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_1^2}{C_1},\ [H_3O^+]_1^2 = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log 10^{-3} = -(-3) = 3$$

Το τελικό διάλυμα θα έχει pH = 4, καθόσον με την αραίωση το pH αυξάνεται. Για το τελικό διάλυμα, επομένως, θα ισχύει: $[H_3O^+]_2 = 10^{-4}$ M.

mol/L	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	$+ A^-$
	$c_2 - x$	x	x

$[H_3O^+] = x = 10^{-4}$ M.

Θεωρώντας την προσέγγιση $c_2 - x \approx c_2$, έχουμε:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_2} \Rightarrow c_2 = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} = \frac{(10^{-4})^2}{10^{-5}} = 10^{-3}\ M$$

Εφαρμόζουμε τώρα τη σχέση της αραίωσης: $0{,}1 \cdot 0{,}1 = 10^{-3} \cdot V_2$, οπότε $V_2 = 10$ L. Επομένως, πρέπει να προστεθούν: 10 − 0,1 = 9,9 L ή 9900 mL νερού.

4. Διαθέτουμε 500 mL **διαλύματος** NH_3 **συγκέντρωσης** c = 0,01 M.
α) Πόση επιπλέον ποσότητα αέριας NH_3 **(σε mL, μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλυθεί πλήρως στο διάλυμα αυτό, ώστε να προκύψει διάλυμα με** pH = 11**;**
β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο νέο διάλυμα, ώστε να γίνει pH = 10,5**;**
$K_b(NH_3) = 2\cdot 10^{-5}$**. Η διάλυση της επιπλέον ποσότητας** NH_3 **γίνεται χωρίς μεταβολή όγκου. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25°C. $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω ότι διαλύονται επιπλέον y mL αέριας NH_3 (σε STP). Τα επιπλέον mol της NH_3 που διαλύονται είναι:

V_m (σε STP) = 22,4 L ή 22400 mL

$$n = \frac{y}{22400} \quad (1)$$

Τα αρχικά mol της NH_3 (n_1) είναι: $n_1 = c_1\cdot V_1 = 0{,}01\cdot 0{,}5 = 0{,}005$ mol. Με τη διάλυση της επιπλέον NH_3 υπάρχουν συνολικά (n_1 + n) mol NH_3 και η νέα συγκέντρωση θα είναι:

$$c_2 = \frac{0{,}005 + n}{0{,}5} \quad (2)$$

mol/L	NH_3 + H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ισορροπία	$c_2 - x$	x	x

pH = 11, $x = [OH^-] = 10^{-3}$ M

Με τη θεώρηση της προσέγγισης, $c_2 - x \approx c_2$, έχουμε:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_2},\ c_2 = \frac{[OH^-]^2}{K_b},\ c_2 = \frac{(10^{-3})^2}{2\cdot 10^{-5}} = 0{,}05 \text{ M}$$

Από τη (2) προκύπτει: 0,005 + n = 0,025, n = 0,02 mol, και άρα:

$$y = 0{,}02\cdot 22400 = 448 \text{ mL}$$

β) Το διάλυμα που προκύπτει θα έχει συγκέντρωση c_3 και $[OH^-] = 10^{-3,5}$ M.

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_3},\ c_3 = \frac{[OH^-]^2}{K_b},\ c_3 = \frac{(10^{-3,5})^2}{2\cdot 10^{-5}} = 5\cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

Από τη σχέση της αραίωσης, έχουμε: $0{,}05\cdot 0{,}5 = 5\cdot 10^{-3}\cdot V_3$, V_3 = 5 L. Ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί στο αρχικό διάλυμα θα είναι: (5 − 0,5) L = 4,5 L.

5. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$.
Διάλυμα $Δ_1$: MOH **(υδροξείδιο μετάλλου Μ)** 10^{-3} M**, όγκου** 100 mL **με** pH = 11**.**
Διάλυμα $Δ_2$: B **(ασθενής μονοπρωτική βάση)** 0,1 M**, όγκου** 100 mL **με** pH = 11**.**
α) Να δείξετε ότι η βάση MOH **είναι ισχυρή, ενώ η** B **ασθενής.**
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε καθένα από τα δύο διαλύματα ξεχωριστά, ώστε να μεταβληθεί το pH **τους κατά** 1**;**
γ) Να βρεθούν οι βαθμοί ιοντισμού της B **πριν και μετά την αραίωση.**
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25°C. $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ

α) Για το διάλυμα $Δ_1$:

$pH = 11$, $pOH = 3$, $[OH^-] = 10^{-3}$ M

Παρατηρούμε ότι η βάση ΜΟΗ ($c = 10^{-3}$ M) μετατρέπεται πλήρως σε ιόντα και επομένως είναι ισχυρή βάση:

$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$
$$10^{-3} \qquad\qquad 10^{-3}$$

Για το διάλυμα $Δ_2$ (Β): $[OH^-] = 10^{-3} < 0,1$ M. Επομένως η βάση Β ($c = 0,1$ M) μετατρέπεται μερικά σε ιόντα και επομένως είναι ασθενής βάση:

mol/L	B + H_2O ⇌	BH^+ + OH^-
Ισορροπία	0,1 – x	x x = 10^{-3}

β) Με την προσθήκη νερού τα δύο διαλύματα αραιώνονται και επομένως το pH γίνεται λιγότερο βασικό, δηλαδή:

$pH' = 10$, $pOH = 4$, $[OH^-] = 10^{-4}$ M

$$MOH \rightarrow M^+ + OH^-$$
$$10^{-4} \qquad\qquad 10^{-4}$$

Η συγκέντρωση της ΜΟΗ μετά την αραίωση είναι 10^{-4} M. Από τη σχέση της αραίωσης διαλυμάτων, προκύπτει:

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-4} \cdot V_2$, $V_2 = 1$ L

Άρα, ο όγκος H_2O που προσθέσαμε είναι: (1 − 0,1) L = 0,9 L ή 900 mL.

Για το διάλυμα $Δ_2$ (πριν την αραίωση):

mol/L	B + H_2O ⇌	BH^+ + OH^-
Ισορροπία	0,1 − x	x x = 10^{-3}

$$\alpha_1 = \frac{x}{c_1} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 10^{-2} \ (< 0,1)$$

$$K_b = \alpha_1^2 \cdot 0,1 = (10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 10^{-5}$$

Για το διάλυμα $Δ_2$ (μετά την αραίωση):

mol/L	B + H_2O ⇌	BH^+ + OH^-
Ισορροπία	c_2 – y	y y = 10^{-4}

Θεωρώντας την προσέγγιση: $c_2 - y \approx c_2$, έχουμε:

$$K_b = 10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2}{c_2}, c_2 = 10^{-3}\ M$$

Επομένως: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $0{,}1 \cdot 0{,}1 = 10^{-3} \cdot V_2$, $V_2 = 10$ L

Ο όγκος νερού που προσθέσαμε είναι: 10 L – 0,1 L = 9,9 L ή 9900 mL.

γ) Για την ασθενή βάση Β ήδη έχουμε υπολογίσει ότι: $\alpha_1 = x/c_1 = 10^{-3}/0{,}1 = 10^{-2}$. Στο αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει:

$$\alpha_2 = \frac{y}{c_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-3}} = 0{,}1\ (\leq 0{,}1)$$

6. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
Διάλυμα Δ_1: Ασθενής βάση Α **συγκέντρωσης** 0,05 M**, με** α = 0,2**.**
Διάλυμα Δ_2: Ασθενής βάση Β **συγκέντρωσης** 0,04 M**, με** α = 0,2**.**
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ_1.
β) Να υπολογιστούν οι σταθερές ιοντισμού K_b των βάσεων Α **και** Β **και να συγκριθεί η ισχύς τους.**
γ) Να συγκρίνετε το pH **του διαλύματος Δ_1 με αυτό του Δ_2.**
Για τα δύο διαλύματα θ=25°C**.** $K_w=10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Διάλυμα Δ_1:

mol/L	$A + H_2O \rightleftharpoons$	AH^+	$+ OH^-$
Ισορροπία	0,05 – x	x	x

$$x = \alpha \cdot C = 0{,}2 \cdot 0{,}05 = 10^{-2}\ M$$

Επομένως: $[OH^-] = 10^{-2}$, pOH = 2, pH = 12

Παρατηρούμε ότι και στα δύο διαλύματα ο βαθμός ιοντισμού είναι μεγαλύτερος από 0,1, οπότε δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις.

β)
$$K_{b\,(A)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{0{,}2^2 \cdot 0{,}05}{1-0{,}2} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{b\,(B)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{0{,}2^2 \cdot 0{,}04}{1-0{,}2} = 2 \cdot 10^{-3}.$$

Επομένως: $K_{b\,(A)} > K_{b\,(B)}$ και άρα η βάση Α είναι πιο ισχυρή.

γ) Για το διάλυμα Δ_2, έχουμε:

$$[OH^-]_B = 0{,}2 \cdot 0{,}04 = 8 \cdot 10^{-3}\ M < 10^{-2}\ M = [OH^-]_A$$

Το διάλυμα της Α είναι, λοιπόν, περισσότερο βασικό: $pH_A > pH_B$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για νέους… λύτες

12.1. Στην εξίσωση ιοντισμού του HCOOH στα αραιά του διαλύματα ο λόγος της τιμής της σταθεράς ισορροπίας K προς την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του HCOOH είναι περίπου ίσος με:
Α) 55,5 Β) 1/55,5 Γ) 1 Δ) 18

12.2. Κατά την προσθήκη H_2O σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) υπό σταθερή θερμοκρασία, η σταθερά ιοντισμού K_a:
Α) αυξάνεται Β) μειώνεται Γ) δε μεταβάλλεται
Δ) εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που προστίθεται
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12.3. Δίνεται διάλυμα ασθενούς βάσης B, συγκέντρωσης c και βαθμού ιοντισμού α (α < 0,1). Ποια από τις παρακάτω εκφράσεις είναι λανθασμένη; θ=25ºC.
Α) $[OH^-] = c$ Β) $K_b = \alpha^2 \cdot c$
Γ) $[H_3O^+]^2 = 10^{-28}/(K_b \cdot c)$ Δ) $[OH^-] = [BH^+]$

12.4. Δίνεται διάλυμα ασθενούς οξέος HA, συγκέντρωσης c και βαθμού ιοντισμού α < 0,1. Για το διάλυμα αυτό, ποια από τις παρακάτω εκφράσεις δεν είναι σωστή;
Α) $[H_3O^+] < c$ Β) $K_a = \alpha^2 \cdot c$
Γ) $[H_3O^+] < [A^-]$ Δ) $[HA] + [A^-] = c$

12.5. Τι από τα παρακάτω ισχύει για τις συγκεντρώσεις των μορίων και των ιόντων σε διάλυμα HNO_2 με α < 0,1;
Α) $[H_3O^+] = [NO_2^-] > [HNO_2] > [OH^-]$
Β) $[H_3O^+] = [NO_2^-] = [HNO_2] = [OH^-]$
Γ) $[HNO_2] > [H_3O^+] = [NO_2^-] > [OH^-]$
Δ) $[HNO_2] > [NO_2^-] > [H_3O^+] > [OH^-]$

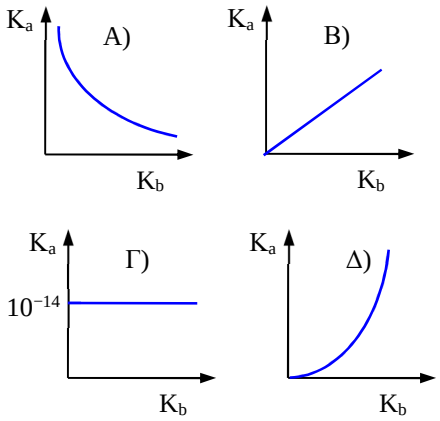
12.6. Με την αραίωση διαλύματος NH_3, υπό σταθερή θερμοκρασία:
i. ο βαθμός ιοντισμού της:
Α) μειώνεται Β) αυξάνεται Γ) δε μεταβάλλεται
ii. η σταθερά ιοντισμού της:
Α) αυξάνεται Β) δε μεταβάλλεται Γ) μειώνεται

12.7. Κατά τη συμπύκνωση ενός διαλύματος CH_3COOH, με εξάτμιση μέρους του νερού που περιέχει, υπό σταθερή θερμοκρασία:
Α) η $[OH^-]$ μειώνεται Β) η $[H_3O^+]$ μειώνεται
Γ) το pH μένει σταθερό Δ) ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται

12.8. Αν αναμίξουμε δύο διαλύματα ενός ασθενούς οξέος HA ίσων όγκων, ένα με βαθμό ιοντισμού α και ένα άλλο με βαθμό ιοντισμού 2α, ο βαθμός ιοντισμού του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι:
Α) ίσος με 2α Β) ίσος με 3α
Γ) ίσος με 9α Δ) μεταξύ α και 2α

12.9. **i.** Ποια από τις παρακάτω τιμές pH θα επιλέγατε για ένα διάλυμα NH_3 0,01 M στους 25ºC;
Α) 13 Β) 12 Γ) 7 Δ) 10,5
ii. Ποια από τις παρακάτω τιμές pH θα επιλέγατε για διάλυμα CH_3COOH 0,01 M;
Α) 13 Β) 3,5 Γ) 1 Δ) 2
iii. Το pH ενός διαλύματος ασθενούς οξέος HA 0,01 M στους 25ºC μπορεί να έχει τιμή pH ίση με:
Α) 4 Β) 7 Γ) 2 Δ) 12

12.10. Ποια από τα ακόλουθα διαγράμματα παριστάνει καλύτερα τη σχέση μεταξύ K_a και K_b για διαφορετικά ζεύγη συζυγών οξέων - συζυγών βάσεων στους 25ºC;



12.11. Ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα περιέχει το ισχυρότερο οξύ; Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC.
Α) CH_3COOH 1 M
Β) $ClCH_2COOH$ 0,1 M
Γ) CH_3CH_2COOH 0,1 M
Δ) CF_3COOH 1 M

12.12. Η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a του ιόντος HSO_3^- είναι:

Α) $K_a = \dfrac{[SO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_3^-]}$ Β) $K_a = \dfrac{[H_2SO_3]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_3^-]}$

Γ) $K_a = \dfrac{[SO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[H_2SO_3]}$ Δ) $K_a = \dfrac{[HSO_3^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_2SO_3]}$

12.13. Το HCN είναι ασθενές οξύ με $K_a = 4\cdot 10^{-10}$. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή για ένα διάλυμα HCN;
Α) Η $[H_3O^+]$ αυξάνεται με την αραίωση
Β) Ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα
Γ) Ο αριθμός των mol των H_3O^+ μειώνεται με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) Η σταθερά ιοντισμού K_a του HCN μειώνεται με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία

12.14. Όταν σε υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ 0,1 Μ όγκου 1 L προσθέτουμε 9 L νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία 25ºC, παρατηρούμε ότι το pH γίνεται ίσο με 3. Με βάση το δεδομένο αυτό συμπεραίνουμε ότι:
Α) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ, γιατί αν ήταν ισχυρό το pH θα παρέμενε σταθερό με την αραίωση
Β) το οξύ ΗΑ είναι ασθενές οξύ, γιατί αν ήταν ισχυρό το pH του αραιωμένου διαλύματος θα ήταν ίσο με 2
Γ) το pH με την αραίωση αυξάνεται κατά 1
Δ) η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ πριν την αραίωση ήταν 0,01 Μ

12.15. Δίνονται 3 υδατικά διαλύματα ασθενούς οξέος ΗΑ: $Δ_1$ συγκέντρωσης c_1 και θερμοκρασίας 25 ºC, $Δ_2$ συγκέντρωσης c_2 ($c_2 > c_1$) και θερμοκρασίας 25 ºC και $Δ_3$ συγκέντρωσης $c_3 = c_1$ και θερμοκρασίας 45 ºC.
Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ στα παραπάνω διαλύματα είναι αντίστοιχα $α_1$, $α_2$ και $α_3$ όπου σε κάθε περίπτωση ο βαθμός ιοντισμού είναι μικρότερος από 0,1.
α) Σε ποιο από τα παραπάνω διαλύματα η σταθερά K_a του οξέος ΗΑ έχει τη μεγαλύτερη τιμή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Για τους βαθμούς ιοντισμού ισχύει:
1) $α_1 < α_2 < α_3$ 2) $α_1 < α_3 < α_2$
3) $α_2 < α_1 < α_3$ 4) $α_3 < α_2 < α_1$
Να επιλέξετε τη σωστή από τις παραπάνω σχέσεις. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12.16. **i.** Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα διαθέτει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε διάλυμα H_2SO_4 0,1 Μ;
Α) Το H_3O^+ Β) Το HSO_4^-
Γ) Το SO_4^{2-} Δ) Το H_2SO_4
ii. Διάλυμα H_2SO_4 με pH = 1 έχει:
Α) c = 0,1 Μ Β) c = 0,2 Μ
Γ) c < 0,1 Μ Δ) c > 0,1 Μ

12.17. Ο Fe(III) σχηματίζει εύκολα εφυδατωμένο ιόν του τύπου $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, που μπορεί να λειτουργήσει ως ασθενές οξύ κατά Brönsted - Lowry. Τα δύο φαινόμενα περιγράφονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν:

$$Fe^{3+} + 6H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$$

Η ενθαλπία της παραπάνω αντίδρασης έχει τιμή ΔΗ = +43 $kJ \cdot mol^{-1}$, ενώ η σταθερά ιοντισμού του $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ έχει τιμή $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$. Να προβλέψετε το αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας στην τιμή της σταθεράς pK_a (= $-\log K_a$) καθώς και στην τιμή της $[H_3O^+]$ του διαλύματος.
Α) Η pK_a αυξάνεται, η $[H_3O^+]$ μειώνεται
Β) Η pK_a αυξάνεται, η $[H_3O^+]$ αυξάνεται
Γ) Η pK_a μειώνεται, η $[H_3O^+]$ μειώνεται
Δ) Η pK_a μειώνεται, η $[H_3O^+]$ αυξάνεται

12.18. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
Α) Αν αραιώσουμε ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ με νερό μέχρι να διπλασιαστεί ο όγκος του η $[H_3O^+]$ υποδιπλασιάζεται (οι βαθμοί ιοντισμού πριν και μετά την αραίωση είναι μικρότεροι από 0,1).
Β) Επειδή η αντίδραση ιοντισμού είναι ενδόθερμη, η τιμή της σταθεράς K_a ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
Γ) Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της συζυγούς του βάσης A^- στην ίδια θερμοκρασία. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Δ) Ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
Ε) Ο βαθμός ιοντισμού διαλύματος HCOOH 0,1 Μ που βρίσκεται σε θερμοκρασία 40ºC είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού διαλύματος HCOOH 0,2 Μ που βρίσκεται σε θερμοκρασία 30ºC.

12.19. Να εκτιμήσετε αν οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή όχι.
Α) Η $[H_3O^+]$ ενός διαλύματος ισχυρού οξέος είναι πάντα μεγαλύτερη από τη $[H_3O^+]$ ενός ασθενούς οξέος
Β) Η $[OH^-]$ ενός διαλύματος ισχυρής βάσης είναι πάντα μεγαλύτερη από τη $[OH^-]$ ενός διαλύματος ασθενούς βάσης
Γ) Η σταθερά ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, στα υδατικά του διαλύματα, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Δ) Ο βαθμός ιοντισμού α ασθενούς οξέος ΗΑ, σε αντίθεση με τη σταθερά ιοντισμού K_a, δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση c.
Ε) Με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ, υπό σταθερή θερμοκρασία, η συγκέντρωσή του μειώνεται, αλλά ο βαθμός ιοντισμού του αυξάνεται.
ΣΤ) Αν αραιώσουμε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος σε διπλάσιο όγκο, υπό σταθερή θερμοκρασία, τότε ο βαθμός ιοντισμού του θα τετραπλασιαστεί.
Ζ) Αν αναμίξουμε 2 διαλύματα ενός ασθενούς οξέος ΗΑ της ίδιας θερμοκρασίας, ένα με βαθμό ιοντισμού α και ένα άλλο με βαθμό ιοντισμού 2α ο βαθμός ιοντισμού του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι 3α.
Η) Το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH, και επομένως θα ισχύει: $pK_b(CH_3COO^-) > pK_b(HCOO^-)$ στην ίδια θερμοκρασία.
Θ) Η $[H_3O^+]$ κάθε διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c υπολογίζεται από τη σχέση: $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot c$.
Ι) Ενώσεις με $K_a < 10^{-14}$ π.χ. η CH_3OH πρακτικά δεν ιοντίζονται στα υδατικά τους διαλύματα.

12.20. Να αιτιολογήσετε την ισχύ των παρακάτω προτάσεων, που σχετίζονται με διαλύματα ασθενών μονοπρωτικών βάσεων της ίδιας συγκέντρωσης (c) και της ίδιας θερμοκρασίας. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε προσεγγιστικές εκφράσεις.
α) Το pH του διαλύματος μειώνεται με την αύξηση της τιμής της σταθεράς pK_b της βάσης.
β) Ο βαθμός ιοντισμού της βάσης αυξάνεται καθώς η τιμή της σταθεράς pK_b μειώνεται.

12.21. Να αντιστοιχήσετε τα διαλύματα με την τιμή pH. θ=25ºC.

Διαλύματα		pH	
Α.	KOH 0,01 M	**1.**	2,7
Β.	HNO_3 0,01 M	**2.**	11,3
Γ.	$Ca(OH)_2$ 0,05 M	**3.**	12
Δ.	NH_3 0,2 M	**4.**	13
Ε.	CH_3COOH 0,2 M	**5.**	2
ΣΤ.	HCl 0,2 M	**6.**	0,7

12.22. Δίνεται ο πίνακας:

Οξέα	K_a	Συζυγείς βάσεις	K_b
HF	10^{-3}		
		CH_3COO^-	10^{-9}
HCN	10^{-10}		
		ClO^-	10^{-6}

α) Να συμπληρωθούν τα κενά στον παραπάνω πίνακα.
β) Να κατατάξετε τις συζυγείς βάσεις κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.
$K_w = 10^{-14}$, θ=25ºC. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12.23. Διάλυμα CH_3COOH έχει συγκέντρωση c και όγκο V. Από το διάλυμα εξατμίζεται ποσότητα νερού ώστε ο όγκος του να γίνει V/10. Να εξηγήσετε αν θα παρατηρηθεί μεταβολή και τι είδους (αύξηση ή μείωση) στα παρακάτω μεγέθη:
α) Στο βαθμό ιοντισμού του οξέος.
β) Στο pH του διαλύματος.
γ) Στα mol των ιόντων OH^-.
Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε προσεγγιστικές εκφράσεις τόσο για το αρχικό όσο και για το συμπυκνωμένο διάλυμα. Η θερμοκρασία είναι η ίδια και στα δύο διαλύματα.

12.24. α) Σε διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ και με τη θεώρηση των γνωστών προσεγγίσεων να αποδειχθούν οι σχέσεις:

$$\alpha = \frac{K_a}{[H_3O^+]} \text{ και } \alpha = 10^{pH-pK_a}$$

β) Σε διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΒ ισχύει: $[H_3O^+] = K_a$. Να δείξετε ότι το οξύ ιοντίζεται κατά 50%.

12.25. Η φαιναιθυλαμίνη, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, που λειτουργεί ως ουσία διεγερτική του κεντρικού νευρικού συστήματος στον ανθρώπινο οργανισμό. Εκτός από την παρουσία της στα θηλαστικά απαντάται και σε πολλούς άλλους οργανισμούς και τρόφιμα, όπως η σοκολάτα. Στα υδατικά της διαλύματα η φαιναιθυλαμίνη παρουσιάζει ιδιότητες ασθενούς βάσης με $pK_b = 4,17$ (στους 25ºC).
α) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της φαιναιθυλαμίνης στα υδατικά της διαλύματα.
β) Η αιθυλαμίνη λειτουργεί επίσης ως ασθενής βάση στα υδατικά της διαλύματα με $pK_b = 3,2$ (στους 25ºC). Με βάση τις τιμές των σταθερών pK_b να συγκρίνετε την ισχύ των δύο αυτών βάσεων.
γ) Με βάση τη μοριακή δομή της φαιναιθυλαμίνης να εξηγήσετε την ισχύ της σε σχέση με την αιθυλαμίνη.

12.26. Να ταξινομήσετε τα παρακάτω οξέα κατ' αυξανόμενη σειρά pK_a: CH_3COOH, $ClCH_2COOH$, FCH_2COOH, CH_3CH_2COOH, $(CH_3)_2CHCOOH$. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

12.27. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος (ΗΑ).
α) Να αναφέρετε αν θα μεταβληθούν και πως (αύξηση ή μείωση), i. το pH του διαλύματος, ii. ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος και iii. τα mol των H_3O^+ στις παρακάτω μεταβολές 1 και 2:
Μεταβολή 1: Αραίωση του διαλύματος, υπό σταθερή θερμοκρασία.
Μεταβολή 2: Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
β) Να εξηγήσετε αν θα μεταβληθεί και πως (αύξηση ή μείωση) η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του ΗΑ στις παραπάνω μεταβολές 1 και 2.
Για την εξαγωγή των συμπερασμάτων σας μπορείτε να χρησιμοποιήσετε προσεγγιστικές εκφράσεις.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

12.28. Να υπολογιστεί το pH των παρακάτω διαλυμάτων $Δ_1$, $Δ_2$, $Δ_3$ και $Δ_4$ ασθενών οξέων ή βάσεων.
α) $Δ_1$: CH_3COOH 0,05 M.
β) $Δ_2$: HNO_2 0,25 M, με α = 0,04.
γ) $Δ_3$: NH_3 0,05 M.
δ) $Δ_4$: HCOOH (M_r = 46) 0,23% w/v.
$K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$, $K_a(HCOOH) = 2\cdot10^{-4}$. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.29. α) Πόσα g CH_3COOH πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 3;
β) Πόσα L αέριας NH_3 (μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλυθούν πλήρως σε νερό, ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου 500 mL στο οποίο η NH_3 να εμφανίζει βαθμό ιοντισμού α = 0,02;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. θ=25ºC.

12.30. Διάλυμα HF έχει περιεκτικότητα 0,03% w/v.
α) Να εξετάσετε αν ισχύει η προσεγγιστική έκφραση του νόμου του Ostwald για το διάλυμα αυτό.
β) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων καθώς και τη [HF] στην ισορροπία. Η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του HF να θεωρηθεί ίση με $7,5\cdot10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$.

12.31. Σε 500 mL διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής βάσης Β (M_r = 45) περιέχονται 4,5 g της βάσης. Αν στο διάλυμα αυτό η βάση Β έχει βαθμό ιοντισμού $α = 5\cdot10^{-3}$, να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση $[OH^-]$.
β) Το pH.
γ) Η τιμή της σταθεράς K_b της βάσης Β. θ=25ºC.

12.32. Η πυριδίνη (C_5H_5N) είναι μία ασθενής οργανική βάση στα υδατικά της διαλύματα, στην οποία το άτομο του N έχει τάση πρόσληψης H^+. Διάλυμα πυριδίνης συγκέντρωσης 0,05 M έχει pH = 9 στους 25°C. Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της πυριδίνης και να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού της πυριδίνης στο παραπάνω διάλυμα καθώς και τη σταθερά ιοντισμού της (K_b) στους 25ºC. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$.

12.33. Σε ένα διάλυμα (Δ1) του ασθενούς οξέος HA το οξύ ιοντίζεται σε ποσοστό 2%. Ένα άλλο διάλυμα (Δ2) του HA έχει συγκέντρωση c_2 = 0,05 M.
α) Να εξηγήσετε γιατί ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις στα διαλύματα Δ1 και Δ2.
β) Ποια η συγκέντρωση (c_1) του διαλύματος Δ1;
γ) Ποιο το pH του διαλύματος Δ2;
Σε όλα τα διαλύματα θ=25ºC. $K_a(HA) = 2\cdot10^{-6}$.

12.34. Διάλυμα NH_3 παρουσιάζει το ίδιο pH με διάλυμα NaOH 0,001 M.
α) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος της NH_3;
β) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο ίδιο διάλυμα;
γ) Πόσα mL διαλύματος NH_3 0,05 M περιέχουν τον ίδιο αριθμό mol ιόντων H_3O^+ με αυτά που περιέχονται σε 500 mL διαλύματος NaOH 10^{-4} M;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.35. Σε διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,02 M ο βαθμός ιοντισμού του HA είναι ίσος με 0,1. Σε διάλυμα άλλου ασθενούς οξέος HB 0,1 M, ο βαθμός ιοντισμού του HB είναι ίσος με 0,05. Αν τα δύο διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, να καθοριστεί ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.36. Διάλυμα HNO_2 έχει συγκέντρωση c και έχει το ίδιο pH με διάλυμα HNO_3 0,01 M.
α) Αν $K_a(HNO_2) = 5\cdot10^{-4}$, να υπολογιστεί η ακριβής τιμή της συγκέντρωσης c, χωρίς τη θεώρηση προσεγγίσεων.
β) Αν θεωρήσουμε τις γνωστές προσεγγίσεις, ποια τιμή θα προέκυπτε για την συγκέντρωσή του HNO_2; Ποιο είναι το ποσοστό λάθους (%) για τη συγκέντρωση σε σχέση με την μη προσεγγιστική τιμή;

12.37. Υδατικό διάλυμα C_6H_5COOH (βενζοϊκό οξύ) 0,02 M και υδατικό διάλυμα οξέος HA 10^{-3} M έχουν την ίδια τιμή pH = 3, στους 25ºC.
α) Να δείξετε ότι το C_6H_5COOH είναι ασθενές οξύ, ενώ το HA είναι ισχυρό οξύ.
β) Να υπολογίσετε τις τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b του C_6H_5COOH και του $C_6H_5COO^-$, αντίστοιχα, στους 25ºC. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.38. Πόσα mL H_2O πρέπει να προστεθούν σε 50 mL διαλύματος ασθενούς οξέος HA 1 M, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε το pH του διαλύματος να μεταβληθεί κατά 1; $K_a(HA) = 4\cdot10^{-6}$. θ=25ºC. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

12.39. Διάλυμα ασθενούς οξέος HA έχει pH = 3. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό και σχηματίζεται νέο διάλυμα το pH του οποίου διαφέρει κατά 1 από το αρχικό.
α) Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού α_2/α_1 του HA στα δύο διαλύματα;
β) Ποιος ο λόγος των όγκων V_2/V_1 των δύο διαλυμάτων;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

Για καλούς… λύτες

12.40. Το HCOOH ιοντίζεται σε ποσοστό 2% σε διάλυμά του συγκέντρωσης 0,5 M και όγκου 100 mL. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται ποσότητα νερού και προκύπτει νέο διάλυμα με pH = 2,5. Να υπολογιστεί ο όγκος του νερού που προστέθηκε. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή και ίση με 25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.41. Διάλυμα όγκου 500 mL περιέχει 0,125 mol ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA. Στο διάλυμα αυτό βρέθηκε ότι pH = 3.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του HA, καθώς και τη σταθερά ιοντισμού του.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του παραπάνω διαλύματος, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του οξέος να διπλασιαστεί;
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.42. Υδατικό διάλυμα (Υ1) έχει pH = 11 και περιέχει NH_3 η οποία ιοντίζεται σε ποσοστό 1%.
α) Να υπολογίσετε την συγκέντρωση c, την σταθερά ιοντισμού (K_b) της NH_3 και τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα Υ1.
β) Σε 200 mL του διαλύματος Υ1 προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα NH_3, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα το pH του διαλύματος να μεταβληθεί κατά 0,5. Να υπολογίσετε τον επιπλέον αριθμό mol της NH_3 που προστέθηκαν.

12.43. Αναμειγνύονται 2 διαλύματα NH_3, ένα όγκου 100 mL και συγκέντρωσης 0,9 M και ένα άλλο όγκου 700 mL και συγκέντρωσης 0,1 M.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του τελικού διαλύματος;
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα NH_3, ώστε ο τελικός βαθμός ιοντισμού να γίνει ίσος με $5\cdot10^{-3}$;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. θ=25ºC. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

12.44. Διάλυμα (Δ_1) ασθενούς οξέος HA έχει όγκο 200 mL και συγκέντρωση 0,25 M.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα L νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του Δ_1, ώστε το HA να ιοντίζεται σε ποσοστό 4%;
$K_a(HA) = 4\cdot10^{-5}$. θ=25ºC. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

12.45. Ποιος ο μέγιστος και ποιος ο ελάχιστος όγκος αέριας NH_3 (μετρημένος σε STP) που πρέπει να διαλυθεί πλήρως σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 500 mL έτσι ώστε να ισχύει: 10 < pH < 11, στους 25ºC;
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.46. Η υδροξυλαμίνη έχει τύπο $HONH_2$ και ιδιότητες ασθενούς βάσης, λόγω της παρουσίας της $-NH_2$, με $K_b = 10^{-8}$.
α) Να γραφεί η εξίσωση ιοντισμού της υδροξυλαμίνης στα υδατικά της διαλύματα. Ποιο είναι το συζυγής της οξύ;
β) Να υπολογιστεί το pH διαλύματος $HONH_2$ 0,1 M.
γ) Να συγκρίνετε την ισχύ της βάσης αυτής με την NH_3. Να αιτιολογήστε την απάντησή σας.
θ=25ºC. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$.

12.47. Τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ είναι διαλύματα των ασθενών οξέων μονοπρωτικών οξέων ΗΑ και ΗΒ:
Διάλυμα $Δ_1$: ΗΑ συγκέντρωσης c (M).
Διάλυμα $Δ_2$: ΗΒ συγκέντρωσης 10c (M).
Αν τα δύο διαλύματα έχουν το ίδιο pH, στην ίδια θερμοκρασία, να δείξετε ότι $pK_a(HB) - pK_a(HA) = 1$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.48. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα H_2S.
α) Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των 2 σταδίων ιοντισμού του H_2S, καθώς και οι εκφράσεις για τις αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού K_{a1} και K_{a2}.
β) Να αποδείξετε τη σχέση $K_{a1} \cdot K_{a2} = K_a$, όπου K_a η ολική σταθερά ιοντισμού του H_2S που δίνεται από τη σχέση:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]}$$

γ) Αν ο 2ος ιοντισμός του H_2S θεωρηθεί αμελητέος και $K_{a1} = 10^{-7}$, ποιο το pH ενός διαλύματος H_2S 0,1 M;

12.49. Υδατικό διάλυμα CH_3NH_2 έχει συγκέντρωση c και pH = 12. Να υπολογίσετε:
α) Την τιμή του λόγου $[CH_3NH_2]/[CH_3NH_3^+]$.
β) Τη συγκέντρωση c του διαλύματος, καθώς και το βαθμό ιοντισμού της CH_3NH_2.
Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_b(CH_3NH_2) = 4 \cdot 10^{-4}$. θ=25ºC.

12.50. Η ασπιρίνη είναι ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ (ΗΑ) που φέρει την εμπειρική ονομασία ακετυλοσαλικυλικό οξύ. Ποσότητα του οξέος αυτου μάζας 1,8 g διαλύεται πλήρως σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα ($Δ_1$) όγκου 100 mL. Στο διάλυμα $Δ_1$ ισχύει $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-3}$ M και σε αυτό το ακετυλοσαλικυλικό οξύ έχει βαθμό ιοντισμού α = 0,03.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_a του ακετυλοσαλικυλικού οξέος καθώς και η σχετική μοριακή του μάζα.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε όλο το διάλυμα ($Δ_1$), ώστε να προκύψει νέο διάλυμα ($Δ_2$) με pH = 3;
Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

Για δυνατούς… λύτες

12.51. Διάλυμα NH_3 0,1 M έχει όγκο 100 mL.
α) Ποιο το pH του; Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3;
β) Ποιος όγκος αέριας NH_3 (μετρημένος σε STP) πρέπει να προστεθεί σε όλη την ποσότητα του παραπάνω διαλύματος, χωρίς μεταβολή του όγκου, ώστε ο βαθμός ιοντισμού να υποδιπλασιαστεί;
γ) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί σε όλη την ποσότητα του αρχικού διαλύματος, ώστε ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να διπλασιαστεί;
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.52. Διάλυμα HCl 0,1 M έχει όγκο 1 L. Στο διάλυμα διαλύεται ποσότητα Zn, που αντιδρά σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g)$$

Προκύπτει έτσι διάλυμα όγκου 1 L με pH = x. Επίσης, διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 M παρουσιάζει pH΄ = x + 1.
α) Ποιο το pH του διαλύματος του ΗΑ;
β) Ποιο το pH του διαλύματος HCl μετά την διάλυση της ποσότητας Zn;
γ) Ποια η μάζα (σε g) του μεταλλικού Zn που προσθέσαμε;
Για το διάλυμα του ΗΑ να θεωρηθεί η κατάλληλη προσέγγιση. $K_a(HA) = 10^{-5}$.

12.53. Το αρσενικό οξύ (H_3AsO_4) χρησιμοποιείται στη βιομηχανική παρασκευή εντομοκτόνων. Στα υδατικά του διαλύματα λειτουργεί ως ασθενές τριπρωτικό οξύ με $K_{a1} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$, $K_{a2} = 5{,}6 \cdot 10^{-8}$ και $K_{a3} = 3 \cdot 10^{-13}$.
α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των τριών ιοντισμών του αρσενικού οξέος στα υδατικά του διαλύματα.
β) Διάλυμα αρσενικού οξέος έχει συγκέντρωση 0,4 M και εμφανίζει pH = 2. Στο διάλυμα αυτό να υπολογίσετε τους λόγους: i. $[H_2AsO_4^-] / [H_3AsO_4]$, ii. $[HAsO_4^{2-}] / [H_2AsO_4^-]$ και iii. $[AsO_4^{3-}] / [HAsO_4^{2-}]$.

12.54. Διαθέτουμε 2 διαλύματα HCOOH, ένα με pH = 2 και ένα άλλο με pH = 3.
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του HCOOH στα δύο διαλύματα.
β) Να υπολογιστούν οι βαθμοί ιοντισμού του HCOOH στα δύο διαλύματα.
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 2,5;
Για το HCOOH: $K_a = 10^{-4}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.55. Διαθέτουμε δύο διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ των ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ, στους 25ºC.
$Δ_1$: ΗΑ 0,04 M, α = 0,25. $Δ_2$: ΗΒ 0,05 M, α = 0,2.
α) Να υπολογιστούν τα pH των διαλυμάτων $Δ_1$ και $Δ_2$.
β) Να υπολογιστούν οι σταθερές K_a των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ και να συγκριθεί η ισχύς τους.
γ) Πόσα mL H_2O πρέπει να προστεθούν σε 60 mL του διαλύματος $Δ_2$, ώστε να εξισωθούν οι βαθμοί ιοντισμού των διαλυμάτων $Δ_1$ και $Δ_2$;

12.56. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα HCl 0,012 M και ένα άλλο H_2SO_4. Αν είναι γνωστό ότι τα δύο διαλύματα εμφανίζουν το ίδιο pH, ποια η συγκέντρωση του διαλύματος του H_2SO_4 και ποια η $[SO_4^{2-}]$ στο διάλυμα αυτό; Το H_2SO_4 είναι ισχυρό στον πρώτο ιοντισμό του, ενώ στο δεύτερο είναι ασθενές με $K_{a2} = 1,2\cdot 10^{-2}$.

12.57. Διάλυμα $Δ_1$ όγκου 50 mL προέκυψε από τη διάλυση 0,005 mol NaOH σε νερό. Διάλυμα $Δ_2$ όγκου 100 mL προέκυψε από τη διάλυση 0,01 mol NH_3 σε νερό.
Να υπολογίσετε:
α) Το pH των διαλυμάτων $Δ_1$ και $Δ_2$.
β) Το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα $Δ_2$.
γ) Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε ένα από τα παραπάνω διαλύματα, ώστε το pH του να γίνει ίσο με το pH του άλλου διαλύματος.
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

12.58. Ποσότητα μεταλλικού Na προστίθεται προσεκτικά σε νερό, οπότε το μέταλλο αντιδρά πλήρως, σύμφωνα με την εξίσωση: $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$. Παρατηρείται η απελευθέρωση 112 mL H_2 (μετρημένα σε STP), ενώ το τελικό διάλυμα $Δ_1$ έχει όγκο 10 L.
α) Ποια ποσότητα Na (σε g) χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του $Δ_1$;
β) Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_1$;
γ) Πόσα mL διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B συγκέντρωσης 1 M πρέπει να αραιωθούν με νερό, ώστε να προκύψουν 10 L διαλύματος $Δ_2$ με pH ίσο με αυτό του διαλύματος $Δ_1$;
Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_b(B) = 10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

12.59. Διαθέτουμε δύο διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$, τα οποία έχουν την ίδια συγκέντρωση. Το $Δ_1$ περιέχει HCl και έχει pH = 1. Το $Δ_2$ περιέχει το ασθενές οξύ HA και έχει pH = 3. Να υπολογίσετε:
α) Τη συγκέντρωση των δύο διαλυμάτων.
β) Τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος HA.
γ) Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 50 mL του $Δ_2$, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HA να διπλασιαστεί.
Να γίνουν οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

12.60. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ για τα οποία είναι γνωστά τα εξής:
$Δ_1$: CH_3COOH 1 M, pH = 2,5, V_1 = 50 mL.
$Δ_2$: HCOOH 1 M, $α_2$ = 0,01, V_2 = 50 mL.
α) i. Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού $α_1$ του CH_3COOH στο διάλυμα $Δ_1$, καθώς και το pH του $Δ_2$. ii. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο;
β) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα $Δ_1$ ή $Δ_2$ πρέπει να προσθέσουμε κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε το pH του να γίνει ίσο με το pH του άλλου διαλύματος; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που πρέπει να προσθέσουμε.
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα $Δ_1$ ή $Δ_2$ πρέπει να προσθέσουμε κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων να εξισωθούν; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που πρέπει να προσθέσουμε.
Να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.61. Διάλυμα ($Δ_1$) περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση c. Σε 10 mL του διαλύματος αυτού προσθέτουμε νερό και προκύπτει διάλυμα $Δ_2$ όγκου 200 mL με pH = 11 στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 είναι ίσος με 0,02.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b καθώς και τη συγκέντρωση c της NH_3 στο διάλυμα $Δ_1$.
β) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε άλλα 10 mL του διαλύματος $Δ_1$ ώστε ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να γίνει ίσος με 0,01;
γ) Πόσα L H_2O να προσθέσουμε σε άλλα 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ ώστε στο διάλυμα που θα προκύψει να ισχύει: $[NH_4^+] = 5\cdot 10^{-4}$ M;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

12.62. **Πρόκληση!** Ποσότητα ενός οξειδίου του αζώτου (N_xO_y) ίση με 0,1 mol αντιδρά πλήρως με H_2 σε κατάλληλες συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_xO_y(g) + (3x+2y)/2\ H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$$

Το παραγόμενο H_2O από την αντίδραση έχει μάζα 7,2 g. Όλη η ποσότητα της παραγόμενης NH_3 διαλύεται πλήρως σε νερό και προκύπτει διάλυμα (Y1) όγκου 4 L με pH = 11.
α) Ποιος ο χημικός τύπος του οξειδίου;
β) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.
θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Μπορείτε να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

12.63. Διάλυμα NH_3 έχει συγκέντρωση c και pH = 11.
α) Να υπολογιστούν: i. η τιμή της c και ii. οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 50 mL του παραπάνω διαλύματος, ώστε ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να διπλασιαστεί;
γ) Πόσα L αέριας NH_3 (μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλυθούν επιπλέον σε 2 L του αρχικού διαλύματος, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, ώστε να μεταβληθεί το pH του διαλύματος κατά 0,5;
Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα είναι στους 25ºC, όπου $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

12.64. Διαθέτουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ των ασθενών οξέων HA και HB, όγκου 100 mL το καθένα.
Διάλυμα $Δ_1$: HA 0,1 M, α = 4%.
Διάλυμα $Δ_2$: HB 0,2 M, α = 1%.
α) Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HA και HB.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα $Δ_2$, ώστε να αποκτήσει pH = 3;
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα $Δ_1$ ή $Δ_2$ πρέπει να προσθέσουμε νερό, ώστε να γίνει εξίσωση των ποσοστών ιοντισμού των δύο οξέων; Να υπολογιστεί ο όγκος αυτός του νερού.
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC.

12.65. Διάλυμα (Δ_1) όγκου 600 mL περιέχει 13,8 g κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος (RCOOH, όπου R = $C_vH_{2v+1}-$, $v \geq 0$). Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα είναι α = 0,02 και το διάλυμα έχει pH = 2.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος RCOOH.
β) Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο του οξέος RCOOH.
γ) Σε άλλο διάλυμα Δ_2 περιέχεται ένα ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση 0,1 M και παρουσιάζει τον ίδιο βαθμό ιοντισμού με το RCOOH στο διάλυμα Δ_1. Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων RCOOH και ΗΑ. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

12.66. Για τα διαλύματα Δ_1, Δ_2, Δ_3 και Δ_4 γνωρίζουμε δεδομένα που σχετίζονται με τη διαλυμένη ουσία (ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ, ΗΔ: ασθενή οξέα, στήλη Ι), τη θερμοκρασία τους (στήλη ΙΙ), το βαθμό ιοντισμού α των διαλυμένων οξέων (στήλη ΙΙΙ) και τη συγκέντρωσή τους (στήλη IV).
Με βάση τα δεδομένα αυτά: α) Να ταξινομήσετε τα οξέα ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ και ΗΔ κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος. Να θεωρήστε ότι οι ιοντισμοί όλων των οξέων είναι ενδόθερμα φαινόμενα. β) Να ταξινομήσετε τα διαλύματα Δ_1, Δ_2, Δ_3 και Δ_4 κατά σειρά αυξανόμενης τιμής pH.

	I	II	III	IV
Δ_1	ΗΑ	25ºC	0,01	2c
Δ_2	ΗΒ	25ºC	0,02	2c
Δ_3	ΗΓ	35ºC	0,01	c
Δ_4	ΗΔ	15ºC	0,01	8c

12.67. **Πρόκληση !** Προσδιορίσαμε τη σταθερά $pK_a(NH_4^+) = -\log K_a(NH_4^+)$ καθώς και τη σταθερά $pK_b(NH_3) = -\log K_b(NH_3)$ σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$ (σε ºC), σε υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

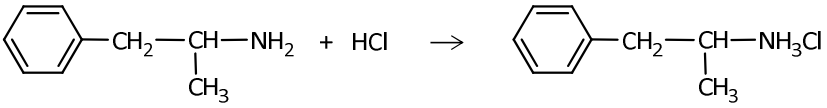
θερμοκρασία	$pK_a(NH_4^+)$	$pK_b(NH_3)$
θ_1 ºC	8,95	4,73
θ_2 ºC	9,24	4,76
θ_3 ºC	9,56	4,78

α) Μία από τις παραπάνω θερμοκρασίες θ_1, θ_2 ή θ_3 είναι ίση με 25ºC. Ποια είναι αυτή η θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να γράψετε τον ιοντισμό του NH_4^+ στο νερό και να εξετάσετε με βάση τον παραπάνω πίνακα αν αντιστοιχεί σε ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο.
γ) Να γράψετε τον ιοντισμό της NH_3 στο νερό και να εξετάσετε με βάση τον παραπάνω πίνακα αν αντιστοιχεί σε ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο.

Χημεία και… τέρατα: «Οργανικές βάσεις σε… πτώματα και φάρμακα!»

Πολλές ασθενείς βάσεις είναι οργανικές ενώσεις και ανήκουν στην κατηγορία των πρωτοταγών αμινών, που διαθέτουν την $-NH_2$ (αμινοομάδα) σαν χαρακτηριστική ομάδα. Οι περισσότερες αμίνες έχουν μικρό σχετικά μοριακό βάρος και έχουν δυσάρεστη οσμή «ψαρίλας». Παράγονται μαζί με την NH_3 κατά την αναερόβια (απουσία δηλαδή O_2) αποσύνθεση νεκρών οργανισμών, φυτικών ή ζωικών, όπως για παράδειγμα η $H_2N(CH_2)_4NH_2$, που είναι γνωστή σαν πουτρεσκίνη και η $H_2N(CH_2)_5NH_2$, που είναι γνωστή ως καδαβερίνη.

Επίσης, πολλά φάρμακα, όπως η κινίνη, η καφεΐνη και η αμφεταμίνη ανήκουν στην κατηγορία των αμινών. Όπως και οι άλλες αμίνες είναι ασθενείς βάσεις, που πρωτονιώνονται εύκολα μετά από κατεργασία με κάποιο οξύ. Με HCl για παράδειγμα παρέχουν το άλας AH^+Cl^- (υδροχλωρικό άλας της αμίνης):



Τα άλατα που σχηματίζονται είναι, γενικά, πιο σταθερά, λιγότερο πτητικά και πιο διαλυτά στο νερό και για το λόγο αυτό οι περισσότερες αμίνες που έχουν φαρμακευτική δράση φέρονται στο εμπόριο με τη μορφή των αλάτων τους.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 13 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (4x13 = 52 μονάδες).

1. Ουσία Β δρα στο νερό ως ασθενής βάση κατά Brönsted - Lowry. Η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_b για τη βάση Β είναι:

Α) $K_b = \frac{[HB]\cdot[OH^-]}{[B^-]}$ Β) $K_b = \frac{[B^+]\cdot[OH^-]}{[BOH]}$

Γ) $K_b = \frac{[HB^+]\cdot[OH^-]}{[B]}$ Δ) $K_b = \frac{[B]\cdot[H_2O]}{[HB^+]\cdot[OH^-]}$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Η σταθερά ιοντισμού K_a του ασθενούς οξέος HF σε αραιό υδατικό διάλυμα αυξάνει με:
Α) την αύξηση της θερμοκρασίας
Β) τη μείωση της θερμοκρασίας
Γ) την προσθήκη NaF
Δ) την προσθήκη HCl [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Σε υδατικό διάλυμα NH_3 όγκου V_1 με βαθμό ιοντισμού α_1 προσθέτουμε νερό σε σταθερή θερμοκρασία, μέχρι ο τελικός όγκος του διαλύματος να γίνει $4V_1$. Θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, ο βαθμός ιοντισμού α_2 της NH_3 στο αραιωμένο διάλυμα είναι:
Α) $\alpha_2 = 2\alpha_1$ Β) $\alpha_2 = 4\alpha_1$ Γ) $\alpha_2 = \alpha_1$ Δ) $\alpha_2 = 0{,}5\alpha_1$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4. Οι όξινες βιοδραστικές ουσίες πιθανόν να προκαλούν έλκος στο στομάχι. Ποιά από τις παρακάτω ουσίες είναι πιθανότερο να προκαλέσει έλκος στο στομάχι;
Α) παρακεταμόλη (pK_a = 9,5)
Β) οιστραδιόλη (pK_a = 10,4)
Γ) ατροβαστίνη (pK_a = 4,5)
Δ) φαινοβαρβιτάλη (pK_a = 7,4) [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

5. Ποιο από τα παρακάτω διαλύματα οξέων που έχουν την ίδια συγκέντρωση και βρίσκονται σε θερμοκρασία 25ºC έχει τη μικρότερη τιμή pH; Δίνονται οι αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού των οξέων.
Α) HCOOH με $K_a = 2\cdot10^{-4}$
Β) CH_3COOH με $K_a = 2\cdot10^{-5}$
Γ) $ClCH_2COOH$ με $K_a = 1{,}5\cdot10^{-3}$
Δ) $Cl_2CHCOOH$ με $K_a = 5\cdot10^{-2}$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6. Σε ποιο από τα επόμενα διαλύματα το HCOOH παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό ιοντισμού; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.
Α) HCOOH 0,1 M στους 40ºC
Β) HCOOH 0,3 M στους 20ºC
Γ) HCOOH 0,2 M στους 20ºC
Δ) HCOOH 0,1 M στους 30ºC

7. Όταν σε υδατικό διάλυμα βάσης Β 0,1 M όγκου 1 L προσθέτουμε 9 L νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία 25ºC, παρατηρούμε ότι το pH γίνεται ίσο με 11. Με βάση το δεδομένο αυτό συμπεραίνουμε ότι:
Α) η βάση Β είναι ασθενής, γιατί αν ήταν ισχυρή το pH θα παρέμενε σταθερό με την αραίωση
Β) η βάση Β είναι ασθενής, γιατί αν ήταν ισχυρή το pH του αραιωμένου διαλύματος θα ήταν ίσο με 12
Γ) με την αραίωση το pH μειώνεται κατά 1
Δ) η $[OH^-]$ πριν την αραίωση ήταν 0,1 M

8. Διάλυμα HCOOH έχει pH ίσο με 2,5 και όγκο 1 L. Το διάλυμα αραιώνεται με την προσθήκη 9 L νερού. Το pH του αραιωμένου διαλύματος μπορεί να είναι ίσο με:
Α) 2 Β) 3,5 Γ) 3 Δ) 7

9. Ο ιοντισμός της NH_3 στα υδατικά της διαλύματα είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο. Αν η σταθερά ιοντισμού της NH_3 έχει τιμή $K_b = 1{,}6\cdot10^{-5}$ στους θ=10ºC, ποια μπορεί να είναι η τιμή της σταθεράς K_b στους 40ºC;
Α) $1{,}9\cdot10^{-5}$ Β) $3{,}2\cdot10^{-6}$
Γ) $1{,}2\cdot10^{-5}$ Δ) $1{,}6\cdot10^{-5}$

10. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις ισχύει όταν υδατικό διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη (οξέος ή βάσης) αραιωθεί με νερό, σε σταθερή θερμοκρασία;
Α) Η σταθερά K_w του νερού μειώνεται αν έχουμε ισχυρή ή ασθενή βάση και αυξάνεται αν έχουμε ισχυρό ή ασθενές οξύ
Β) Η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα αυξάνεται
Γ) Η σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη μειώνεται
Δ) Ο βαθμός ιοντισμού του ηλεκτρολύτη αυξάνεται

11. Η μορφίνη λειτουργεί ως ασθενής μονοπρωτική βάση με $K_b = 8\cdot10^{-7}$. Ποια η $[OH^-]$ σε διάλυμα μορφίνης συγκέντρωσης 0,05 M;
Α) $2\cdot10^{-4}$ M Β) $5\cdot10^{-11}$ M
Γ) 10^{-7} M Δ) $5{,}4\cdot10^{-8}$ M

12. Το σελληνικό οξύ, H_2SeO_4, είναι ένα διπρωτικό οξύ που στα υδατικά του διαλύματα συμπεριφέρεται ως ισχυρό στον πρώτο ιοντισμό του και ως ασθενές στον δεύτερο. Σε ένα διάλυμα H_2SeO_4 0,01 M η $[H_3O^+]$ είναι ίση με 0,016 M. Με βάση τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι:
Α) pH = 2 Β) $[HSeO_4^-]$ = 0,01 M
Γ) $[SeO_4^{2-}] = 6\cdot10^{-3}$ M Δ) $[SeO_4^{2-}]$ = 0,016 M

13. Ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα πρέπει να προσθέσουμε σε όγκο V υδατικού διαλύματος της ασθενούς βάσης Β 0,1 M ώστε να αυξηθεί η τιμή του pH:
Α) Διάλυμα Β 0,1 M όγκου V
Β) Διάλυμα Β 0,3 M όγκου V
Γ) Διάλυμα HCl 0,1 M όγκου V
Δ) Διάλυμα CH_3COOH 0,1 M όγκου V [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης που ακολουθεί:
Με την προσθήκη νερού σε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ και σε σταθερή θερμοκρασία, τόσο ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος ΗΑ, όσο και η συγκέντρωση των ιόντων OH^- του διαλύματος αυξάνονται. **4 μονάδες**

……

……

……

……

……

……

15. Δίνεται η ισορροπία: $CH_3COOH + CN^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCN$.
α) Ποια από τα μόρια και ιόντα που συμμετέχουν στην ισορροπία αυτή συμπεριφέρονται ως οξέα και ποια ως βάσεις κατά Brönsted - Lowry;
β) Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση ευνοείται η παραπάνω ισορροπία, αν η K_a του CH_3COOH έχει τιμή 10^{-5} και η K_a του HCN έχει τιμή 10^{-10}. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας. Οι σταθερές ιοντισμού αναφέρονται στην ίδια θερμοκρασία και σε υδατικά διαλύματα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **4 μονάδες**

……

……

……

……

……

……

……

……

16. Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ έχει όγκο 100 mL και pH = 2. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε νερό και ο όγκος του γίνεται 10 L ενώ το pH = 3.
Διάλυμα ενός άλλου μονοπρωτικού οξέος ΗΒ έχει όγκο 100 mL και pH = 2. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε νερό και ο όγκος του γίνεται 10 L ενώ το pH = 4.
Να δείξετε ότι το ΗΑ είναι ασθενές οξύ, ενώ το ΗΒ ισχυρό. **4 μονάδες**

……

……

……

……

……

……

17. Οι σταθερές pK_a του αιθανικού οξέος (CH_3COOH), του φαινυλοαιθανικού οξέος ($C_6H_5CH_2COOH$) και του φθοροαιθανικού οξέος (FCH_2COOH) έχουν τιμές, αντίστοιχα, 4,8, 4,3 και 2,6 στα υδατικά τους διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας.
α) Να ταξινομήσετε τα τρία αυτά οξέα κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.
β) Να εξηγήσετε τη σειρά ισχύος με βάση το επαγωγικό φαινόμενο. **6 μονάδες**

18. Διαθέτουμε δύο διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ των ασθενών βάσεων CH_3NH_2 και NH_3, όγκου 100 mL το καθένα.
Διάλυμα $Δ_1$: CH_3NH_2 1 M στο οποίο η CH_3NH_2 ιοντίζεται σε ποσοστό 1%.
Διάλυμα $Δ_2$: NH_3 0,05 M στο οποίο η NH_3 ιοντίζεται σε ποσοστό 2%.
α) Να συγκρίνετε την ισχύ των βάσεων CH_3NH_2 και NH_3.
β) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα, $Δ_1$ ή $Δ_2$ πρέπει να προσθέσουμε νερό, ώστε να γίνει pH = 11,5; Ποιος ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί;
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα $Δ_1$ ή $Δ_2$ πρέπει να προσθέσουμε νερό, ώστε να γίνει εξίσωση των ποσοστών ιοντισμού των δύο βάσεων; Να υπολογιστεί ο όγκος αυτός του νερού.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC. **15 μονάδες**

19. Υδατικό διάλυμα (Δ_1) όγκου 600 mL περιέχει 13,5 g κορεσμένης αμίνης του τύπου RNH_2, όπου $R = C_vH_{2v+1}$, $v \geq 1$). Ο βαθμός ιοντισμού της αμίνης είναι $\alpha = 0,02$ και το διάλυμα έχει pH = 12.

α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_b της RNH_2.

β) Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο της αμίνης RNH_2.

γ) Σε άλλο διάλυμα Δ_2 περιέχεται μονοπρωτική βάση Β σε συγκέντρωση 0,1 Μ και παρουσιάζει τον ίδιο βαθμό ιοντισμού με την αμίνη στο διάλυμα Δ_1. Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο βάσεων RNH_2 και Β. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, N:14.

15 μονάδες

13
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΑΤΩΝ - ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν ουδέτερο pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος που προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, όπως π.χ. το NaCl, το $CaCl_2$ κτλ., παρουσιάζουν ουδέτερο pH. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο η διάσταση του άλατος στα ιόντα του, δηλαδή, δε συμβαίνει αντίδραση των ιόντων του άλατος με το H_2O. Τα ιόντα H_3O^+ και OH^- που υπάρχουν στο διάλυμα, προέρχονται αποκλειστικά από τον ιοντισμό του νερού και επομένως ισχύει:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7},\ \ pH = 7\ (25^oC)$$

Εφόσον το pH υδατικού διαλύματος του παραπάνω τύπου άλατος είναι ουδέτερο, δε μεταβάλλεται με την προσθήκη νερού υπό σταθερή θερμοκρασία (αραίωση).

2. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν βασικό pH

Ο υπολογισμός του pH γίνεται μέσω της εξίσωσης υδρόλυσης και για το σκοπό αυτό θα πρέπει να δίνεται ή η σταθερά K_b για το ανιόν ή (συνηθέστερα) η σταθερά K_a για το αντίστοιχο συζυγές οξύ, οπότε η σταθερά ιοντισμού K_b του ανιόντος θα υπολογίζεται από τη γνωστή σχέση: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$.

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος τα ιόντα του οποίου προέρχονται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση, όπως π.χ. το CH_3COONa, το NaCN κτλ. παρουσιάζουν βασικό pH. Στην περίπτωση αυτή έχουμε αρχικά την διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την υδρόλυση του ανιόντος, που λειτουργεί ως ασθενής βάση:

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Με γνωστή τη σταθερά K_b του ανιόντος καταστρώνουμε τον πίνακα της ιοντικής ισορροπίας κατά τα γνωστά, θεωρώντας συνήθως αμελητέα τα ιόντα H_3O^+ και OH^-, που προέρχονται από τον ιοντισμό του νερού).

*Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος θα είναι βασικό (**pH > 7**).*

Εφαρμογή 1

Διαθέτουμε διάλυμα HCOONa συγκέντρωσης 1 M. Να υπολογιστεί το pH του καθώς και ο βαθμός ιοντισμού (υδρόλυσης) του ιόντος $HCOO^-$. Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

$$HCOONa \rightarrow HCOO^- + Na^+$$
$$1\ M \qquad 1\ M \qquad 1\ M$$

Από τα δύο ιόντα του άλατος, το $HCOO^-$ προέρχεται από το ασθενές οξύ HCOOH και υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	$HCOO^-$ + H_2O ⇌	HCOOH +	OH^-
Ιοντική ισορροπία	1 – x	x	x

Υπολογίζουμε τη σταθερά ιοντισμού, K_b, του ιόντος $HCOO^-$:

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

Θεωρώντας την προσέγγιση: 1 − x ≈ 1 M, έχουμε:

$$10^{-10} = \frac{x^2}{1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}\ M,\ pOH = 5,\ pH = 14 - 5 = 9$$

Ο βαθμός υδρόλυσης του ιόντος $HCOO^-$ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-5}}{1} = 10^{-5}$$

3. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν όξινο pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος που προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ασθενή βάση, όπως π.χ. το NH_4Cl, το CH_3NH_3Cl κτλ. παρουσιάζουν όξινο pH. Αρχικά, έχουμε τη διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την αντίδραση του κατιόντος με το νερό, που λειτουργεί ως ασθενές οξύ:

$$CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$$
$$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$$

Με γνωστή τη σταθερά ιοντισμού K_a του κατιόντος $CH_3NH_3^+$ καταστρώνουμε τον πίνακα της ιοντικής ισορροπίας και υπολογίζουμε το pH κατά τα γνωστά.

*Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος είναι όξινο (**pH < 7**).*

Εφαρμογή 2

Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_4Cl 1 M. Να υπολογιστεί το pH του καθώς και ο βαθμός ιοντισμού (υδρόλυσης) του ιόντος NH_4^+. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. θ=25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

Το άλας διίστανται με βάση την εξίσωση:

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
1 M 1 M 1 M

Από τα δύο ιόντα του άλατος το NH_4^+ προέρχεται από ασθενή βάση και υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	NH_4^+ + H_2O ⇌	NH_3 +	H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	1 – x	x	x

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Θεωρώντας την προσέγγιση: 1 – x ≈ 1 M, έχουμε:

$$10^{-9} = \frac{x^2}{1},\ x = [H_3O^+] = 10^{-4,5}\ M,\ pH = 4,5$$

Ο βαθμός υδρόλυσης του ιόντος NH_4^+ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-4,5}}{1} = 10^{-4,5}$$

4. Διαλύματα αλάτων από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις

Πρόκειται για διαλύματα αλάτων, που προέρχονται από ασθενές οξύ και από ασθενή βάση, όπως π.χ. το CH_3COONH_4, το NH_4CN, το NH_4F κτλ. Αρχικά έχουμε τη διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την αντίδραση και των δύο ιόντων του με το νερό (υδρόλυση):

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Η περιοχή pH εξαρτάται από τη σχετική ισχύ των δύο ιόντων ως ηλεκτρολύτες. Αν το ανιόν CH_3COO^- είναι πιο ισχυρή σαν βάση από ότι το κατιόν NH_4^+ σαν οξύ, δηλαδή αν $K_b(CH_3COO^-) > K_a(NH_4^+)$, η πρώτη από τις παραπάνω ισορροπίες θα πηγαίνει περισσότερο προς τα δεξιά από ότι η δεύτερη με αποτέλεσμα, $[OH^-] > [H_3O^+]$ και άρα pH > 7. Σε αντίθετη περίπτωση ($K_b < K_a$) θα ισχύει: $[H_3O^+] > [OH^-]$ και συνεπώς pH < 7. Στην περίπτωση που η σχετική ισχύς είναι ίδια ($K_b = K_a$), θα ισχύει pH = 7.

Ο ακριβής υπολογισμός του pH στην περίπτωση αυτή είναι μαθηματικά δυσχερής. Και αυτό γιατί τα περισσότερα από τα ιόντα H_3O^+ και OH^- που σχηματίζονται από τις δύο αντιδράσεις υδρόλυσης αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας νερό. Πάντως, στην περίπτωση αυτή απαιτούνται τόσο η K_b του ανιόντος, όσο και K_a του κατιόντος.

Στην παραπάνω περίπτωση ισχύει: $K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 5 \cdot 10^{-10}$ και επομένως το διάλυμα του CH_3COONH_4 εμφανίζεται ουδέτερο.

Επίσης, για τα ιόντα του άλατος NH_4F ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(F^-)$ και επομένως τα υδατικά του διαλύματα θα εμφανίζονται όξινα. Αντίθετα, στην περίπτωση, όμως, του NH_4CN ισχύει: $K_a(NH_4^+) < K_b(CN^-)$ και επομένως τα υδατικά του διαλύματα θα εμφανίζονται βασικά. Π.χ. διάλυμα NH_4CN συγκέντρωσης 10^{-4} M έχει pH = 9,3.

5. Περίπτωση όξινων αλάτων

Ας θεωρήσουμε διάλυμα του άλατος $NaHCO_3$. Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν τα ιόντα Na^+ και HCO_3^-. Το ιόν Na^+ δεν υδρολύεται. Το ιόν, όμως, HCO_3^- δρα αμφολυτικά, καθώς με την επίδραση H_2O μπορεί να λειτουργήσει και ως οξύ και ως βάση:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-,\ K_b(HCO_3^-)$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+,\ K_{a2}(H_2CO_3)$$

Στην πρώτη από τις δύο παραπάνω ισορροπίες το ιόν HCO_3^- λειτουργεί ως βάση και η σταθερά ισορροπίας K_b, δίνεται από τη σχέση:

$$K_b = \frac{[H_2CO_3]\cdot[OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}(H_2CO_3)}$$

Στη δεύτερη ισορροπία το ιόν HCO_3^- λειτουργεί ως οξύ και η σταθερά ισορροπίας αντιστοιχεί στο 2ο ιοντισμό του ανθρακικού οξέος, H_2CO_3:

$$K_a = \frac{[CO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = K_{a2}(H_2CO_3)$$

Γενικά, ένα τέτοιο διάλυμα παρουσιάζει βασικό pH, αν $K_b(HCO_3^-) > K_a(HCO_3^-)$, όξινο αν $K_b(HCO_3^-) < K_a(HCO_3^-)$ και ουδέτερο αν $K_b(HCO_3^-) = K_a(HCO_3^-)$.

Εφαρμογή 3

Αν είναι γνωστό ότι για το υδρόθειο (H_2S), $K_{a1} = 10^{-7}$ και $K_{a2} = 10^{-13}$, να εκτιμήσετε αν ένα διάλυμα NaHS 0,1 M είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

$$K_b(HS^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(H_2S)} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7} \quad , \quad K_a(HS^-) = K_{a2}(H_2S) = 10^{-13}$$

Επειδή, $K_b > K_a$, το διάλυμα θα είναι βασικό.

$NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$

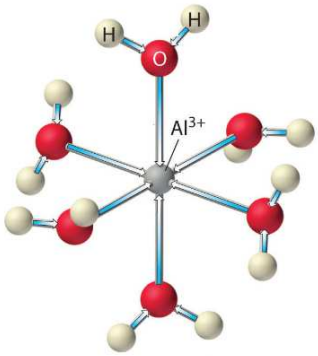
6. Υδρόλυση εφυδατωμένων ιόντων

Εφυδατωμένα (σύμπλοκα) ιόντα του τύπου $[M(H_2O)_x]^{\psi+}$ μπορούν να υδρολυθούν, σύμφωνα με την εξίσωση,

$$[M(H_2O)_x]^{\psi+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(\psi-1)+} + H_3O^+$$

κατά την οποία δρουν ως ασθενή οξέα κατά Brönsted - Lowry. Π.χ.:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \text{ , } K_a = 10^{-5}$$



$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Το εφυδατωμένο ιόν $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ με ισχύ ανάλογη του CH_3COOH.

7. Αντίδραση εξουδετέρωσης

Η αντίδραση ενός οξέος με μία βάση είναι η πιο σημαντική αντίδραση μεταξύ ηλεκτρολυτών. Λέγεται **εξουδετέρωση** είναι <u>μονόδρομη</u> και μπορεί να περιγραφεί με το εξής σχήμα:

οξύ + βάση → άλας + H_2O

Εξουδετέρωση: Είναι μια χημική αντίδραση κατά την οποία ένα οξύ αντιδρά με μια βάση **ποσοτικά**. Αν η αντίδραση πραγματοποιηθεί σε νερό το διάλυμα της εξουδετέρωσης μπορεί να έχει pH όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Στο πρώτο διάλυμα, λόγω πλήρους ιοντισμού, υπάρχουν ιόντα H_3O^+ και Cl^-, ενώ στο δεύτερο τα ιόντα Na^+ και OH^-. Η ποσοτική (πλήρης) αντίδραση, που γίνεται μπορεί να περιγραφεί από τη χημική αντίδραση:

$$\mathbf{H}Cl + Na\mathbf{OH} \rightarrow NaCl + \mathbf{H_2O}$$

Επειδή η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μεταξύ ιόντων, παριστάνεται καλύτερα με την εξής εξίσωση:

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{HCl} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{NaOH} \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{NaCl} + 2H_2O$$

Στην παραπάνω εξίσωση, τα ιόντα Na^+ και Cl^- δεν παίρνουν στην πραγματικότητα μέρος, οπότε η εξίσωση εξουδετέρωσης μπορεί να απλουστευθεί ως εξής:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Όταν ένα από τα αντιδρώντα (οξύ ή βάση) είναι ασθενές, το παριστάνουμε με τη μοριακή του μορφή, π.χ. η εξίσωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης του οξικού οξέος (ασθενές οξύ) από το NaOH έχει τη μορφή:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Στα προβλήματα, για να φανεί ο σχηματισμός του άλατος, θα γράφουμε την εξίσωση εξουδετέρωσης με την (πλήρη) μορφή και όχι με τη μορφή ιόντων:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Κατά την εξουδετέρωση μιας ασθενούς βάσης π.χ. της αμμωνίας από το HCl, το H_2SO_4 κτλ. δεν προκύπτει νερό:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl \qquad 2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Στην εξουδετέρωση της αμμωνίας δεν εμφανίζεται στο δεύτερο μέλος H_2O!

Επίσης, για την περίπτωση της εξουδετέρωσης ενός ασθενούς οξέος από μία ασθενή βάση έχουμε, π.χ.:

$$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONH_4$$

Τέλος, για τις περιπτώσεις εξουδετέρωσης πολυπρωτικών οξέων ή πολυπρωτικών βάσεων έχουμε π.χ. τις εξισώσεις:

$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O \qquad Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ανάμειξη διαλύματος ισχυρού οξέος με διάλυμα ισχυρής βάσης

Έστω π.χ. η περίπτωση της αντίδρασης του HCl με το NaOH, που μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Για τον υπολογισμό του pH του διαλύματος που προκύπτει με την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος από την ισχυρή βάση, ακολουθούμε συνήθως τα εξής βήματα:

1) Υπολογίζουμε την αρχική ποσότητα (σε mol) του οξέος (n_o) πριν την αντίδραση.
2) Υπολογίζουμε την αρχική ποσότητα (σε mol) της βάσης (n_β) πριν την αντίδραση.
3) Με βάση την εξίσωση της εξουδετέρωσης, κάνουμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην εξίσωση της αντίδραση της εξουδετέρωσης.
4) Διαπιστώνουμε αν υπάρχει περίσσεια οξέος ή βάσης ή αν έχουν καταναλωθεί και τα δύο αντιδρώντα. Έτσι, για την εξουδετέρωση ισχυρού μονοπρωτικού οξέος με ισχυρή μονοπρωτική βάση, διακρίνουμε τις εξής 3 περιπτώσεις:

- Αν $n_o = n_\beta$, έχουν καταναλωθεί πλήρως και τα δύο αντιδρώντα (δεν υπάρχει περίσσεια οξέος ή βάσης). Καθώς κανένα από τα ιόντα Na^+ και Cl^- δεν αντιδρά με το νερό (δηλαδή, δεν υδρολύεται), τα ιόντα H_3O^+ και OH^- προέρχονται μόνο από τον ιοντισμό του νερού, οπότε το διάλυμα που προκύπτει είναι ουδέτερο και επομένως θα ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, pH = 7 στους 25°C.
- Αν $n_o > n_\beta$, τότε υπάρχει περίσσεια οξέος και το pH που θα προκύψει θα ανήκει στην όξινη περιοχή (pH < 7). Το pH στην περίπτωση αυτή καθορίζεται από την περίσσεια οξέος. Υπολογίζουμε την συγκέντρωση των H_3O^+ από τον ιοντισμό της περίσσειας του οξέος και στη συνέχεια, με βάση το συνολικό όγκο του διαλύματος, υπολογίζουμε το pH.
- Αν $n_o < n_\beta$, υπάρχει περίσσεια βάσης και το pH θα είναι βασικό. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των OH^- από τη διάσταση της περίσσειας της βάσης και στη συνέχεια και με βάση το συνολικό όγκο του διαλύματος υπολογίζουμε το pOH και τελικά το pH.

Εφαρμογή 4

Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη 200 mL διαλύματος $Ca(OH)_2$ 0,2 M με 200 mL διαλύματος HCl 0,2 M. θ=25°C.

Υπολογίζουμε τις αρχικές ποσότητες της βάσης και του οξέος.

$Ca(OH)_2$: $n_1 = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04$ mol

HCl: $n_1 = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04$ mol

mol	$Ca(OH)_2$	+ $2HCl$	→ $CaCl_2$	+ $2H_2O$
Αρχικά	0,04	0,04		
Μεταβολές	− 0,02	− 0,04	0,02	
Τελικά	0,02	–	0,02	

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

Τελικά, απομένει η περίσσεια του $Ca(OH)_2$ σε συγκέντρωση 0,02/0,4 = 0,05 M και το $CaCl_2$ σε συγκέντρωση 0,02/0,4 = 0,05 M. Καθώς κανένα από τα ιόντα της διάστασης του $CaCl_2$ δεν υδρολύεται, το pH του τελικού διαλύματος θα καθοριστεί από τη διάσταση του $Ca(OH)_2$:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

0,05 M 0,1 M

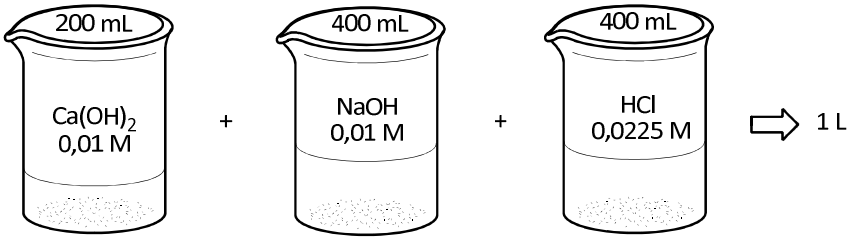
$[OH^-] = 0,1$ M, pOH = 1, pH = 14 − 1 = 13

2. Περίπτωση δύο οξέων που εξουδετερώνονται από την ίδια βάση

Αν έχουμε μίγμα δύο ή περισσότερων ισχυρών οξέων που εξουδετερώνεται με μία ισχυρή βάση, γράφουμε τις δύο αντιδράσεις εξουδετέρωσης ξεχωριστά και εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς. Η ποσότητα της βάσης χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση ενός από τα δύο οξέα και όποια ποσότητα της βάσης περισσεύει χρησιμοποιείται για το άλλο οξύ. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 5

Αναμιγνύουμε τρία διαλύματα, ένα διάλυμα $Ca(OH)_2$ 0,01 M όγκου 200 mL, ένα άλλο διάλυμα NaOH 0,01 M όγκου 400 mL και ένα τρίτο διάλυμα HCl 0,0225 M όγκου 400 mL και προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος;



Υπολογίζουμε αρχικά τις ποσότητες των δύο βάσεων και του οξέος στα διαλύματά τους:

$Ca(OH)_2$: $n_1 = 0{,}01 \cdot 0{,}2 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol

NaOH: $n_2 = 0{,}01 \cdot 0{,}4 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol

HCl: $n_3 = 0{,}0225 \cdot 0{,}4 = 9 \cdot 10^{-3}$ mol

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

mol	$Ca(OH)_2$ +	$2HCl$ →	$CaCl_2$ +	$2H_2O$
Αρχικά	$2 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$		
Μεταβολές	$-2 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	
	–	$\mathbf{5 \cdot 10^{-3}}$	$2 \cdot 10^{-3}$	

mol	NaOH +	HCl →	NaCl +	H_2O
Αρχικά	$4 \cdot 10^{-3}$	$\mathbf{5 \cdot 10^{-3}}$		
Μεταβολές	$-4 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	
Τελικά	–	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	

Τα δύο άλατα δεν υδρολύονται και άρα δεν συμμετέχουν στη διαμόρφωση της τιμής του pH, το οποίο καθορίζεται μόνο από την συγκέντρωση της περίσσειας του HCl.

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

10^{-3} M $\quad 10^{-3}$ M $\quad 10^{-3}$ M

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

Αν ένα από τα δύο οξέα είναι ασθενές, πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ισχυρό οξύ και στη συνέχεια με το ασθενές.

3. Πλήρης εξουδετέρωση ασθενούς οξέος ΗΑ από ισχυρή βάση (ή ισχυρού οξέος από ασθενή βάση)

Στην παράγραφο αυτή θα δούμε τον τρόπο υπολογισμού του pH ενός διαλύματος που προκύπτει με την (πλήρη) εξουδετέρωση διαλύματος ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση. Έστω π.χ. η αντίδραση:

Για να γίνει πλήρης εξουδετέρωση ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (π.χ. του CH_3COOH) από μία ισχυρή μονοπρωτική βάση (π.χ. NaOH) θα πρέπει να ισχύει η σχέση: $n_{οξ} = n_{βασ}$

mol	CH_3COOH +	$NaOH$ →	CH_3COONa + H_2O
Αρχικά	$n_{οξ}$	$n_{βασ}$	
Μεταβολές	$-n_{οξ}$	$-n_{οξ}$	$n_{οξ}$
Τελικά	–	–	$n_{οξ} = n_{βασ}$

Το pH στην περίπτωση αυτή θα καθοριστεί από τη συγκέντρωση τους άλατος που σχηματίστηκε. Γράφουμε την εξίσωση διάστασης του άλατος (CH_3COONa) και υπολογίζουμε τη συγκέντρωσή του c. Τέλος, για τους υπολογισμούς και κάνουμε το γνωστό πινακάκι με βάση την εξίσωση ιοντισμού της συζυγούς βάσης:

	CH_3COO^- +	H_2O ⇌	CH_3COOH +	OH^-
Ισορροπία	c – x		x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

Με ανάλογο τρόπο προκύπτει το pH μετά την πλήρη εξουδετέρωση ενός ισχυρού οξέος (π.χ. HCl) από μία ασθενή βάση (π.χ. NH_3).

Σημείωση: Η περίπτωση που έχουμε περίσσεια του ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης θα αντιμετωπιστεί στις επόμενες ενότητες.

Εφαρμογή 6

100 mL διαλύματος NH_3 0,2 M αναμιγνύονται με 100 mL διαλύματος HCl 0,2 M και προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL. Ποιο το pH στους 25°C; Δίνεται η σταθερά ιοντισμού $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

NH_3: n = 0,2·0,1 = 0,02 mol

HCl: n = 0,2·0,1 = 0,02 mol

mol	NH_3 +	HCl →	NH_4Cl
Αρχικά	0,02	0,02	–
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02
Τελικά	–	–	0,02

Τελικά απομένει μόνο NH_4Cl σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M. Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν: $[NH_4^+]$ = 0,1 M και $[Cl^-]$ = 0,1 M. Το ιόν NH_4^+ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

	NH_4^+ +	H_2O ⇌	NH_3 +	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – x		x	x

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Θεωρώντας την προσέγγιση: 0,1 − x ≈ 0,1 M, έχουμε:

$$10^{-9} = \frac{x^2}{0,1}, \quad x = [H_3O^+] = 10^{-5}\ M, \ pH = 5.$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Δύο υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ περιέχουν, αντίστοιχα, το ασθενές οξύ HA **και το ασθενές οξύ** HB**, σε ίσες συγκεντρώσεις.**
α) Αν το διάλυμα $Δ_1$ έχει το μεγαλύτερο pH**, ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο;**
β) Αν διαθέτουμε ίσους όγκους από τα παραπάνω διαλύματα, ποιο διάλυμα χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα NaOH **για να εξουδετερωθεί;**
γ) Από τα δύο διαλύματα εξουδετέρωσης, ποιο εμφανίζει το μεγαλύτερο pH;
Να υποθέσουμε ότι η προσθήκη NaOH **δε μετέβαλε τον όγκο των διαλυμάτων. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η ίδια.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Το διάλυμα με το μεγαλύτερο pH (διάλυμα HA) έχει τη μικρότερη $[H_3O^+]$, οπότε θα είναι το λιγότερο όξινο. Επειδή τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση το HA θα ιοντίζεται σε μικρότερο βαθμό και επομένως θα είναι το πιο ασθενές.

Μπορούμε να το δείξουμε και αλγεβρικά ως εξής:

mol/L	HA	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Ιοντική ισορροπία	c − x				x		x

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]_1^2}{c - [H_3O^+]_1}$$

Με ανάλογο τρόπο: $K_a(HB) = \dfrac{[H_3O^+]_2^2}{c - [H_3O^+]_2}$

Επειδή $pH_1 > pH_2$, θα ισχύουν οι σχέσεις:

$$[H_3O^+]_1 < [H_3O^+]_2,\ c - [H_3O^+]_1 > c - [H_3O^+]_2$$

Τελικά, προκύπτει: $K_a(HB) > K_a(HA)$
Επομένως, το HA είναι ασθενέστερο του HB.

β) Η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μονόδρομη αντίδραση, είτε το οξύ είναι ισχυρό, είτε ασθενές. Τα διαλύματα των δύο οξέων έχουν την ίδια συγκέντρωση και τον ίδιο όγκο και άρα περιέχουν την ίδια ποσότητα (σε mol) οξέος. Από τη στοιχειομετρία βλέπουμε ότι απαιτούν και την ίδια ποσότητα σε mol NaOH για πλήρη αντίδραση:

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$
x mol x mol x mol

$$HB + NaOH \rightarrow NaB + H_2O$$
x mol x mol x mol

γ) Τα διαλύματα που προκύπτουν μετά τις εξουδετερώσεις περιέχουν τα άλατα NaA και NaB σε ίσες συγκεντρώσεις. Από τα ιόντα των δύο αλάτων υδρολύονται τα ιόντα A^- και B^-:

$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$
$$B^- + H_2O \rightleftharpoons HB + OH^-$$

$$K_b(A^-) = \frac{K_w}{K_a(HA)}$$

Από τις δύο σταθερές ιοντισμού $K_b(A^-)$ και $K_b(B^-)$ μεγαλύτερη τιμή έχει η $K_b(A^-)$, καθώς το αντίστοιχο οξύ HA είναι πιο ασθενές. Επομένως, το διάλυμα εξουδετέρωσης του HA θα έχει μεγαλύτερο pH (πιο βασικό).

2. Όλα τα διαλύματα των ουσιών της πρώτης στήλης του πίνακα που ακολουθεί έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις. Να αντιστοιχήσετε το κάθε διάλυμα της στήλης αυτής με την τιμή του pH **της δεύτερης στήλης. Για το** CH_3COOH**,** $K_a = 10^{-5}$ **και για την** NH_3**,** $K_b = 10^{-5}$**. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Όλα τα διαλύματα έχουν** θ=25°C**.**

A. CH_3COONH_4	**1. 1**
B. HCl	**2. 11**
Γ. NH_4Cl	**3. 7**
Δ. NaOH	**4. 4,5**
E. CH_3COONa	**5. 13**
Z. NH_3	**6. 3**
H. CH_3COOH	**7. 9,5**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ:
Α-3, Β-1, Γ-4, Δ-5, Ε-7, Ζ-2, Η-6

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Το διάλυμα HCl (ισχυρό οξύ) είναι το πιο όξινο απ' όλα και, επομένως, θα εμφανίζει το μικρότερο pH (= 1). Επίσης, το διάλυμα NaOH (ισχυρή βάση) είναι το πιο βασικό απ' όλα και επομένως θα εμφανίζει το μεγαλύτερο pH (= 13). Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι η συγκέντρωση των δύο αυτών ισχυρών ηλεκτρολυτών θα είναι 0,1 M.
Για το διάλυμα του CH_3COONH_4 έχουμε τα εξής:

Στο διάλυμα του άλατος CH_3COONH_4 υπάρχουν τα ιόντα CH_3COO^- και NH_4^+, τα οποία υδρολύονται (και τα δύο), εφ' όσον προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες (από το CH_3COOH και από την NH_3, αντίστοιχα.

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Επειδή: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 10^{-5}$, θα ισχύει:

$$K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 10^{-9}$$

Επομένως το διάλυμα CH_3COONH_4 θα είναι ουδέτερο (pH = 7, 25°C).

Τα διαλύματα του ασθενούς οξέος CH_3COOH και του άλατος NH_4Cl εμφανίζονται όξινα:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Καθώς ισχύει $K_a(CH_3COOH) > K_a(NH_4^+)$, το διάλυμα του CH_3COOH θα είναι περισσότερο όξινο από το διάλυμα του NH_4Cl και, άρα, θα έχει το μικρότερο pH.

Με ανάλογο τρόπο συμπεραίνουμε και ότι το διάλυμα του CH_3COONa έχει μικρότερο pH (λιγότερο βασικό) από το διάλυμα της NH_3.

3. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα HCl **($Δ_1$) με** pH = 2 **και ένα διάλυμα** NaOH **($Δ_2$) με** pH = 13**, ώστε το pH του τελικού διαλύματος ($Δ_3$) να είναι ίσο με 12;** $K_w = 10^{-14}$**. Για όλα τα διαλύματα** θ=25ºC**.**

ΛΥΣΗ

Διάλυμα $Δ_1$: pH = −log[H_3O^+] = 2, [H_3O^+] = 10^{-2} M.

$$\underset{10^{-2}\ M}{HCl} + H_2O \rightarrow Cl^- + \underset{10^{-2}\ M}{H_3O^+}$$

Διάλυμα $Δ_2$: pH = −log[H_3O^+] = 13, [H_3O^+] = 10^{-13} M, [OH^-] = 10^{-1} M.

$$\underset{10^{-1}\ M}{NaOH} \rightarrow Na^+ + \underset{10^{-1}\ M}{OH^-}$$

Ο αριθμός των mol είναι, αντίστοιχα: $n_o = 10^{-2}\cdot V_1$ και $n_β = 10^{-1}\cdot V_2$ (όπου V_1 και V_2 οι όγκοι των δύο διαλυμάτων). Για να είναι το τελικό διάλυμα $Δ_3$ βασικό (pH = 12) θα πρέπει να έχουμε περίσσεια βάσης, οπότε αντιδρά όλη η ποσότητα του HCl. Με βάση τα δεδομένα αυτά «οργανώνουμε» τον εξής πίνακα:

mol	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H_2O
Αρχικά	$10^{-2}\ V_1$		$10^{-1}\ V_2$				
Μεταβολές	$-10^{-2}\ V_1$		$-10^{-2}\ V_1$				
Τελικά	−		$10^{-1}\ V_2 - 10^{-2}\ V_1$				

Η συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH είναι: $c_\pi = \dfrac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2}$

και επομένως από τη διάσταση του NaOH προκύπτει ότι η συγκέντρωση της περίσσειας των [OH^-] θα είναι επίσης C_π. Η συγκέντρωση, όμως, αυτή προκύπτει και από το pH του τελικού διαλύματος: pH = 12, pOH = 2, c_π = 0,01 M:

$$\frac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2} = 0,01$$

Με επεξεργασία της παραπάνω σχέσης προκύπτει: $\dfrac{V_2}{V_1} = \dfrac{2}{9}$

4. 0,3 g **άλατος** ΚΑ **(**M_r = 150**) διαλύονται πλήρως σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου** 100 mL**. Ποιο το** pH **του διαλύματος αυτού; Για το ασθενές οξύ** ΗΑ**,** $K_a = 2\cdot 10^{-5}$**.** $K_w=10^{-14}$**.** θ=25°C**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος του ΚΑ:

$$n(KA) = \frac{0,3}{150} = 0,002\ mol,\ c = \frac{n}{V} = \frac{0,002\,mol}{0,1\,L} = 0,02\,M.$$

$$KA \rightarrow K^+ + A^-$$

0,02 M 0,02 M

mol/L	A^- +	H_2O ⇌	HA +	OH^-
Ισορροπία	0,02 – x ≈	0,02 M	x	x

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(HA)} = \frac{10^{-14}}{2\cdot 10^{-5}} = 5\cdot 10^{-10}$$

Θεωρούμε την προσέγγιση: 0,02 – x ≈ 0,02 M:

$$K_b = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0,02} = 5\cdot 10^{-10}$$

Τελικά: $[OH^-] = x = 10^{-5,5}$, pOH = 5,5, pH = 8,5.

5. 0,2 mol **οξέος** ΗΑ **διαλύονται σε νερό και προκύπτουν** 200 mL **διαλύματος (**Δ_1**) με** pH = 2**.**

α) Να εξετάστε αν το ΗΑ **είναι ισχυρό ή ασθενές.**

β) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Δ_1**, καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού** K_a **του** ΗΑ**.**

γ) Σε όλη την ποσότητα του Δ_1 **προσθέτουμε** 0,2 mol **στερεού** NaOH**, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει διάλυμα (**Δ_2**) όγκου** 200 mL**. Ποιο το** pH **του;**

θ=25°C. $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Διάλυμα Δ_1: c = 0,2/0,2 = 1 M. Αν το ΗΑ ήταν ισχυρό η $[H_3O^+]$ θα ήταν 1 M (πλήρης ιοντισμός) και όχι 10^{-2} (pH = 2, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M). Άρα το ΗΑ είναι ασθενές οξύ.

β)

mol/L	HA +	H_2O ⇌	A^- +	H_3O^+
Ισορροπία	1 – x ≈ 1		x	x

$[H_3O^+] = \alpha\cdot c = 10^{-2}$, α = 0,01

Με βάση την προσεγγιστική έκφραση του νόμου του Ostwald προκύπτει:

$$K_a = \alpha^2\cdot c = 10^{-4}$$

γ) Με την προσθήκη 0,2 mol NaOH έχουμε την αντίδραση:

mol	HA +	NaOH →	NaA +	H_2O
Αρχικά	0,2	0,2		
Μεταβολές	– 0,2	– 0,2	0,2	
Τελικά	–	–	0,2	

Το NaA διίσταται σε Na^+ και A^-, σε συγκεντρώσεις 0,2/0,2 = 1 M (0,1 L ο όγκος του διαλύματος). Η υδρόλυση του A^- δίνει:

mol/L	A^- +	H_2O ⇌	HA +	OH^-
Ισορροπία	$1 - x \approx x$		x	x

$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$

Επομένως:

$$10^{-10} = \frac{x^2}{1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}\,M,\ pH = 9$$

6. Διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα διάλυμα HCl 0,1 M **και ένα άλλο διάλυμα ασθενούς βάσης** B 0,1 M**. Με την ανάμιξη ορισμένων ποσοτήτων από τα διαλύματα αυτά παρατηρούμε πλήρη εξουδετέρωση. Ποιο το** pH **του διαλύματος εξουδετέρωσης; Για τη βάση** B**:** $K_b(B) = 5\cdot 10^{-5}$**.** θ=25°C**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Για να έχουμε πλήρη εξουδετέρωση θα πρέπει να ισχύει:

$$c_o\cdot V_o = c_\beta\cdot V_\beta \Rightarrow 0{,}1\cdot V_o = 0{,}1\cdot V_\beta \Rightarrow V_o = V_\beta = V$$

mol	B +	HCl →	BHCl
Αρχικά	$0{,}1\cdot V$	$0{,}1\cdot V$	
Μεταβολές	$-0{,}1\ V$	$-0{,}1\cdot V$	$0{,}1\cdot V$
Τελικά	–	–	$0{,}1\cdot V$

Τελικά προκύπτει διάλυμα BHCl συγκέντρωσης:

$$c = \frac{0{,}1\,V}{2\,V} = 0{,}05\,M.$$

Το Cl^- δεν υδρολύεται. Γιατί;

Το BH^+ αντιδρά με το νερό, καθώς προέρχεται από την ασθενή βάση B:

mol/L	BH^+ +	H_2O ⇌	B +	H_3O^+
Ισορροπία	$0{,}05 - y \cong 0{,}05$		y	y

Θεωρώντας την προσέγγιση: $0{,}05 - y \approx 0{,}05$ M, έχουμε:

$$K_a(BH^+) = \frac{10^{-14}}{5\cdot 10^{-5}} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}05},\ [H_3O^+] = 10^{-5,5},\ pH = 5{,}5$$

7. Σε 1 L **διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος περιέχεται** 1 mol **οξέος** HA.
α) Αν $K_a(HA) = 10^{-6}$**, να υπολογιστεί η βαθμός ιοντισμού του** HA **στο παραπάνω διάλυμα.**
β) Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 1 mol KOH**, χωρίς να μεταβληθούν ο όγκος και οι συνθήκες του διαλύματος. Να βρεθεί το pH του νέου διαλύματος. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.** $K_w=10^{-14}$. θ=25ºC. **[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]**

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA και ελέγχουμε την ορθότητα της προσεγγιστικής έκφρασης του νόμου του Ostwald:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{1\,mol}{1\,L} = 1\,M,\quad \frac{K_a}{c} = \frac{10^{-6}}{c} = 10^{-6} < 0{,}01$$

Επομένως: $K_a = \alpha^2 \cdot c$, $10^{-6} = \alpha^2 \cdot 1$, $\alpha = 10^{-3}$

β) Η βάση που προστίθεται εξουδετερώνει πλήρως το οξύ HA:

mol	HA	+	KOH	→	KA	+	H_2O
Αρχικά	1		1				
Μεταβολές	– 1		– 1		1		
Τελικά	–		–		1		

Από τα ιόντα του το A^- προέρχεται από ασθενές οξύ και υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	A^-	+	H_2O	⇌	HA	+	OH^-
Ισορροπία	1 – x				x		x

$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης: $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-8}}{1} = 10^{-8} < 0{,}01$

$K_b(A^-) = 10^{-8} = \frac{[OH^-]^2}{1}$,

$[OH^-] = 10^{-4}$ M, pOH = 4, pH = 10

8. Διαθέτουμε διάλυμα CH_3NH_2 1 M **(διάλυμα** Δ_1**), όγκου** 100 mL**. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό και προκύπτει νέο διάλυμα (**Δ_2**) όγκου** 0,5 L**.**
α) Ποιο το pH **του διαλύματος** Δ_1**;**
β) Πόσα mL **διαλύματος** HCl 0,2 M **απαιτούνται για την εξουδετέρωση** 50 mL **από το διάλυμα** Δ_2**;**
γ) Ποιο το pH **του διαλύματος που προκύπτει μετά την εξουδετέρωση;**
$K_b(CH_3NH_2) = 10^{-4}$**. θ=25ºC.**

ΛΥΣΗ

α)

mol/L	CH_3NH_2 + H_2O	$\rightleftharpoons$	$CH_3NH_3^+$	+ OH^-
Ισορροπία	1 – x		x	x

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης: $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4} < 0,01$

Επομένως: $[OH^-]^2 = K_b \cdot c = 10^{-4}$, $[OH^-] = 10^{-2}$ M, pOH = 2, pH = 12.

β) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος μετά την αραίωση:

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow 1 \cdot 0,1 = c_2 \cdot 0,5$, $c_2 = 0,2$ M

Τα 50 mL του αραιωμένου διαλύματος περιέχουν:

$n = 0,05 \cdot 0,2 = 0,01$ mol CH_3NH_2

CH_3NH_2 + HCl $\rightarrow$ CH_3NH_3Cl
0,01 mol 0,01 mol 0,01 mol

Τα 0,01 mol HCl περιέχονται σε: $\frac{0,01}{0,2} = 0,05\ L = 50\,mL$ διαλύματος.

γ) $c(CH_3NH_3Cl) = \frac{0,01}{0,1} = 0,1\,M.$

$CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$

Το $CH_3NH_3^+$ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	$CH_3NH_3^+$ + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3NH_2	+ H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – y		y	y

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος $CH_3NH_3^+$ είναι: $K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$

Θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση (γιατί;), έχουμε:

$[H_3O^+]^2 = 10^{-10} \cdot 0,1 = 10^{-11}$, $[H_3O^+] = 10^{-5,5}$, pH = 5,5

9. Διάλυμα $Ba(OH)_2$ **συγκέντρωσης** $5 \cdot 10^{-3}$ M **και όγκου** 200 mL **αναμιγνύεται με διάλυμα ασθενούς οξέος** HA **συγκέντρωσης** 0,01 M **και όγκου** 200 mL **οπότε προκύπτει νέο διάλυμα με** pH = 8,5**. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του οξέος** HA**. Σε όλα τα διαλύματα ισχύει** θ=25°C**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
Υπολογίζουμε τις ποσότητες σε mol του $Ba(OH)_2$ και του HA:

$Ba(OH)_2$: $n_1 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 10^{-3}$ mol
HCl: $n_2 = 0,01 \cdot 0,2 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol

Εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην αντίδραση της εξουδετέρωσης:

mol	$Ba(OH)_2$ +	$2HA$ →	BaA_2 +	$2H_2O$
Αρχικά	10^{-3}	$2\cdot10^{-3}$		
Μεταβολές	-10^{-3}	$-2\cdot10^{-3}$	10^{-3}	
Τελικά	–	–	10^{-3}	

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

Τελικά, απομένει μόνο το άλας BaA_2 με $c = 10^{-3}/0,4 = 2,5\cdot10^{-3}$ M.

Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και την υδρόλυση των ιόντων A^-:

$$BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$$
$$2,5\cdot10^{-3}\ M \qquad 5\cdot10^{-3}\ M$$

mol/L	A^- +	H_2O ⇌	HA +	OH^-
Ισορροπία	$5\cdot10^{-3} - x$		x	x

Από το pH του τελικού διαλύματος, έχουμε:

$$pH = 8,5,\ pOH = 5,5,\ [OH^-] = x = 10^{-5,5}\ M$$

Θεωρούμε την προσέγγιση: $5\cdot10^{-3} - x \approx 5\cdot10^{-3}$ M, οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του ιόντος A^-, προκύπτει:

$$K_b(A^-) = \frac{[OH^-]^2}{5\cdot10^{-3}} = \frac{(10^{-5,5})^2}{5\cdot10^{-3}} = 2\cdot10^{-9}$$

Τέλος, από τη σχέση $K_a\cdot K_b = K_w$, υπολογίζουμε τη σταθερά ιοντισμού του οξέος HA:

$$K_a(HA) = \frac{K_w}{K_b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-9}} = 5\cdot10^{-6}$$

10. Διάλυμα NH_4CN **με** $c = 10^{-4}$ M **έχει** pH = 9**. Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις** $[NH_3]$ **και** [HCN] **στο διάλυμα αυτό. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού:** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ **και** $K_a(HCN) = 10^{-10}$**.** θ=25°C**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να <u>μην</u> θεωρηθούν προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$
$$10^{-4}\ M \qquad 10^{-4}\ M \qquad 10^{-4}\ M$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+ και τη σταθερά ιοντισμού K_b του CN^-:

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9},\quad K_b(CN^-) = \frac{K_w}{K_a(HCN)} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$$

Έστω ότι υδρολύονται x (M) του NH_4^+, οπότε τελικά θα έχουμε: $[NH_4^+] = 10^{-4} - x$ και $[NH_3] = x$. Επίσης, pH = 9, $[H_3O^+] = 10^{-9}$ M. Από την έκφραση της K_a του ιόντος NH_4^+, έχουμε:

$$10^{-9} = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4{}^+]} = \frac{x\cdot 10^{-9}}{10^{-4} - x}, x = [NH_3] = 5\cdot 10^{-5}\ M$$

Έστω ότι υδρολύονται y (M) του CN^-, οπότε θα έχουμε: $[CN^-] = 10^{-4} - y$ και $[HCN] = y$. Επίσης, pH = 9, $[OH^-] = 10^{-5}$ M. Από την έκφραση της σταθεράς K_b του ιόντος CN^-, προκύπτει:

$$K_b(CN^-) = 10^{-4} = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{y\cdot 10^{-5}}{10^{-4} - y}$$

$$y = [HCN] = \frac{10^{-3}}{11}\ M$$

Σημείωση: Προφανώς, στην προηγούμενη εξίσωση δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις (γιατί;).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για νέους… λύτες

13.1. Να συμπληρωθούν οι εξισώσεις των αντιδράσεων εξουδετέρωσης:
α) $KOH + HNO_3 \rightarrow$
β) $Ca(OH)_2 + HClO_4 \rightarrow$
γ) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$
δ) $NH_3 + HCl \rightarrow$
ε) $CH_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow$
ζ) $HCN + NaOH \rightarrow$
η) $Ca(OH)_2 + CH_3COOH \rightarrow$
θ) $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

13.2. Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις είναι ιοντική και το υδατικό της διάλυμα συγκέντρωσης 0,1 M έχει pH > 7, στους 25ºC;
Α) CH_3COONa Β) NH_3 Γ) $NaNO_3$ Δ) CH_3OH
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

13.3. Το pH ενός διαλύματος KNO_3 σε σχέση με το pH ενός άλλου διαλύματος NH_4Cl στην ίδια θερμοκρασία είναι:
Α) μικρότερο
Β) μεγαλύτερο
Γ) ίσο
Δ) μικρότερο ή μεγαλύτερο, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των 2 διαλυμάτων

13.4. Διάλυμα άλατος NH_4NO_3 0,1 M είναι:
Α) όξινο
Β) βασικό
Γ) ουδέτερο
Δ) όξινο, βασικό ή ουδέτερο, ανάλογα με τη συγκέντρωσή του

13.5. Το pH διαλύματος CH_3COONa 0,01 M στους 25ºC είναι δυνατόν να είναι ίσο με:
Α) 7 Β) 5 Γ) 12 Δ) 8

13.6. Θεωρείστε τα μονοπρωτικά οξέα:
C_6H_5OH, $K_a = 10^{-10}$ HCOOH, $K_a = 1,8\cdot10^{-4}$
HOBr, $K_a = 2,4\cdot10^{-9}$ HNO_2, $K_a = 5,1\cdot10^{-4}$
CH_3COOH, $K_a = 1,8\cdot10^{-5}$
Ποια από τα παρακάτω διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή pH στους 25ºC;
Α) C_6H_5ONa Β) HCOONa Γ) NaOBr
Δ) $NaNO_2$ 0,1 M Ε) CH_3COONa 0,1 M

13.7. Διαθέτουμε 4 διαλύματα όλα σε συγκέντρωση 0,1 M, που περιέχουν τις εξής διαλυμένες ουσίες: $HClO_4$, NH_4Br, KOH, KCN. Ποια είναι η σωστή διάταξη κατά σειρά μειούμενου pH (από αυτό που έχει το μεγαλύτερο προς αυτό που έχει το μικρότερο) στους 25ºC;
Α) KOH, KCN, NH_4Br, $HClO_4$
Β) KCN, KOH, $HClO_4$, NH_4Br
Γ) $HClO_4$, NH_4Br, KCN, KOH
Δ) NH_4Br, $HClO_4$, KOH, KCN

13.8. Διάλυμα NH_4NO_2 εμφανίζει στους 25ºC pH < 7. Επομένως:
Α) $K_a(NH_4^+) > K_b(NO_2^-)$ Β) $K_b(NH_3) > K_a(HNO_2)$
Γ) $K_a(NH_4^+) < K_b(NO_2^-)$ Δ) $K_a(NH_4^+) > K_a(HNO_2)$

13.9. Αν εξουδετερώσουμε διάλυμα NaOH 0,1 M με διάλυμα HNO_3 προκύπτει διάλυμα για το pH του οποίου στους 25ºC ισχύει:
Α) pH > 7 Β) pH = 7 Γ) pH < 7 Δ) pH ≥ 7

13.10. Το άλας NaA ενός ασθενούς οξέος HA διαλύεται στο νερό σχηματίζοντας διάλυμα συγκέντρωσης 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι σωστή για το διάλυμα που προκύπτει στους 25ºC;
Α) $[H_3O^+] = [A^-]$ Β) $[H_3O^+] = [OH^-]$
Γ) $[A^-] = [OH^-]$ Δ) $[HA] = [OH^-]$

13.11. Αν εξουδετερώσουμε διάλυμα NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl προκύπτει διάλυμα για το pH του οποίου ισχύει:
Α) pH > 7 Β) pH = 7 Γ) pH < 7 Δ) pH ≥ 7

13.12. **i.** Διάλυμα που περιέχει 0,1 mol HCl αναμιγνύεται με άλλο διάλυμα που περιέχει 0,11 mol NaOH και προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L με θ=25ºC και pH ίσο με:
Α) 12 Β) 2 Γ) 7 Δ) 13
ii. Σε διάλυμα NaOH 0,1 M όγκου 1 L προσθέτουμε 0,11 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου. Το pH του τελικού διαλύματος στους 25ºC θα είναι ίσο με:
Α) 5 Β) 12 Γ) 7 Δ) 2

13.13. Διάλυμα μονοπρωτικής βάσης B έχει συγκέντρωση c = 0,01 M και pH = 10. Το διάλυμα αυτό εξουδετερώνεται πλήρως με ποσότητα HCl, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Το διάλυμα που προκύπτει έχει pH (στους 25ºC):
Α) ίσο με 7
Β) μεγαλύτερο από 7
Γ) μικρότερο από 7
Δ) άγνωστο, γιατί δε γνωρίζουμε τον όγκο του αρχικού διαλύματος της βάσης

13.14. Ποιο από τα ακόλουθα υδατικά διαλύματα απαιτεί μεγαλύτερο όγκο διαλύματος NaOH για την πλήρη εξουδετέρωσή του;
Α) 1 L διαλύματος CH_3COOH 0,1 M
Β) 1 L διαλύματος HCl 0,1 M
Γ) 1 L διαλύματος HCOOH 0,15 M
Δ) 1 L διαλύματος H_2S 0,1 M [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13.15. Δίνονται δύο υδατικά διαλύματα, ένα HCOOH 0,1 M ($Δ_1$) και ένα άλλο CH_3COOH 0,1 M ($Δ_2$). Οι σταθερές ιοντισμού K_a των δύο οξέων είναι, αντίστοιχα, $1,8·10^{-4}$ και $1,8·10^{-5}$ στους 25ºC. Οι προτάσεις 1, 2 και 3 που ακολουθούν αναφέρονται στα διαλύματα αυτά στους 25ºC:
1. Η $[H_3O^+]$ του διαλύματος $Δ_1$ είναι 10 φορές μεγαλύτερη από την $[H_3O^+]$ του $Δ_2$.
2. Το pH του διαλύματος $Δ_2$ είναι μεγαλύτερο από το pH του διαλύματος $Δ_1$.
3. Για την εξουδετέρωση ίσων όγκων από τα δύο διαλύματα απαιτείται ο ίδιος όγκος διαλύματος NaOH 0,1 M.
Ποια από τις προτάσεις είναι σωστές;
Α) Όλες Β) Μόνο οι 1 και 2
Γ) Μόνο η 2 Δ) Μόνο οι 2 και 3

13.16. Να προβλέψετε αν τα υδατικά διαλύματα των αλάτων που ακολουθούν είναι όξινα, βασικά ή ουδέτερα:
α) νιτρικό νάτριο, $NaNO_3$, β) ιωδιούχο αμμώνιο, NH_4I, γ) υποχλωριώδες νάτριο, NaOCl, δ) οξικό κάλιο, CH_3COOK, ε) κυανιούχο αμμώνιο, NH_4CN.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Δίνονται: $K_b(NH_3) = 10^{-5}$, $K_a(HClO) = 10^{-8}$, $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_a(HCN) = 10^{-10}$. θ=25ºC.

13.17. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού, $K_a(HF) = 7·10^{-4}$, $K_b(NH_3) = 2·10^{-5}$, καθώς και η σταθερά $K_w = 10^{-14}$.
α) Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+$$

Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας.
γ) Να προβλέψετε αν ένα υδατικό διάλυμα NH_4F είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, γράφοντας όλες τις απαιτούμενες αντιδράσεις διάστασης και υδρόλυσης.

13.18. Στο υδατικό διάλυμα του HCOONa έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$HCOO^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Να εξηγήσετε, χωρίς υπολογισμούς, τι επίδραση θα έχει στη συγκέντρωση των ιόντων $HCOO^-$ της κατάστασης ισορροπίας:
α) Η προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(g).
β) Η προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH(s).
γ) Η αύξηση του όγκου του δοχείου. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2018]

13.19. Δύο διαλύματα περιέχουν CH_3NH_2 και NH_3, αντίστοιχα, σε ίσες συγκεντρώσεις.
α) Αν το διάλυμα της CH_3NH_2 έχει το μεγαλύτερο pH, ποια βάση είναι η ισχυρότερη;
β) Αν διαθέτουμε ίσους όγκους από τα παραπάνω διαλύματα, ποιο διάλυμα απαιτεί τη μεγαλύτερη ποσότητα HCl για να εξουδετερωθεί;
γ) Από τα δύο διαλύματα εξουδετέρωσης, ποιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο pH;
Να υποθέσουμε ότι η προσθήκη HCl δε μετέβαλλε τον όγκο των διαλυμάτων. θ=25ºC.

13.20. Διαθέτουμε τα εξής 4 υδατικά διαλύματα Α, Β, Γ και Δ, θερμοκρασίας 25ºC.
Διάλυμα Α: NaClO 0,1 M Διάλυμα Β: KNO_3 0,1 M
Διάλυμα Γ: NaCN 0,1 M Διάλυμα Δ: NH_4Cl 0,1 M
Το μεγαλύτερο pH από όλα έχει το διάλυμα Γ.
α) Να χαρακτηρίσετε τα παραπάνω διαλύματα ως όξινα, βασικά ή ουδέτερα. Αιτιολογήστε την απάντησή σας με την αναγραφή των κατάλληλων χημικών εξισώσεων.
β) Να ταξινομήσετε τα οξέα HClO, HCN και HNO_3 κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.
γ) Ποιο από τα διαλύματα Α και Γ πρέπει να αραιωθεί με νερό υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε να αποκτήσει το ίδιο pH με το άλλο;

13.21. Να εξηγήσετε γιατί διάλυμα $NaHSO_4$ είναι όξινο, ενώ διάλυμα $NaHCO_3$ είναι βασικό. Δίνονται οι τιμές των δύο διαδοχικών σταθερών ιοντισμού του H_2CO_3, $K_{a1} = 5·10^{-7}$ και $K_{a2} = 5·10^{-11}$. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.22. Να υπολογίσετε το pH στα εξής διαλύματα:
α) CH_3COONa 0,2 M.
β) NH_4NO_3 0,2 M.
γ) $NaNO_3$ 0,1 M.
δ) CH_3COONH_4 0,1 M.
ε) $(CH_3COO)_2Ca$ 0,1 M.
Δίνεται: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2·10^{-5}$. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

13.23. Πόσα mol NaClO πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 10;
Για το HClO: $K_a = 3·10^{-8}$. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

Για καλούς … λύτες

13.24. Το pH ενός διαλύματος NH_4NO_3 είναι ίσο με 6. Πόσα g στερεού NH_4NO_3 πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον σε 250 mL του διαλύματος αυτού, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5,5;
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_b(NH_3) = 2·10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

13.25. Ποσότητα CH_3COONa μάζας 0,41 g διαλύεται πλήρως σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 50 mL. Σε ποιον τελικό όγκο πρέπει να αραιωθεί το διάλυμα, έτσι ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1; $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

13.26. Στερεό μείγμα αποτελούμενο από 2,45 g CH_3COOK και 2,05 g CH_3COONa διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί το pH του.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

13.27. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα HCl με pH = 2 και ένα διάλυμα $Ba(OH)_2$ με pH = 13, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει pH = 12; Για όλα τα διαλύματα, θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.28. Διάλυμα Δ_1 έχει όγκο 200 mL και περιεκτικότητα 0,0365% w/v σε HCl.
Διάλυμα Δ_2 έχει όγκο 100 mL και περιεκτικότητα 0,046% w/v σε HCOOH.
α) Να υπολογίσετε το pH των παραπάνω διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2.
β) Σε όλη την ποσότητα του διαλύματος Δ_1 προστίθεται η απαιτούμενη προς εξουδετέρωση ποσότητα στερεού KOH χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Ποιο το pH του νέου διαλύματος;
γ) Σε όλη την ποσότητα του Δ_2 προστίθεται η απαιτούμενη προς εξουδετέρωση ποσότητα KOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος που προκύπτει.
K_a(HCOOH)=10^{-4}, K_w=10^{-14}, θ=25°C. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

13.29. Δείγμα μάζας 1,03 g άγνωστου μονοπρωτικού οξέος (HA) διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα (Y1) όγκου 100 mL. 50 mL από το διάλυμα (Y1) απαίτησε για την εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και προέκυψε νέο διάλυμα (Y2) όγκου 100 mL.
α) Να υπολογιστεί η σχετική μοριακή μάζα του οξέος HA.
β) Αν το διάλυμα της εξουδετέρωσης (Y2) έχει pH = 9, να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς K_a του HA.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

13.30. Στερεό μίγμα αποτελείται από 0,4 g NaOH και 1,71 g $Ba(OH)_2$. Ποιος όγκος διαλύματος HNO_3 0,1 M απαιτείται για την εξουδετέρωση του μίγματος;

13.31. Διαθέτουμε 20 mL διαλύματος Δ_1 νιτρώδους οξέος, HNO_2, 0,5 M.
α) Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,125 M απαιτούνται για την εξουδετέρωση της παραπάνω ποσότητας του Δ_1;
β) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος (Δ_2) που θα προκύψει μετά την εξουδετέρωση.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_a(HNO_2) = 10^{-4}$. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.32. Διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M και ένα άλλο διάλυμα KOH 0,1 M. Με την ανάμιξη ορισμένων ποσοτήτων από τα διαλύματα αυτά παρατηρούμε πλήρη εξουδετέρωση. Ποιο είναι το pH του διαλύματος της εξουδετέρωσης; $K_a(HA) = 5\cdot 10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

13.33. Διαλύσαμε σε νερό 1,12 L αέριας NH_3 (μετρημένα σε STP) και παρασκευάσαμε διάλυμα Δ_1 όγκου 500 mL με pH = 11.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα Δ_1, καθώς και τη σταθερά ιοντισμού της.
β) Να υπολογίσετε τον όγκο ενός διαλύματος HCl 0,1 M, που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 10 mL του Δ_1.
γ) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα της εξουδετέρωσης, ώστε το τελικό pH να είναι ίσο με 5,5;
Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

13.34. Υδατικό διάλυμα Δ_1 περιέχει το ασθενές οξύ HA σε συγκέντρωση 0,2 M. Σε 500 mL του διαλύματος Δ_1 προσθέτουμε 0,1 mol στερεού KOH και αραιώνουμε με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_2 όγκου 2 L. Να υπολογίσετε:
α) Το pH του διαλύματος Δ_1.
β) Το pH του διαλύματος Δ_2.
γ) Πόσα λίτρα νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Δ_2, για να μεταβληθεί το pH κατά 1;
$K_a(HA) = 5\cdot 10^{-6}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13.35. Υδατικό διάλυμα Δ_1 που περιέχει NH_3 0,2 M έχει $[OH^-] = 2\cdot 10^{-3}$ M. Ποσότητα του διαλύματος Δ_1 όγκου 1 L εξουδετερώνεται πλήρως με αέριο HCl, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος, και προκύπτει διάλυμα Δ_2.
Να υπολογίσετε:
α) Το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα Δ_1, καθώς και τη σταθερά ιοντισμού K_b αυτής.
β) Τον αριθμό mol του HCl που απαιτούνται για την πλήρη εξουδετέρωση της NH_3.
γ) Το pH του διαλύματος Δ_2.
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13.36. Διάλυμα όγκου 600 mL περιέχει 0,3 mol HCOOH (διάλυμα Δ_1). Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα αυτό είναι ίσος με 0,02.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος HCOOH, καθώς και το pH του διαλύματος Δ_1.
β) Στο διάλυμα Δ_1 προστίθενται 750 mL υδατικού διαλύματος NaOH 0,4 M. Το διάλυμα που προκύπτει, αραιώνεται σε τελικό όγκο 1,5 L (διάλυμα Δ_2). Να υπολογίσετε:
i. Το pH του διαλύματος Δ_2.
ii. Τον όγκο νερού σε L που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα Δ_2, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 0,5.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.37. Υδατικό διάλυμα Δ_1 περιέχει κάποιο άλας ως διαλυμένη ουσία. Στο διάλυμα αυτό προσδιορίστηκαν πειραματικά οι εξής συγκεντρώσεις: $[CH_3COOH] = 10^{-5}$ M και $[Na^+] = 0,1$ M.
α) Ποιος ο τύπος του άλατος; Να γραφούν οι κατάλληλες χημικές εξισώσεις με τις οποίες δικαιολογείται η παρουσία των παραπάνω σωματιδίων στο διάλυμα.
β) Ποιο το pH του διαλύματος Δ_1; Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του ιόντος CH_3COO^- σε αυτό;
γ) Ένα άλλο διάλυμα (Δ_2) περιέχει άλας KA του ασθενούς οξέος HA σε συγκέντρωση 0,1 M και εμφανίζει pH = 8,5. Ποιο από τα οξέα CH_3COOH και HA είναι το ισχυρότερο;
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

13.38. Ποσότητα CH_3COOH μάζας 3 g διαλύεται σε νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ_1) όγκου 500 mL με pH = 3.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα Δ_1, καθώς και τη σταθερά ιοντισμού του.

β) Να υπολογίσετε τον όγκο ενός διαλύματος NaOH 0,1 M, που απαιτείται για την (πλήρη) εξουδετέρωση 10 mL του διαλύματος $Δ_1$.
γ) Ποιος όγκος H_2O πρέπει να προστεθεί επιπλέον στο διάλυμα της εξουδετέρωσης, ώστε το τελικό pH να γίνει ίσο με 8,5;
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

Για δυνατούς… λύτες

13.39. Άγνωστο μέταλλο (M) σχηματίζει υδροξείδιο του τύπου $M(OH)_x$, όπου x ο αριθμός οξείδωσης του M στο υδροξείδιο αυτό. Δείγμα από την ένωση αυτή, μάζας 0,78 g απαιτεί για την πλήρη αντίδραση 30 mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης 1 M. Να προσδιοριστεί ο λόγος λ = μ/x, όπου μ η σχετική ατομική μάζα του μετάλλου (M) και x ο αριθμός οξείδωσης του M στο υδροξείδιο $M(OH)_x$.

13.40. Διάλυμα ($Δ_1$) του ασθενούς οξέος HA έχει συγκέντρωση c και pH = x. Διάλυμα ($Δ_2$) περιέχει NH_4Cl σε συγκέντρωση 10c και έχει pH = x + 0,5. Με τη θεώρηση των κατάλληλων προσεγγίσεων, να αποδείξετε τη σχέση: $pK_a(HA) + pK_b(NH_3) = 12$. θ = 25ºC.

13.41. Διάλυμα (Y1) έχει όγκο 100 mL και περιέχει HA 0,01 M με βαθμό ιοντισμού $α = \sqrt{5} \cdot 10^{-2}$. Το διάλυμα εξουδετερώνεται με διάλυμα $Ca(OH)_2$ όγκου 100 mL και προκύπτει νέο διάλυμα (Y2).
α) Ποιο το pH του διαλύματος $Ca(OH)_2$;
β) Ποιο το pH του διαλύματος Y2;
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

13.42. Υδατικό διάλυμα $Δ_1$ όγκου 4 L περιέχει 0,2 mol NH_3 και έχει pH = 11.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα $Δ_1$ και τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.
β) Στο διάλυμα $Δ_1$ προσθέτουμε διάλυμα HCl 0,1 M μέχρι να εξουδετερωθεί η NH_3, οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_2$. Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος του HCl που απαιτήθηκε.
γ) Το διάλυμα $Δ_2$ αραιώνεται με νερό και προκύπτει διάλυμα $Δ_3$ όγκου 100 L. Να υπολογίσετε το pH του $Δ_3$.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13.43. Αναμιγνύουμε δύο διαλύματα, ένα όγκου 250 mL που περιέχει CH_3COONa σε συγκέντρωση $2 \cdot 10^{-3}$ M και ένα άλλο όγκου επίσης 250 mL που περιέχει $(CH_3COO)_2Ca$ σε συγκέντρωση 10^{-3} M. Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 500 mL. Να υπολογιστεί το pH του.
Για το CH_3COOH, $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

13.44. Διαθέτουμε διάλυμα (Y1) του ασθενούς οξέος HA όγκου 500 mL και συγκέντρωσης 0,1 M. Το διάλυμα αυτό απαιτεί για την εξουδετέρωσή του 500 mL διαλύματος (Y2) της ισχυρής βάσης κατά Arrhenius $M(OH)_x$ συγκέντρωσης 0,05 M. Προκύπτει έτσι διάλυμα του άλατος MA_x όγκου 1 L με pH = 9.
α) Να υπολογιστεί η τιμή του x.
β) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Y2.
γ) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος HA.
δ) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του Y1, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 3,5;
Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

13.45. Διαλύονται 0,05 mol του οξέος HA σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα Y1, όγκου 500 mL με pH = 3. Διαλύονται επίσης 0,05 mol του άλατος NaA σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα Y2, όγκου 500 mL.
α) Να δείξετε ότι το οξύ HA είναι ασθενές και να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του στο διάλυμα Y1.
β) Ποιο το pH του διαλύματος Y2 και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του ιόντος A^- στο ίδιο διάλυμα;
γ) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε καθένα από τα διαλύματα Y1 και Y2, ώστε το pH και στις δύο περιπτώσεις να μεταβληθεί κατά 0,5;
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.46. Πόσα mL $NH_3(g)$ μετρημένα σε STP πρέπει να διαλυθούν σε ένα διάλυμα CH_3COOH όγκου 250 mL και συγκέντρωσης 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 250 mL με pH = 7;
Η θερμοκρασία του διαλύματος είναι θ = 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$.

13.47. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα CH_3NH_2, τα $Δ_1$ και $Δ_2$. Το διάλυμα $Δ_1$ έχει συγκέντρωση 1 M και pH = 12. Για το διάλυμα $Δ_2$ ισχύει η σχέση $[OH^-] = 10^8 \cdot [H_3O^+]$.
1. α) Να υπολογίσετε την K_b της CH_3NH_2.
β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της CH_3NH_2 στο διάλυμα $Δ_2$.
2. Όγκος V_1 του διαλύματος $Δ_1$ αναμιγνύεται με όγκο V_2 του διαλύματος $Δ_2$ και προκύπτει διάλυμα $Δ_3$ με pH = 11,5.
α) Να υπολογίσετε την αναλογία όγκων $V_1:V_2$.
β) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα $Δ_3$.
3. Να υπολογίσετε τα mol αερίου HCl που πρέπει να προστεθούν σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ (χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος) ώστε να γίνει πλήρης εξουδετέρωση. Ποια η τιμή του pH για το διάλυμα που θα προκύψει;
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13.48. Διαθέτουμε τα εξής υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$:
Διάλυμα $Δ_1$: HNO_3 0,1 M, 300 mL.
Διάλυμα $Δ_2$: HA 2 M, pH = 3, 200 mL.
α) Να υπολογίσετε: i. το pH του διαλύματος $Δ_1$ και ii. τη σταθερά ιοντισμού K_a του HA και iii. τον όγκο του νερού που πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του $Δ_2$, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HA να τριπλασιαστεί.

β) Στα υπόλοιπα 100 mL του $Δ_2$ προσθέτουμε 0,2 mol NaOH, χωρίς μεταβολή όγκου (διάλυμα $Δ_3$). Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα $Δ_3$ (εκτός του H_2O).
γ) Σε όλη τη διαθέσιμη ποσότητα του $Δ_1$ προσθέτουμε 0,03 mol NaOH και στη συνέχεια το διάλυμα που προκύπτει το αναμιγνύουμε με όλη την ποσότητα του $Δ_3$. Προκύπτει έτσι διάλυμα $Δ_4$ όγκου 400 mL. Ποιο το pH του;
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.49. Δίνονται τα διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$.
Διάλυμα $Δ_1$: NaOH συγκέντρωσης c.
Διάλυμα $Δ_2$: CH_3COOH συγκέντρωσης c.
Διάλυμα $Δ_3$: CH_3COONa συγκέντρωσης c/2.
100 mL του διαλύματος $Δ_1$ αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα $Δ_4$ όγκου 200 mL με pH = 13. Επίσης, 100 mL του διαλύματος $Δ_2$ αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα $Δ_5$ όγκου 200 mL με pH = 3. Τέλος, 100 mL του $Δ_1$ αναμιγνύονται με 100 mL του $Δ_2$ και 200 mL του $Δ_3$ και προκύπτει διάλυμα $Δ_6$.
α) i. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c; ii. Ποια η τιμή της σταθεράς K_a του CH_3COOH;
β) Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_3$;
γ) Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_6$;
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC, $K_w = 10^{-14}$.

13.50. Διάλυμα $NaHSO_4$ έχει συγκέντρωση c και pH = 2. Να υπολογίσετε την τιμή της c. Η σταθερά του δεύτερου ιοντισμού του H_2SO_4 έχει τιμή ίση με 10^{-2}. θ=25ºC.

13.51. Διάλυμα (Δ) όγκου 100 mL περιέχει το ασθενές οξύ HA σε συγκέντρωση 0,01 M και HCl σε συγκέντρωση 0,01 M.
α) Ποια η συγκέντρωση διαλύματος $Ba(OH)_2$ όγκου 100 mL, το οποίο όταν προστεθεί στο διάλυμα Δ, εξουδετερώνει ακριβώς και τα δύο οξέα;
β) Αν το pH του διαλύματος της εξουδετέρωσης είναι ίσο με 8,5, ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού (K_a) του ασθενούς οξέος HA; Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα της εξουδετέρωσης.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

13.52. Έστω ότι έχουμε δύο διαλύματα οξέων. Το πρώτο διάλυμα ($Δ_1$) έχει όγκο 20 mL και συγκέντρωση 3 M και το δεύτερο διάλυμα ($Δ_2$) έχει όγκο 40 mL και συγκέντρωση 1,5 M. Για την πλήρη εξουδετέρωση των παραπάνω διαλυμάτων απαιτήθηκαν: 15 mL από ένα διάλυμα βάσης KOH συγκέντρωσης 4 M για το $Δ_1$ και 30 mL από ένα διάλυμα βάσης $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης 1 M για το $Δ_2$. Με βάση τις παραπάνω πληροφορίες, ποιος είναι ο τύπος των οξέων (μονοπρωτικό ή διπρωτικό) στα παραπάνω διαλύματα;
[Π.Μ.Δ.Χ.]

ΜΙΑ ΕΙΔΙΚΗ ΑΣΚΗΣΗ

13.53. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_4CN στους 25ºC.
α) Να εξηγήσετε γιατί το διάλυμα αυτό έχει βασικό pH.
β) Αν το παραπάνω διάλυμα παρουσιάζει pH = 9, να υπολογιστούν οι λόγοι: $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ και $\frac{[HCN]}{[CN^-]}$.
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού: $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ και $K_a(HCN) = 10^{-10}$, στους 25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

Χημεία και… τέρατα: «Αντιόξινα φάρμακα»

Το στομάχι παράγει οξέα που βοηθούν την πέψη των τροφών, π.χ. υδροχλωρικό οξύ σε συγκέντρωση περίπου 0,1 M. Κανονικά, το στομάχι προστατεύεται από τη διαβρωτική επίδραση των οξέων αυτών από μία λεία επένδυση. Λόγω, όμως, διαφόρων παραγόντων, π.χ. κακή διατροφή κτλ. μπορεί να αναπτυχθούν διάφορες «τρύπες» –γνωστές σαν έλκη στομάχου– στην επένδυση αυτή, που επιτρέπουν στα οξέα να προκαλούν επώδυνες καταστροφές στα τοιχώματα του στομάχου. Το έλκος στομάχου αποτελεί μία συνηθισμένη αρρώστια της σύγχρονης εποχής και πολλοί άνθρωποι υποφέρουν από αυτό σε κάποια φάση της ζωής τους. Οφείλεται στην υψηλή έκκριση των οξέων στο στομάχι και προκαλεί «καούρες» και πόνους. Πώς μπορεί να καταπολεμηθεί το πρόβλημα από χημική άποψη;

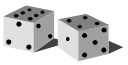
Μπορούμε να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα με δύο απλούς τρόπους: (1) απομακρύνοντας την περίσσεια των οξέων ή (2) ελαττώνοντας την παραγωγή των οξέων. Τα αντιόξινα φάρμακα αποτελούν εφαρμογή της πρώτης στρατηγικής. Είναι απλές βάσεις, που έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν τα οξέα του στομάχου και περιέχουν συνήθως ανιόντα OH^-, CO_3^{2-} ή HCO_3^-. Δεν υπάρχει όμως το ιδανικό αντιόξινο φάρμακο. Άλλα προξενούν δυσκοιλιότητα (π.χ. το $Al(OH)_3$, ενώ άλλα διάρροια (π.χ. το $Mg(OH)_2$. Άλλα, τέλος, προξενούν όλο και περισσότερο έκλυση οξέων, όπως π.χ. αυτά που περιέχουν ασβέστιο.

Η νεότερη γενιά φαρμάκων για το έλκος (όπως π.χ. το κοινό Zantac) χρησιμοποιεί τη δεύτερη στρατηγική. Εμποδίζουν, δηλαδή, την παραγωγή των γαστρικών οξέων μπλοκάροντας τη δράση των κυττάρων που παράγουν τα οξέα.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 10 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (4x10 = 40 μονάδες).

1. Με προσθήκη νερού δε μεταβάλλεται το pH του υδατικού διαλύματος:



Α) CH_3COOH Β) NaCl
Γ) NH_4Cl Δ) CH_3COONa [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Υδατικό διάλυμα KCl είναι ουδέτερο γιατί:
Α) έχει την ίδια συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ και ιόντων OH^-
Β) δεν υπάρχουν ιόντα H_3O^+ και ιόντα OH^- στο διάλυμα
Γ) το χλωριούχο κάλιο είναι άλας και τα υδατικά διαλύματα όλων των αλάτων είναι ουδέτερα
Δ) έχει την ίδια συγκέντρωση ιόντων K^+ και ιόντων Cl^-

3. Όξινο είναι το υδατικό διάλυμα της ένωσης:
Α) KClO Β) NaBr Γ) NaI Δ) RNH_3Cl
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4. Σε ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M, η τιμή του pH παραμένει σταθερή με την προσθήκη H_2O ίδιας θερμοκρασίας;
Α) CH_3COOH Β) $NaNO_3$
Γ) HCOONa Δ) CH_3NH_2 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

5. Υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ 0,01 M εμφανίζει pH = 2. Το διάλυμα αυτό εξουδετερώνεται πλήρως με ποσότητα NaOH. Το διάλυμα της εξουδετέρωσης έχει (στους 25ºC):
Α) pH = 7 Β) pH > 7 Γ) pH < 7
Δ) άγνωστο, γιατί δε γνωρίζουμε τον όγκο του αρχικού διαλύματος του ΗΑ.

6. Διάλυμα άλατος NH_4A παρουσιάζει pH ίσο με 7 στους 25ºC. Για το οξύ ΗΑ μπορούμε να πούμε ότι:
Α) το ΗΑ είναι ισχυρό οξύ
Β) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ και μάλιστα η σταθερά ιοντισμού του K_a είναι ίση με τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+
Γ) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ και μάλιστα η σταθερά ιοντισμού του K_a είναι ίση με τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3
Δ) Η NH_3 είναι ισχυρή βάση

7. Ένα υδατικό διάλυμα $C_vH_{2v+1}COONH_4$ 0,1 M:
Α) είναι όξινο Β) είναι βασικό Γ) είναι ουδέτερο
Δ) δεν μπορούμε να γνωρίζουμε την οξύτητά του
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8. Διάλυμα μονοπρωτικής βάσης Β 0,1 M έχει pH = 11 σε θ=25ºC. Από το δεδομένο αυτό καταλαβαίνουμε ότι:
Α) η Β είναι ισχυρή βάση
Β) διάλυμα του άλατος BHCl έχει pH = 7
Γ) διάλυμα του άλατος BHCl έχει pH < 7
Δ) ο βαθμός ιοντισμού της Β έχει τιμή α = 1

9. 100 mL νερού προστίθενται υπό σταθερή θερμοκρασία σε 100 mL διαλύματος NaClO 0,1 M.
Με την προσθήκη αυτή:
Α) η $[H_3O^+]$ μειώθηκε
Β) το pH του διαλύματος μειώθηκε
Γ) η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ έμεινε σταθερή
Δ) η τιμή της σταθεράς K_b των ιόντων ClO^- υποδιπλασιάστηκε.

10. Διάλυμα CH_3COOH όγκου 50 mL χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη των 25 mL. Το πρώτο μέρος απαιτεί για πλήρη εξουδετέρωση λ_1 mol στερεού NaOH (χωρίς μεταβολή όγκου) και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με x. Στο δεύτερο μέρος προστίθενται 25 mL νερού και το διάλυμα που προκύπτει απαιτεί για πλήρη εξουδετέρωση λ_2 mol στερεού NaOH (χωρίς μεταβολή όγκου) ενώ το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με y. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) $\lambda_1 = \lambda_2$, x > y Β) $\lambda_1 = \lambda_2$, x < y
Γ) $\lambda_1 < \lambda_2$, x = y Δ) $\lambda_1 > \lambda_2$, x = y

---

11. Κατά τη διάλυση ενός ηλεκτρολύτη στο νερό σχηματίστηκε διάλυμα που περιέχει τα ιόντα: Na^+, OH^-, H_3O^+, CH_3COO^-, καθώς και μόρια CH_3COOH που δεν έχουν ιοντιστεί.
Ποιος ο ηλεκτρολύτης που διαλύθηκε στο νερό; Να γραφούν οι κατάλληλες χημικές εξισώσεις που να δικαιολογούν την ύπαρξη όλων των παραπάνω μορίων και ιόντων.

.....

.....

.....

.....

.....

12. Υδατικό διάλυμα περιέχει ισομοριακές ποσότητες των αλάτων K_2SO_4 και $(NH_4)_2SO_4$.
α) Να εκτιμήσετε αν το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
θ = 25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Για το H_2SO_4: $K_{a2} = 10^{-2}$. Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2018]

.....

.....

.....

.....

.....

13. Δίνονται οι σταθερές: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.
α) Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία:

$$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να προβλέψετε αν υδατικό διάλυμα του άλατος CH_3COONH_4 είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, γράφοντας τις αντιδράσεις των ιόντων του άλατος με το νερό. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **(7 μονάδες)**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

14. Σε πέντε φιάλες περιέχονται στους 25ºC τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 M.
$Δ_1$: Διάλυμα CH_3COOH
$Δ_2$: Διάλυμα HCl
$Δ_3$: Διάλυμα NH_4Cl
$Δ_4$: Διάλυμα CH_3COONa
$Δ_5$: Διάλυμα CH_3COONH_4
Με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα, να προσδιορίσετε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε φιάλη και να προσδιορίσετε τις τιμές των σταθερών ιοντισμού $K_a(CH_3COOH)$ και $K_b(NH_3)$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

φιάλες	1	2	3	4	5
pH	4,5	2,5	0	7	9,5

(9 μονάδες)

.....

.....

.....

.....

.....

.....

15. Τα διαλύματα Δ_1 - Δ_4 που ακολουθούν βρίσκονται όλα στους 25ºC, έχουν όγκο 1 L και pH = 11.
Διάλυμα Δ_1: NH_3 ($K_b = 10^{-5}$)
Διάλυμα Δ_2: NaOH
Διάλυμα Δ_3: CH_3NH_2 ($K_b = 10^{-4}$)
Διάλυμα Δ_4: $Ca(OH)_2$
Ποιο από τα διαλύματα αυτά απαιτεί μεγαλύτερο όγκο διαλύματος HCl 1 M για την πλήρη εξουδετέρωσή του; Να αιτιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας, θεωρώντας όπου απαιτείται και τις κατάλληλες προσεγγίσεις. [Π.Μ.Δ.Χ.] **(6 μονάδες)**

16. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$:
$Δ_1$: Διάλυμα $Ba(OH)_2$ 0,01 M. $Δ_2$: Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,02 M. $Δ_3$: Διάλυμα HCl 0,02 M.
α) i. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;
ii. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος $Δ_3$ ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 3;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος $Δ_2$ ώστε ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να τριπλασιαστεί;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_3$, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 2;
δ) Αναμιγνύουμε 200 mL από το διάλυμα $Δ_1$ με 100 mL από το διάλυμα $Δ_2$ και 100 mL από το διάλυμα $Δ_3$. Το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 9. Να υπολογιστεί η σταθερά K_a του οξέος ΗΑ.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. **(25 μονάδες)**

14
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ (Ε.Κ.Ι.)

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.);

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε περιπτώσεις κατά τις οποίες σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης προσθέτουμε ουσίες που με τον ιοντισμό ή τη διάστασή τους παρέχουν στο διάλυμα ιόντα κοινά με αυτά του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Περίπτωση 1: Τι συμβαίνει όταν π.χ. ποσότητα $CH_3COONa(s)$ προστεθεί σε ένα διάλυμα CH_3COOH, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος;

Η προσθήκη νέων CH_3COO^- μετατοπίζει την ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH προς τα αριστερά.

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Le Châtelier

Με τη θεώρηση ότι τα ιόντα CH_3COO^- υδρολύονται σε αμελητέο βαθμό, η ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Αποτελέσματα;

- Περιορισμός του ιοντισμού του οξέος.
- Μείωση της $[H_3O^+]$ επομένως αύξηση του pH (αύξηση της $[OH^-]$).
- Αύξηση της $[CH_3COO^-]$.
- Διατήρηση της τιμής της σταθεράς K_a, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Το παραπάνω φαινόμενο λέγεται επίδραση κοινού ιόντος. Γενικά:

Ο ιοντισμός ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη (ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης) περιορίζεται προσθέτοντας στο διάλυμα έναν άλλο ηλεκτρολύτη, που διαθέτει κοινό ιόν με τον ασθενή.

Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier και ο ιοντισμός του ασθενούς ηλεκτρολύτη περιορίζεται.

Παρατηρήσεις

1) Η συγκέντρωση ισορροπίας του ιόντος $[CH_3COO^-]$ είναι μία και μόνη στο παραπάνω διάλυμα και (με τη θεώρηση της αμελητέας υδρόλυσης των ιόντων CH_3COO^-) προκύπτει ως άθροισμα των συγκεντρώσεων των ιόντων CH_3COO^- από τη διάσταση του CH_3COONa και τον ιοντισμό του CH_3COOH. Μάλιστα, στην έκφραση της σταθεράς K_a του CH_3COOH αντικαθίσταται η <u>συνολική</u> συγκέντρωση των ιόντων CH_3COO^-. Έτσι, π.χ. σε ένα διάλυμα που περιέχει CH_3COOH σε συγκέντρωση c_1 και CH_3COONa σε συγκέντρωση c_2, θα ισχύουν:

mol/L	CH_3COONa	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	Na^+
	c_2		c_2		c_2

Le Châtelier

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Ισορροπία	$c_1 - x$		$c_2 + x$		x

Τελικά, στο παραπάνω διάλυμα θα έχουμε:

$$[CH_3COOH] = c_1 - x,\ \ [CH_3COO^-] = c_2 + x$$

Στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του CH_3COOH αντικαθιστούμε ως εξής:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(c_2 + x)\cdot[H_3O^+]}{c_1 - x}$$

Θεωρούμε τις προσεγγίσεις: $[CH_3COOH] = c_1 - x \approx c_1$ και $[CH_3COO^-] = c_2 + x \approx c_2$, οπότε η έκφραση της K_a γίνεται ως εξής:

$$K_a = \frac{c_2 \cdot [H_3O^+]}{c_1}$$

2) Στην περίπτωση που έχουμε επίδραση κοινού ιόντος με τη διάλυση άλατος σε διάλυμα του ασθενούς ηλεκτρολύτη, θα θεωρούμε αμελητέα την υδρόλυση του κοινού ιόντος η οποία δεν θα αναγράφεται, ούτε θα συμμετέχει σε υπολογισμούς.

Βασική παρατήρηση !

2. Άλλες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο τον περιορισμό του ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος με τη διάλυση ποσότητα ενός άλατός του. Π.χ. κατά την προσθήκη CH_3COONa σε διάλυμα CH_3COOH το κοινό ιόν είναι το CH_3COO^-.

Περίπτωση 2: Περιορισμός του ιοντισμού του ασθενούς οξέος επέρχεται και με την διάλυση ενός ισχυρού οξέος, π.χ. του HCl(g):

mol/L	HCl	+	H_2O	$\rightarrow$	Cl^-	+	H_3O^+
	c_2				c_2		c_2

Le Châtelier

mol/L	CH_3COOH	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Ισορροπία	$c_1 - x$				x		$c_2 + x$

Αποτελέσματα:

- Μείωση του βαθμού του ιοντισμού του οξέος.
- Αύξηση της $[H_3O^+]$ και επομένως μείωση του pH.
- Μείωση της $[CH_3COO^-]$.
- Διατήρηση της τιμής της σταθεράς K_a, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Η ερώτηση της ημέρας: Γιατί δεν έχουμε Ε.Κ.Ι. όταν σε διάλυμα HCl προσθέσουμε διάλυμα NaCl;

Θεωρούμε τις προσεγγίσεις: $[CH_3COOH] = c_1 - x \approx c_1$, $[H_3O^+] = c_2 + x \approx c_2$.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x \cdot c_2}{c_1}$$

Ανάλογες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος έχουμε και στην περίπτωση διαλυμάτων ασθενούς βάσης, π.χ. NH_3. Στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH είτε με την επίδραση ενός αμμωνιακού άλατος, π.χ. NH_4Cl.

Περίπτωση 3: Προσθήκη NaOH(s) σε υδατικό διάλυμα NH_3:

mol/L	$NaOH$	$\rightarrow$	Na^+	+	OH^-		
	c_2		c_2		c_2		
		Le Châtelier					
mol/L	NH_3	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_1 - x$			x		$c_2 + x$	

$[NH_3] = c_1 - x$, $[NH_4^+] = x$, $[OH^-] = c_2 + x$

Με την προσθήκη του NaOH, η $[OH^-]$ αυξάνεται, η ισορροπία ιοντισμού της αμμωνίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά και άρα ο βαθμός ιοντισμού της μειώνεται.

Περίπτωση 4: Με την προσθήκη NH_4Cl(s) σε διάλυμα NH_3, έχουμε τα εξής:

mol/L	NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-		
	c_2		c_2		c_2		
		Le Châtelier					
mol/L	NH_3	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_1 - x$			$c_2 + x$		x	

Όπως και προηγούμενα, ο περιορισμός της έκτασης του ιοντισμού της NH_3 ερμηνεύεται με την επίδραση κοινού ιόντος με βάση την αρχή Le Châtelier.

Και στην περίπτωση αυτή θα θεωρούμε αμελητέα την υδρόλυση των ιόντων NH_4^+.

Και στην περίπτωση αυτή η προσθήκη ουσίας με κοινό ιόν έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του ιοντισμού της NH_3, τη μείωση της συγκέντρωσης των OH^- και επομένως τη μείωση του pH. Πάντως, η σταθερά ιοντισμού, K_b, της NH_3 παραμένει αμετάβλητη, αν δεν αλλάξει η θερμοκρασία.

Ας δούμε τώρα δύο άλλες συμπληρωματικές περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος. Σε ένα διάλυμα άλατος ασθενούς οξέος, π.χ. CH_3COONa προσθέτουμε μία ισχυρή βάση, π.χ. NaOH. Αρχικά έχουμε τις δύο διαστάσεις, του άλατος και της βάσης. Μέχρι εδώ δεν έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, καθώς οι διαστάσεις είναι πλήρεις (δεν έχουμε δηλαδή ισορροπία). Παράλληλα, όμως, το ανιόν του οξέος υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση, οπότε σχηματίζεται το OH^- ως κοινό ιόν:

Ανάλογη είναι και η περίπτωση προσθήκης ισχυρού οξέος σε διάλυμα άλατος ασθενούς βάσης, π.χ. NH_4Cl.

mol/L	CH_3COONa	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	Na^+		
	c_1		c_1		c_1		
mol/L	$NaOH$	$\rightarrow$	Na^+	+	OH^-		
	c_2		c_2		c_2		
mol/L	CH_3COO^-	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_1 - x$			x		$c_2 + x$	

$[CH_3COO^-] = c_1 - x \approx c_1$, $[CH_3COOH] = x$, $[OH^-] = c_2 + x \approx c_2$

Περίπτωση δύο ασθενών οξέων. Έστω ότι έχουμε διάλυμα δύο ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ. Έχουμε τις ισορροπίες:

Ανάλογη είναι και η περίπτωση διαλύματος με δύο ασθενείς βάσεις.

$$\begin{array}{lcccc} HA + H_2O & \rightleftharpoons & A^- & + & H_3O^+ \\ c_1 - x & & x & & x \\ HB + H_2O & \rightleftharpoons & B^- & + & H_3O^+ \\ c_2 - y & & y & & y \end{array}$$

Στην ισορροπία θα ισχύουν:

$$[HA] = c_1 - x,\ [HB] = c_2 - y,\ [A^-] = x,\ [B^-] = y,\ [H_3O^+] = y + x$$

Προσοχή: Όταν αντικαθιστούμε στις εκφράσεις των δύο σταθερών ιοντισμού, η συγκέντρωση των H_3O^+ θα είναι κοινή και στις δύο σταθερές και ίση με (y + x).

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Το βασικό στις ασκήσεις με επίδραση κοινού ιόντος είναι να καταλάβουμε ότι έχουμε επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.), καθώς αυτό συνεπάγεται μία συγκεκριμένη μεθοδολογία επίλυσης των ασκήσεων.

Είδαμε παραπάνω τις εξής βασικές περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

- Ασθενές οξύ και το άλας του, π.χ. CH_3COOH - CH_3COONa.
- Ασθενές οξύ και ισχυρό οξύ, π.χ. CH_3COOH - HCl.
- Ασθενής βάση και το άλας της, π.χ. NH_3 - NH_4Cl.
- Ασθενής βάση και ισχυρή βάση, π.χ. NH_3 - NaOH.

Επιπρόσθετα, έχουμε και τις εξής περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

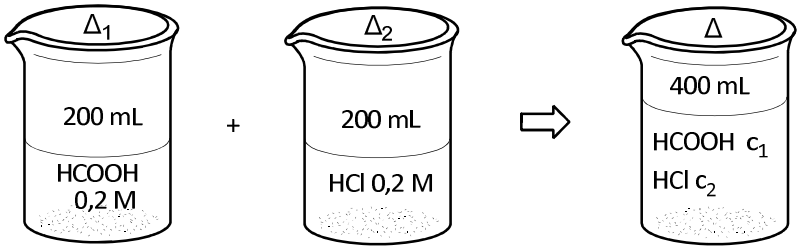
- Άλας ασθενούς βάσης και ισχυρό οξύ, π.χ. NH_4Cl - HCl (κοινό ιόν H_3O^+).
- Άλας ασθενούς οξέος και ισχυρή βάση, π.χ. CH_3COONa - NaOH (κοινό ιόν OH^-).
- Δύο ασθενή οξέα (κοινό ιόν H_3O^+).
- Δύο ασθενείς βάσεις (κοινό ιόν OH^-).

Περίπτωση 1: Να έχουμε ήδη έτοιμο το διάλυμα με την Ε.Κ.Ι. Στις περιπτώσεις γράφουμε τις εξισώσεις διάστασης και ιοντισμού, συμπληρώνουμε τους πίνακες συγκεντρώσεων και αντικαθιστούμε στις σχετικές σταθερές ιοντισμού.

Περίπτωση 2: Η Ε.Κ.Ι. προκύπτει με ανάμιξη κατάλληλων διαλυμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές, πρώτα υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις, ώστε να φτάσουμε στο διάλυμα που περιέχει τις ουσίες που δίνουν Ε.Κ.Ι. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 1

Αναμιγνύουμε διάλυμα ($Δ_1$) HCOOH 0,2 M όγκου 200 mL με διάλυμα ($Δ_1$) HCl 0,2 M όγκου επίσης 200 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος (Δ) που προκύπτει., καθώς και η $[HCOO^-]$ στο διάλυμα αυτό. Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.



Μετά την ανάμιξη τα δύο συστατικά δίνουν Ε.Κ.Ι. αλλά αλλάζουν οι συγκεντρώσεις τους. Υπολογίζουμε, λοιπόν, τις νέες συγκεντρώσεις των συστατικών:

Για το HCOOH: $0{,}2 \cdot 0{,}2 = c_1 \cdot 0{,}4$, $c_1 = 0{,}1$ M

Για το HCl: $0{,}2 \cdot 0{,}2 = c_2 \cdot 0{,}4$, $c_2 = 0{,}1$ M

mol/L	HCl	$+ H_2O$	$\rightarrow$	Cl^-	$+$	H_3O^+
	0,1			0,1		0,1

mol/L	$HCOOH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+$	H_3O^+
Ισορροπία	$0{,}1 - x$			x		$0{,}1 + x$

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[HCOOH] = 0{,}1 - x \approx 0{,}1,\ [HCOO^-] = x,\ [H_3O^+] = 0{,}1 + x \approx 0{,}1 \text{ M}$$

Για το pH του διαλύματος: $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς K_a του HCOOH:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\cdot[H_3O^+]}{[HCOOH]},\quad 10^{-4} = \frac{x \cdot 0{,}1}{0{,}1},\quad x = [HCOO^-] = 10^{-4}\text{M}$$

Περίπτωση 3: Η επίδραση κοινού ιόντος να δημιουργείται μετά από μία μερική αντίδραση εξουδετέρωσης, ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση ή το αντίστροφο. Στην περίπτωση αυτή πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην αντίδραση της εξουδετέρωσης και στη συνέχεια εφαρμόζουμε την Ε.Κ.Ι. στο διάλυμα που προκύπτει.

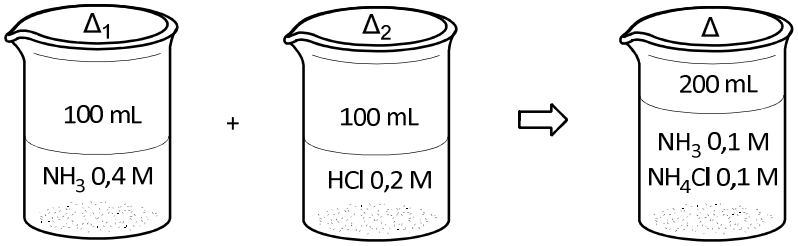
Εφαρμογή 2

Αναμιγνύουμε διάλυμα ($Δ_1$) NH_3 0,4 M όγκου 100 mL με διάλυμα ($Δ_1$) HCl 0,2 M όγκου επίσης 100 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος (Δ) που προκύπτει. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

$$n(NH_3) = 0{,}4 \cdot 0{,}1 = 0{,}04 \text{ mol},\ n(HCl) = 0{,}2 \cdot 0{,}1 = 0{,}02 \text{ mol}$$

mol	NH_3	$+$ HCl	$\rightarrow$ NH_4Cl
Αρχικά	0,04	0,02	–
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02
Τελικά	0,02	–	0,02

Τελικά απομένει NH_4Cl σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M καθώς και NH_3 σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M, δηλαδή μία ασθενής βάση και το άλας της.



Εφαρμόζουμε την επίδραση κοινού ιόντος:

mol/L	NH_4Cl		$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-
	0,1			0,1		0,1
mol/L	NH_3	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	0,1 – x			0,1 + x		x

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[NH_3] = 0,1 - x \approx 0,1,\ [NH_4^+] = 0,1 + x \approx 0,1\ M$$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς K_b της NH_3:

$$K_b = \frac{[OH^-]\cdot[NH_4^+]}{[NH_3]},\ 10^{-5} = \frac{x\cdot 0,1}{0,1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}M,\ pOH = 5,\ pH = 9$$

Στην περίπτωση που έχουμε ένα ισχυρό και ένα ασθενές οξύ και δεν αρκεί η ποσότητα της ισχυρής βάσης για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων, πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ισχυρό οξύ και στη συνέχεια τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ασθενές οξύ και την υπόλοιπη ποσότητα της ισχυρής βάσης (βλ. λυμένο παράδειγμα 8).

Επίσης, αν έχουμε δύο ασθενή οξέα και δεν αρκεί η ποσότητα της ισχυρής βάσης για την εξουδετέρωση και των δύο, τότε ένα μέρος της βάσης εξουδετερώνει ένα μέρος του ενός οξέος και η υπόλοιπη ποσότητα της βάσης εξουδετερώνει μέρος του άλλου οξέος (βλ. άσκηση 10.50).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Διαθέτουμε αραιό διάλυμα ασθενούς οξέος HA. **Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ένα από τα ακόλουθα σώματα ή διαλύματα I - V:**
I. Ποσότητα HCl(g)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
II. Ποσότητα άλατος NaA(s)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
III. Ποσότητα NaCl(s)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
IV. Ποσότητα διαλύματος KNO_3**.**
V. Επιπλέον ποσότητα του HA**, χωρίς μεταβολή όγκου.**

Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθούν με κάθε μία από τις προσθήκες αυτές, η σταθερά ιοντισμού K_a, ο βαθμός ιοντισμού του HA, το pH του διαλύματος και η συγκέντρωση των ιόντων A^-. θ=σταθ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Καταρχήν σε όλες τις περιπτώσεις η σταθερά ιοντισμού του HA δεν μεταβάλλεται, καθόσον θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Η ισορροπία ιοντισμού του HA οδεύει προς τα αριστερά με αποτέλεσμα ο ιοντισμός του HA να περιορίζεται.

I. Με την προσθήκη του αέριου HCl έχουμε Ε.Κ.Ι.:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Le Châtelier

Λόγω Ε.Κ.Ι. έχουμε μείωση του βαθμού ιοντισμού α του HA και μείωση της $[A^-]$. Η $[H_3O^+]$ λόγω ιοντισμού του HCl αυξάνεται και άρα το pH μειώνεται.

Με την προσθήκη του στερεού NaA έχουμε πάλι επίδραση κοινού ιόντος (A^-), λόγω της οποίας η ισορροπία ιοντισμού του HA οδεύει προς τα αριστερά. Η υδρόλυση των ιόντων A^- θεωρείται αμελη-

II. Προσθήκη NaA(s):

$$NaA \rightarrow A^- + Na^+$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Le Châtelier

Με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά, ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, όπως και η $[H_3O^+]$, με αποτέλεσμα το διάλυμα να γίνεται λιγότερο όξινο και το pH να αυξάνεται. Η $[A^-]$ αυξάνεται λόγω της προσθήκης νέων A^- από τη διάσταση του άλατος.

III. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι. και εφόσον ο όγκος του διαλύματος είναι σταθερός, καμία από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δε μεταβάλλεται.

Νόμος αραίωσης του Ostwald

IV. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι., αλλάζει όμως ο όγκος του διαλύματος (αραίωση). Έτσι, ο βαθμός ιοντισμού και το pH αυξάνεται (τείνει προς το ουδέτερο), ενώ η $[A^-]$ μειώνεται (γιατί;).

V. Πάλι δεν έχουμε Ε.Κ.Ι. αλλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του HA ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, το pH μειώνεται και η $[A^-]$ αυξάνεται (γιατί;).

Συνοπτικά οι μεταβολές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

	α	K_a(HA)	pH	$[A^-]$
I.	▼	–	▼	▼
II.	▼	–	▲	▲
III.	–	–	–	–
IV.	▲	–	▲	▼
V.	▼	–	▼	▲

2. Διαθέτουμε 400 mL **διαλύματος (Δ$_1$)** CH_3COOH 0,05 M.
α) Ποιο το pH του διαλύματος (Δ$_1$) και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH**;**
β) Προσθέτουμε 0,04 mol $CH_3COONa(s)$**, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Ποιο το pH του διαλύματος (Δ$_2$) που προκύπτει και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του** CH_3COOH **στο διάλυμα αυτό;**
$K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$**. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι** θ=25°C.

ΛΥΣΗ
α) Διάλυμα Δ$_1$:

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+	CH_3COO^-
	0,05 – x		x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,05} = 2\cdot10^{-5}\ ,\ x = 10^{-3}\ M,\ pH = 3.$$

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,02$$

β) Στο τελικό διάλυμα περιέχονται και CH_3COOH σε συγκέντρωση 0,05 M και CH_3COONa σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,04}{0,4} = 0,1M$$

mol/L	CH_3COONa	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	Na^+
	0,1		0,1		0,1

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Ισορροπία	0,05 – y		0,1 + y		y

Κατά την Ε.Κ.Ι. δεν λαμβάνουμε υπ' όψη μας την αντίδραση των ιόντων CH_3COO^- με το νερό (υδρόλυση) !

Θα θεωρήσουμε τις εξής προσεγγίσεις:

$[CH_3COOH] = 0,05 - y \approx 0,05\ M$, $[CH_3COO^-] = 0,1 + y \approx 0,1\ M$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]\cdot0,1}{0,05} = 2\cdot10^{-5},\ [H_3O^+] = y = 10^{-5}\ M$$

pH = 5

$$\alpha = \frac{y}{c} = \frac{10^{-5}}{0,05} = 2\cdot10^{-4}$$

3. Αναμιγνύουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,2 M **όγκου** 50 mL **και ένα διάλυμα** HCl 0,2 M **όγκου** 50 mL**. Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του** HA**, καθώς και το** pH **στο τελικό διάλυμα.**
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_a(HA) = 10^{-5}$**.** θ=25°C.

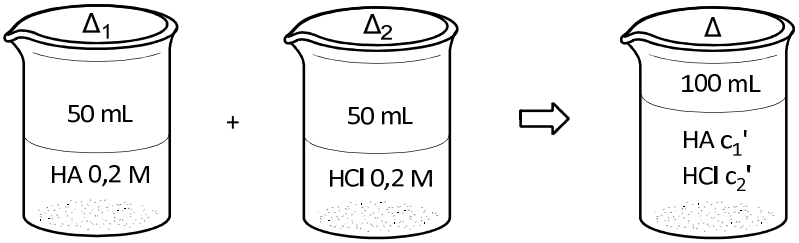
ΛΥΣΗ

Εφαρμόζουμε τις σχέσεις της αραίωσης για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα:

Για το HA: $c_1 \cdot V_1 = c_1' \cdot (V_1 + V_2)$, $0{,}2 \cdot 0{,}05 = c_1' \cdot 0{,}1$, $c_1' = 0{,}1$ M

Για το HCl: $c_2 \cdot V_2 = c_2' \cdot (V_1 + V_2)$, $0{,}2 \cdot 0{,}05 = c_2' \cdot 0{,}1$, $c_2' = 0{,}1$ M

Όταν οι διαλυμένες ουσίες στα δύο διαλύματα είναι διαφορετικές, εφαρμόζουμε δύο φορές τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων. Όχι τη σχέση ανάμιξης!



Με την ανάμιξη των 2 διαλυμάτων έχουμε την Ε.Κ.Ι., που περιγράφεται με τις παρακάτω εξισώσεις:

mol/L	HCl	$+ H_2O$	$\rightarrow$	Cl^-	$+$	H_3O^+
	0,1			0,1		0,1

mol/L	HA	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	A^-	$+$	H_3O^+
Ισορροπία	$0{,}1 - y$			y		$0{,}1 + y$

Στην ισορροπία οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων που υπάρχουν στο διάλυμα είναι: $[HA] = 0{,}1 - y \approx 0{,}1$ M (επειδή ο ιοντισμός του HA είναι μικρός και, παράλληλα, έχει περιοριστεί σημαντικά, λόγω της Ε.Κ.Ι.), $[H_3O^+] = 0{,}1 + y \approx 0{,}1$ M, $[A^-] = y$.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = 10^{-5} = \frac{0{,}1\cdot y}{0{,}1},\ y = 10^{-5}$$

Άρα, ο βαθμός ιοντισμού του HA είναι:

$$\alpha = \frac{y}{c} = \frac{10^{-5}}{0{,}1} = 10^{-4}$$

Η συγκέντρωση των $[H_3O^+]$ στο τελικό διάλυμα είναι: $[H_3O^+] = 0{,}1$ M. Επομένως: pH = – log 0,1 = 1.

4. Διάλυμα όγκου 500 mL **περιέχει μεθυλαμίνη (**CH_3NH_2**)** 0,1 M.

α) Ποιο το pH **του διαλύματος αυτού;**

β) Ποιο θα είναι το pH **του διαλύματος που θα προκύψει μετά την προσθήκη** 0,05 mol HCl(g)**;**

γ) Ποιο θα ήταν το pH του διαλύματος που θα προέκυπτε αν αντί για 0,05 mol HCl(g) **προσθέταμε** 0,1 mol HCl**;**

Με την προσθήκη του HCl(g) **η μεταβολή όγκου του διαλύματος είναι αμελητέα. Για τη** CH_3NH_2 **να θεωρηθεί ότι** $K_b = 10^{-4}$**.** θ=25°C**. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

Οι αμίνες, RNH_2, λειτουργούν στα υδατικά τους διαλύματα ως ασθενείς βάσεις.

ΛΥΣΗ

α) Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

mol/L	CH_3NH_2 + H_2O	$\rightleftharpoons$	$CH_3NH_3^+$	+ OH^-
Ισορροπία	0,1 – x		x	x

Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού για την CH_3NH_2 και θεωρώντας την προσέγγιση: 0,1 – x ≈ 0,1 M, έχουμε:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c},\ 10^{-4} = \frac{[OH^-]^2}{0,1},\ [OH^-] = 10^{-2,5}\ M$$

Επομένως: pOH = 2,5, pH = 11,5.

β) Τα 500 mL του διαλύματος CH_3NH_2 περιέχουν: n = 0,5·0,1 = 0,05 mol, οπότε από την αντίδραση εξουδετέρωσης, έχουμε:

mol	CH_3NH_2 +	HCl $\rightarrow$	CH_3NH_3Cl
Αρχικά	0,05	0,05	
Μεταβολές	– 0,05	– 0,05	0,05
Τελικά	–	–	0,05

Επομένως, στο διάλυμα εμφανίζεται τελικά μόνο το άλας CH_3NH_3Cl, σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{0,05}{0,5} = 0,1\,M$$

mol/L	CH_3NH_3Cl $\rightarrow$	$CH_3NH_3^+$ +	Cl^-
	0,1 M	0,1 M	0,1 M

mol/L	$CH_3NH_3^+$ +	H_2O $\rightleftharpoons$	CH_3NH_2 +	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – y		y	y

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος $CH_3NH_3^+$ είναι:

$$K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}.$$

Επομένως θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση, έχουμε:

$$10^{-10} = \frac{y^2}{0,1},\ y = [H_3O^+] = 10^{-5,5}\ M,\ pH = 5,5$$

γ) Με την προσθήκη 0,1 mol HCl έχουμε περίσσεια οξέος:

mol	CH_3NH_2 +	HCl $\rightarrow$	CH_3NH_3Cl
Αρχικά	0,05	0,1	
Μεταβολές	– 0,05	– 0,05	0,05
Τελικά	–	0,05	0,05

Προσοχή ! Στην περίπτωση που έχουμε ισχυρό και ασθενές οξύ και ισχύει η προσέγγιση, δε χρειάζεται να αντικαταστήσουμε για τον υπολογισμό του pH στη σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος.

Επομένως, στο διάλυμα εμφανίζονται τελικά 0,05 mol CH_3NH_3Cl (c = 0,1 M), καθώς επίσης και 0,05 mol HCl (c = 0,1 M).

mol/L	HCl	+	H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	0,1				0,1		0,1

mol/L	$CH_3NH_3^+$	+	H_2O	⇌	CH_3NH_2	+	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – ω				ω		0,1 + ω

Στην ισορροπία ισχύει: $[H_3O^+] = 0,1 + \omega$. Επειδή το $CH_3NH_3^+$ είναι πολύ ασθενές οξύ, τα ιόντα $CH_3NH_3^+$ που ιοντίζονται είναι αμελητέα (η επίδραση κοινού ιόντος τα κάνει ακόμα λιγότερα) θα ισχύει: $[H_3O^+] = 0,1 + \omega \approx 0,1$ M. Επομένως:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,1 = 1$$

5. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα Α, Β και Γ. Το διάλυμα Α περιέχει το ασθενές οξύ HA 0,1 M**, το διάλυμα Β το ασθενές οξύ** HB 0,1 M**, ενώ το διάλυμα Γ περιέχει και τα δύο ασθενή οξέα** HA **και** HB **σε συγκεντρώσεις** 0,1 M **το καθένα.**
α) Ποιοι οι βαθμοί ιοντισμού των HA **και** HB **στα διαλύματα Α και Β;**
β) Στο διάλυμα Γ να υπολογιστούν: i. το pH **και ii. οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων.**
Δίνονται: $K_a(HA) = 9\cdot 10^{-6}$ **και** $K_a(HB) = 10^{-6}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Με εφαρμογή του νόμου του Ostwald στην απλή του μορφή, έχουμε:

$$K_a(HA) = \alpha_1^2\cdot 0,1,\ \ \alpha_1^2 = \frac{9\cdot 10^{-6}}{0,1},\ \alpha_1 = 3\cdot 10^{-2,5}$$

$$K_a(HB) = \alpha_2^2\cdot 0,1,\ \alpha_2^2 = \frac{10^{-6}}{0,1},\ \ \alpha_2 = 10^{-2,5} = 3,16\cdot 10^{-3}$$

β) Στο διάλυμα Γ έχουμε επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι):

mol/L	HA	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
	0,1 – x				x		x
mol/L	HB	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	B^-
	0,1 – y				y		y

Ιοντική ισορροπία: $[HA] = 0,1 - x$, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] = 0,1 - y$, $[B^-] = y$

Θεωρώντας τις προσεγγίσεις: $0,1 - x \approx 0,1$ M και $0,1 - y \approx 0,1$ M, έχουμε:

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]},\quad 9\cdot 10^{-6} = \frac{x(x+y)}{0,1} \qquad (1)$$

$$K_a(HB) = \frac{[H_3O^+]\cdot[B^-]}{[HB]},\ 10^{-6} = \frac{y(x+y)}{0,1} \qquad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) με πρόσθεση κατά μέλη προκύπτει:

$(x + y)^2 = 10^{-6}$, $x + y = 10^{-3}$, pH = 3

$x = 9\cdot10^{-4}$ M, $y = 10^{-4}$ M

Παρατηρούμε ότι με την επίδραση κοινού ιόντος επέρχεται μείωση του βαθμού ιοντισμού και των 2 ασθενών οξέων και ιδιαίτερα του ασθενέστερου οξέος ΗΒ.

Για τους βαθμούς ιοντισμού των δύο οξέων, έχουμε:

$$\alpha_{HA} = \frac{x}{0,1} = 9\cdot10^{-3} \qquad \alpha_{HB} = \frac{y}{0,1} = 10^{-3}$$

6. Διαθέτουμε διάλυμα NH_3 0,05 M **όγκου** 100 mL **με** pH = 11 **(διάλυμα** Δ_1**).**

α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_b **της** NH_3**, καθώς και ο βαθμός ιοντισμού της (α) στο διάλυμα** Δ_1**.**

β) Ποιον όγκο διαλύματος NH_4Cl 0,05 M **(διάλυμα** Δ_2**) θα πρέπει να προσθέσουμε σε όλη την ποσότητα του** Δ_1**, ώστε να προκύψει διάλυμα (**Δ_3**) με** pH = 9**;**

γ) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού (α΄) της NH_3 **στο διάλυμα** Δ_3**;**

$K_w = 10^{-14}$**.** θ=25°C**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Για το διάλυμα Δ_1 έχουμε:

mol/L	NH_3 + H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ιοντική ισορροπία	0,05 – x	x	x

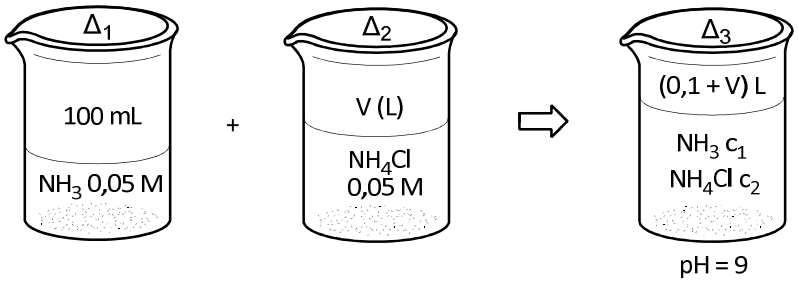
pH = 11, pOH = 14 – 11 = 3, $[OH^-] = x = 10^{-3}$ M

Θεωρώντας την προσέγγιση: 0,05 – x ≈ 0,05 M, έχουμε:

$$K_b = \frac{x^2}{0,05} = \frac{10^{-6}}{0,05} = 2\cdot10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,02$$

β) Έστω V(L) ο όγκος του διαλύματος NH_4Cl 0,05 M.



Καθώς η NH_3 και το NH_4Cl δεν αντιδρούν μεταξύ τους εκφράζουμε τις συγκεντρώσεις τους στο τελικό διάλυμα με βάση τον τύπο της αραίωσης διαλυμάτων:

NH_3: $0,05\cdot0,1 = c_1\cdot(0,1 + V)$ (1)

NH_4Cl: $0,05\cdot V = c_2\cdot(0,1 + V)$ (2)

Θα έχουμε λοιπόν Ε.Κ.Ι. που εκφράζεται από τις εξισώσεις:

mol/L		NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-
		c_2		c_2		c_2
mol/L	NH_3 + H_2O		$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	$c_1 - y$			$c_2 + y$		y

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[NH_3] = c_1 - y \approx c_1,\ [NH_4^+] = c_2 + y \approx c_2,\ [OH^-] = y$$

Καθώς για το διάλυμα Δ_3 ισχύει pH = 9, θα έχουμε:

$$pOH = 14 - 9 = 5,\ [OH^-] = 10^{-5}\ M$$

$$K_b = 2\cdot 10^{-5} = \frac{c_2\cdot[OH^-]}{c_1} = \frac{c_2\cdot 10^{-5}}{c_1},\ c\cdot = 2\cdot c_1\ (3)$$

Διαιρώντας τις (1) και (2) κατά μέλη και με τη χρήση της (3) προκύπτει:

$$V = 0{,}2\ L = 200\ mL$$

Όταν τα διαλύματα που αναμιγνύουμε περιέχουν διαφορετικές διαλυμένες ουσίες, οι τελικές συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα υπολογίζονται με βάση τον τύπο της αραίωσης: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, ξεχωριστά για τις δύο διαλυμένες ουσίες.

γ) Από τη σχέση (1) έχουμε:

$$c_1 = \frac{0{,}05\cdot 0{,}1}{0{,}3} = \frac{0{,}05}{3}\ M.$$

$$\alpha' = \frac{y}{c_1} = \frac{10^{-5}}{\frac{0{,}05}{3}} = 6\cdot 10^{-4}$$

Προσοχή: Όταν έχουμε Ε.Κ.Ι. δεν μπορούμε να εφαρμόσουμε τον νόμο αραίωσης του Ostwald.

7. 0,04 mol NH_4Cl **και** 0,1 mol CH_3NH_3Cl **διαλύονται μαζί σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου** 500 mL**. Ποιο το** pH **του διαλύματος;**
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού της NH_3 **και της** CH_3NH_2**, αντίστοιχα ίσες με** 10^{-5} **και** 10^{-4}**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25°C. $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
Υπολογίζουμε, αρχικά, τις συγκεντρώσεις των δύο αλάτων:

$$c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0{,}04}{0{,}5} = 0{,}08\,M \qquad c_2 = \frac{0{,}1}{0{,}5} = 0{,}2\,M$$

mol/L	NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-
	0,08 M		0,08 M		0,08 M

mol/L	CH_3NH_3Cl	$\rightarrow$	$CH_3NH_3^+$	+	Cl^-
	0,2 M		0,2 M		0,2 M

mol/L	NH_4^+	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_3	+	H_3O^+
	0,08 – x			x		x
mol/L	$CH_3NH_3^+$	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3NH_2	+	H_3O^+
	0,2 – y			y		y

Στην ισορροπία, επομένως, θα έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$[NH_4^+] = 0,08 - x \approx 0,08$ M, $[NH_3] = x$, $[CH_3NH_3^+] = 0,2 - y \approx 0,2$ M,

$[CH_3NH_2] = y$, $[H_3O^+] = x + y$

$K_a(NH_4^+) = \dfrac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$, $K_a(CH_3NH_3^+) = \dfrac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$

Έχουμε, λοιπόν, «αμοιβαία» επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.). Από τις σταθερές ιοντισμού των δύο ασθενών οξέων και θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις:

$10^{-9} = \dfrac{x \cdot (x+y)}{0,08}$, $x \cdot (x+y) = 0,8 \cdot 10^{-10}$

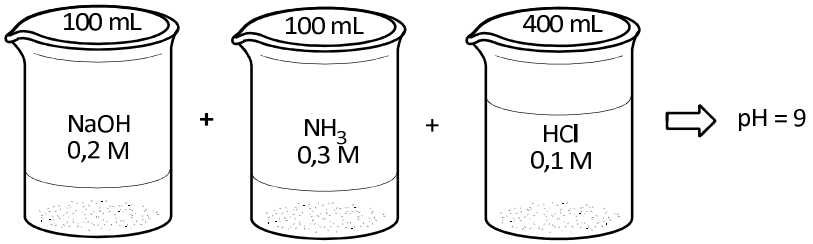
$10^{-10} = \dfrac{y \cdot (x+y)}{0,2}$, $y \cdot (x+y) = 0,2 \cdot 10^{-10}$

Με πρόσθεση κατά μέλη:

$x + y = 10^{-5}$, οπότε $pH = -\log 10^{-5} = 5$

8. Αναμιγνύουμε τρία διαλύματα, ένα διάλυμα NaOH 0,2 M **όγκου** 100 mL**, ένα διάλυμα** NH_3 0,3 M **όγκου** 100 mL **και ένα διάλυμα** HCl 0,1 M **όγκου** 400 mL**. Προκύπτει τελικά διάλυμα όγκου** 600 mL **με** pH = 9**. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού της** NH_3**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ



Υπολογίζουμε αρχικά τις ποσότητες των δύο βάσεων και του οξέος στα διαλύματά τους:

NaOH: $n_1 = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02$ mol
NH_3: $n_2 = 0,3 \cdot 0,1 = 0,03$ mol
HCl: $n_3 = 0,1 \cdot 0,4 = 0,04$ mol

Πρώτα εξουδετερώνεται η ισχυρή βάση:

mol	$NaOH$ +	HCl →	$NaCl$ +	H_2O
Αρχικά	0,02	0,04		
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02	
	–	0,02	0,02	

Η ποσότητα του οξέος που περίσσεψε εξουδετερώνει και μέρος της ασθενούς βάσης:

mol	NH_3 +	HCl →	NH_4Cl
Αρχικά	0,03	0,02	
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02
	0,01	–	0,02

Τελικά, απομένουν το άλας NaCl (που δεν επηρεάζει την τιμή του pH, καθώς κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύονται), η περίσσεια της NH_3 σε συγκέντρωση 0,01/0,6 = 1/60 M και το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση 0,02/0,6 = 2/60 M.

mol/L	NH_4Cl →	NH_4^+ +	Cl^-
	2/60	2/60	2/60

mol/L	NH_3 + H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ισορροπία	1/60 – y	2/60 + y	y

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$[NH_3] = 1/60 - y \approx 1/60$ M, $[NH_4^+] = 2/60 + y \approx 2/60$, $[OH^-] = y$

Καθώς για Δ_3 ισχύει pH = 9, θα έχουμε:

pOH = 14 – 9 = 5, $[OH^-] = x = 10^{-5}$ M

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\frac{2}{60}\cdot 10^{-5}}{\frac{1}{60}} = 2\cdot 10^{-5}$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για… νέους λύτες

14.1. Όταν μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος (π.χ. HCl) προστεθεί σε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ, σε σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή του όγκου του, ο βαθμός ιοντισμού α του ασθενούς οξέος
Α) παραμένει σταθερός Β) αυξάνεται
Γ) μειώνεται Δ) τείνει στη μονάδα
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14.2. Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH προσθέτουμε αέριο HCl, χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος και η θερμοκρασία του διαλύματος. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη αυξάνεται;
Α) η $[H_3O^+]$ Β) το pH
Γ) ο βαθμός ιοντισμού α Δ) η σταθερά ιοντισμού K_a
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14.3. Αν διαλύσουμε ποσότητα στερεού NaOH σε υδατικό διάλυμα NH_3, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, τότε:
Α) το pH αυξάνεται ενώ η $[NH_4^+]$ μειώνεται
Β) η $[H_3O^+]$ μειώνεται ενώ η $[NH_4^+]$ αυξάνεται
Γ) οι $[H_3O^+]$ και $[NH_4^+]$ αυξάνονται
Δ) το pH μειώνεται ενώ η $[NH_4^+]$ δε μεταβάλλεται

14.4. Δίνεται υδατικό διάλυμα HF 0,1 M. Σε ποια από τις ακόλουθες μεταβολές, υπό σταθερή θερμοκρασία, παραμένει σταθερός ο βαθμός ιοντισμού του HF;
Α) Προσθήκη νερού
Β) Προσθήκη στερεού NaCl, χωρίς μεταβολή του όγκου
Γ) Προσθήκη στερεού NaF, χωρίς μεταβολή του όγκου
Δ) Προσθήκη αερίου HCl, χωρίς μεταβολή του όγκου
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

14.5. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα HCN. Ποια από τις παρακάτω προσθήκες στο διάλυμα αυτό θα οδηγήσει σε αύξηση του βαθμού ιοντισμού του HCN;
Α) Προσθήκη στερεού KCN(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HNO_3, χωρίς αλλαγή του όγκου του διαλύματος
Γ) Προσθήκη υδατικού διαλύματος NaCl
Δ) Καμία από τις παραπάνω

14.6. Σε υδατικό διάλυμα NH_3 προστίθεται ποσότητα $NH_4Cl(s)$, χωρίς μεταβολή όγκου. Με την προσθήκη αυτή:
Α) ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 θα μείνει ο ίδιος
Β) το pH του διαλύματος θα αυξηθεί
Γ) η $[NH_4^+]$ θα αυξηθεί
Δ) η $[OH^-]$ θα αυξηθεί

14.7. Διαθέτουμε διάλυμα HCOOH. Τι από τα παρακάτω πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα αυτό, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH να μειωθεί;
Α) HCl(g), χωρίς μεταβολή όγκου
Β) NaCl(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Γ) NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Δ) H_2O

14.8. Σε υδατικό διάλυμα CH_3NH_2 0,1 M προστίθεται ποσότητα CH_3NH_3Cl, χωρίς αισθητή μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Με την προσθήκη αυτή:
Α) Το pH του διαλύματος αυξάνεται
Β) Ο βαθμός ιοντισμού της CH_3NH_2 αυξάνεται
Γ) Η $[OH^-]$ του διαλύματος αυξάνεται
Δ) Το pH του διαλύματος μειώνεται

14.9. Σε υδατικό διάλυμα HCOOH 0,1 M προστίθεται ποσότητα HCOONa, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Με την προσθήκη αυτή:
Α) Το pH του διαλύματος μειώνεται
Β) Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH αυξάνεται
Γ) Η $[H_3O^+]$ αυξάνεται
Δ) Το pH του διαλύματος αυξάνεται

14.10. Σε διάλυμα NH_3 προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα HCl(g) για την εξουδετέρωση, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις ισχύει;
Α) Ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μένει σταθερός
Β) Πρακτικά, όλη η NH_3 μετατρέπεται σε NH_4^+
Γ) Ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μειώνεται
Δ) Το pH του διαλύματος αυξάνεται

14.11. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα στους 25ºC. Το διάλυμα $Δ_1$, που περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ συγκέντρωσης 0,1 M, το διάλυμα $Δ_2$, που περιέχει το ασθενές οξύ ΗΒ συγκέντρωσης 0,1 M και το διάλυμα $Δ_3$, που περιέχει και τα δύο παραπάνω οξέα σε συγκεντρώσεις 0,1 M και 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις ισχύει;
Α) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$ είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$. Αντίθετα, ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$
Β) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$. Αντίθετα, ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$ είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$
Γ) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$. Επίσης, ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$
Δ) Οι σταθερές ιοντισμού και των δύο οξέων στο $Δ_3$ είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού στα $Δ_1$ και $Δ_2$.

14.12. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι. Σε όλες τις προσθήκες η μεταβολή όγκου είναι αμελητέα.
Α) Αν σε διάλυμα NH_3 προστεθεί NaOH(s), ο ιοντισμός της NH_3 μειώνεται, ενώ το pH του διαλύματος αυξάνεται.
Β) Αν σε ένα διάλυμα HCOOH διαλύσουμε ποσότητα HCOOK(s) το pH αυξάνεται.
Γ) Αν σε διάλυμα NH_4Cl διαλύσουμε ποσότητα $NH_3(g)$, παρεμποδίζεται η υδρόλυση των ιόντων NH_4^+.

14.13. Η πυριδίνη (C_5H_5N) είναι οργανική ένωση, διαλυτή στο νερό, με ιδιότητες ασθενούς μονοπρωτικής βάσης. Σε διάλυμα πυριδίνης διαλύεται μικρή ποσότητα του άλατός της $C_5H_5NHNO_3$, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να εξηγήσετε πώς θα μεταβληθούν:
α) Η θέση της ιοντικής ισορροπίας.
β) Ο βαθμός ιοντισμού της πυριδίνης.
γ) Η σταθερά ιοντισμού K_b της πυριδίνης.
δ) Η $[H_3O^+]$ του διαλύματος.
ε) Το pH του διαλύματος.

14.14. α) Υδατικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c_o και το άλας NaA σε συγκέντρωση $c_{αλ}$. Να αποδείξετε τη σχέση: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_{αλ})$.
β) Υδατικό διάλυμα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση $c_β$ και το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση $c_{αλ}$. Να αποδείξετε τη σχέση: $[OH^-] = K_b \cdot (c_β/c_{αλ})$.
γ) Διάλυμα περιέχει τα δύο ασθενή οξέα ΗΑ και ΗΒ σε συγκεντρώσεις 1 Μ το καθένα. Να δείξετε ότι η $[H_3O^+]$ δίνεται από τη σχέση: $[H_3O^+]^2 = K_a(HA) + K_a(HB)$, όπου $K_a(HA)$ και $K_a(HB)$ οι σταθερές ιοντισμού των δύο οξέων.
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

14.15. α) Σε διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ με pH = 2 προσθέτουμε μικρή ποσότητα άλατος NaA χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και του pH. Το οξύ ΗΑ είναι ισχυρό ή ασθενές; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Σε διάλυμα οξέος ΗΒ προσθέτουμε ποσότητα άλατος NaB(s), χωρίς μεταβολή όγκου και χωρίς αλλαγή της θερμοκρασίας, οπότε παρατηρείται αύξηση του pH του διαλύματος. i. Να εξηγήσετε αν το οξύ ΗΒ είναι ασθενές ή ισχυρό. Τι θα πάθει ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ με την προσθήκη του NaB(s); ii. Ποια άλλη ουσία – όχι άλας – θα μπορούσε να προστεθεί, επίσης χωρίς αλλαγή όγκου, με ανάλογα αποτελέσματα στο βαθμό ιοντισμού του ΗΒ; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Για καλούς… λύτες

14.16. Σε υδατικό σύστημα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons \mathbf{AgCl(s)}$
α) Στο σύστημα αυτό διαλύουμε ποσότητα HCl, χωρίς μεταβολή στον όγκο και στη θερμοκρασία. Με τη διάλυση αυτή:
Α) η ποσότητα του AgCl(s) δεν θα μεταβληθεί
Β) η ποσότητα του AgCl(s) θα αυξηθεί
Γ) η $[Ag^+]$ θα παραμείνει σταθερή
Δ) η $[Cl^-]$ θα μειωθεί
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

14.17. Διαθέτουμε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 0,2 Μ (διάλυμα $Δ_1$).
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH;
β) Σε όλη την ποσότητα του διαλύματος $Δ_1$ προσθέτουμε 0,01 mol στερεού CH_3COONa, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος και προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_2$). Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα $Δ_2$;
$K_a(CH_3COOH) = 2 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.18. Διαθέτουμε διάλυμα ($Δ_1$) όγκου 200 mL που περιέχει HCOOH σε συγκέντρωση 1 Μ.
α) Ποιο το pH και ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα $Δ_1$;
β) Σε όλη την ποσότητα του $Δ_1$ προσθέτουμε 0,2 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_2$. Ποιο το pH και ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο $Δ_2$;
θ=25ºC. $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.19. Δίνεται διάλυμα NH_3 0,2 Μ όγκου 1 L. Στο διάλυμα προστίθεται στερεό NH_4Cl χωρίς μεταβολή του όγκου. Αν ο νέος βαθμός ιοντισμού της NH_3 μειώθηκε κατά 100 φορές σε σχέση με το αρχικό διάλυμα, ποια η μάζα του NH_4Cl που προστέθηκε;
$K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.20. Σε 1 L διαλύματος περιέχονται 0,6 g οξικού οξέος (CH_3COOH) και 0,82 g οξικού νατρίου (CH_3COONa).
α) Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β) Ποιο θα ήταν το pH, αν το διάλυμα περιείχε μόνο τα 0,6 g οξικού οξέος;
γ) Ποιο θα ήταν το pH, αν το διάλυμα περιείχε μόνο τα 0,82 g CH_3COONa;
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.21. Διάλυμα ασθενούς βάσης Β 0,1 Μ έχει βαθμό ιοντισμού α = 0,01. Πόσα mol άλατος BHCl(s), χωρίς μεταβολή όγκου, πρέπει να προστεθούν σε 500 mL του παραπάνω διαλύματος, ώστε ο βαθμός ιοντισμού της Β να υποδεκαπλασιαστεί; $K_w = 10^{-14}$.θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

14.22. Διάλυμα ($Δ_1$) HCOOH 1 Μ όγκου 1 L έχει pH = 2.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του HCOOH καθώς και ο βαθμός ιοντισμού του στο διάλυμα $Δ_1$.
β) Σε όλη την ποσότητα του $Δ_1$ προσθέτουμε λ mol HCOONa οπότε προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_2$) όγκου 1 L με pH = 4. i. Ποια η τιμή του λ; ii. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα $Δ_2$.
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.23. Σε 60 mL διαλύματος $C_2H_5NH_2$ 0,1 Μ προσθέτουμε 20 mL διαλύματος $C_2H_5NH_3Cl$ 0,2 Μ και προκύπτει διάλυμα με pH = 11.
α) Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις <u>όλων</u> των ιόντων που υπάρχουν στο τελικό διάλυμα.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_a του ιόντος $C_2H_5NH_3^+$.
γ) Αν για τη NH_3 $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ στους 25ºC, να συγκρίνετε τις βάσεις NH_3 και $C_2H_5NH_2$ ως προς την ισχύ τους και να αιτιολογήσετε το αποτέλεσμα της σύγκρισης.
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$.

14.24. Διάλυμα NH_3 0,4 M όγκου 300 mL αναμιγνύεται με διάλυμα $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης c και όγκου 100 mL, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_1 με pH = 12.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση c και το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα Δ_1.
β) Όλη η ποσότητα του Δ_1 αραιώνεται με νερό και προκύπτει διάλυμα Δ_2 όγκου 4 L. Να υπολογίστε το pH του, καθώς και το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό.
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.25. Δίνεται διάλυμα CH_3COOH 0,1 M. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε το διάλυμα αυτό με διάλυμα CH_3COONa 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα του οποίου η $[H_3O^+]$ να είναι ελαττωμένη κατά 50 φορές σε σχέση με το αρχικό διάλυμα; $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.26. Διαθέτουμε διάλυμα (Δ_1) οξέος ΗΑ 0,1 M με pH = 3.
α) Να εξηγήσετε αν το ΗΑ είναι ισχυρό ή ασθενές.
β) Πόσα mol HCl πρέπει να προστεθούν σε 1 L του Δ_1, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης A^- του ΗΑ να μειωθεί κατά 10 φορές;
θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.27. Πόσα mol NH_4Cl πρέπει να προσθέσουμε σε 250 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, για να ισχύει: $9 \le pH \le 10$; $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC. Να υποτεθεί ότι η προσθήκη του NH_4Cl δεν μεταβάλλει τον όγκο του διαλύματος. Να θεωρηθούν επίσης οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.28. Διαθέτουμε διάλυμα (Υ1) ασθενούς οξέος ΗΑ, συγκέντρωσης c και όγκου V στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με α. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε διάλυμα HCl ίδιου όγκου και ίδιας συγκέντρωσης και προκύπτει νέο διάλυμα (Υ2), όγκου 2V, στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με α/10. Να υπολογιστεί η τιμή του α. Η θερμοκρασία είναι η ίδια για όλα τα διαλύματα. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.29. Διάλυμα περιέχει τα ασθενή οξέα ΗΑ και ΗΒ σε συγκεντρώσεις 0,1 M το καθένα. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος. $K_a(HA) = 9\cdot 10^{-6}$, $K_a(HB) = 10^{-6}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.30. Διάλυμα περιέχει δύο ασθενείς βάσεις Α και Β σε συγκεντρώσεις από 0,1 M και έχει pH = 13.
α) Ποια η σταθερά ιοντισμού της Β, αν η σταθερά ιοντισμού της Α έχει τιμή 0,2;
β) Ποια από τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη;
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

14.31. Σε ποσότητα διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 M διοχετεύεται αέριο HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, μέχρις ότου η συγκέντρωση του διαλύματος σε HCl να γίνει 0,01 M. Αν στο νέο διάλυμα ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με το 1/50 του αρχικού, να υπολογιστεί η σταθερά K_a του ΗΑ. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.32. Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ έχει συγκέντρωση 0,1 M. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε το διάλυμα αυτό με διάλυμα NaA 0,3 M, ώστε να προκύψει διάλυμα στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να έχει μειωθεί 100 φορές; Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_a(HA) = 10^{-5}$. θ=25ºC.

Για δυνατούς… λύτες

14.33. Αναμιγνύουμε 200 mL διαλύματος NaOH 0,3 M με 300 mL διαλύματος KOH 0,1 M. Στο διάλυμα που προκύπτει διοχετεύουμε 1,12 L αέριας NH_3 μετρημένα σε STP, χωρίς να παρατηρηθεί αισθητή μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3, καθώς και η $[NH_4^+]$ στο τελικό διάλυμα. $K_b(NH_3) = 1{,}8\cdot 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.34. Σε διάλυμα NH_3 0,5 M όγκου 250 mL προσθέτουμε 250 mL διαλύματος HCl 0,3 M. Να υπολογιστεί η $[OH^-]$ στο τελικό διάλυμα. Για την NH_3, $K_b = 1{,}8\cdot 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.35. Διαθέτουμε διάλυμα NH_3 και NH_4Cl όγκου 500 mL στα οποία τα δύο συστατικά έχουν συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. Ποιόν όγκο νερού πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα αυτό, ώστε στο νέο διάλυμα που θα προκύψει ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να έχει τριπλασιαστεί; Και τα διαλύματα βρίσκονται σε θ = 25ºC. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

14.36. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα Δ_1 και Δ_2 των ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ.
Διάλυμα Δ_1: ΗΑ 0,2 M, $\alpha_1 = 10^{-2,5}$.
Διάλυμα Δ_2: ΗΒ 0,2 M, $\alpha_2 = 2\cdot 10^{-2,5}$.
Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα Δ_1 και Δ_2, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα Δ_3. Να υπολογιστούν:
α) Οι τιμές των σταθερών K_a των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) Το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Οι βαθμοί ιοντισμού των 2 οξέων ΗΑ και ΗΒ στο διάλυμα Δ_3.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.37. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε 2 διαλύματα, ένα του οξέος ΗΑ 0,4 M και ένα άλλο του οξέος ΗΒ 1,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 3;
Για το ΗΑ: $K_a = 2\cdot 10^{-6}$, ενώ για το ΗΒ: $K_a = 10^{-6}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.38. 50 mL διαλύματος CH_3NH_2 1 M αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 12.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού της CH_3NH_2 και ο λόγος των βαθμών ιοντισμού πριν και μετά την αραίωση.
β) Σε 100 mL από το αραιωμένο διάλυμα προστίθενται 100 mL διαλύματος HCl 0,2 M. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

14.39. Διαθέτουμε διάλυμα (Δ) HCOOH όγκου 200 mL με pH = 2 και α = 0,01.
α) Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς και η σταθερά ιοντισμού του HCOOH.
β) Πόσα mL αερίου HCl(g), σε STP, πρέπει να διαλυθούν πλήρως σε 100 mL του διαλύματος Δ, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH να γίνει ίσος με 10^{-3}; Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
γ) Πόσα mol NaOH(s) πρέπει να προστεθεί στα υπόλοιπα 100 mL του Δ, χωρίς αλλαγή στον όγκο του, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 2;
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.40. Σε 300 mL διαλύματος CH_3COOH 0,2 M προσθέτουμε 0,02 mol μεταλλικού Mg(s) χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας οπότε συμβαίνει η αντίδραση:

$$2CH_3COOH(aq) + \mathbf{Mg(s)} \rightarrow (CH_3COO)_2Mg(aq) + H_2(g)$$

Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος που θα προκύψει. Για το CH_3COOH, $K_a = 2\cdot10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.41. Διαλύουμε 0,01 mol οξέος HA καθώς και 0,015 mol οξέος HB σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα (Y) όγκου 200 mL με pH = 1.
α) Αν η K_a του HA είναι ίση με 0,1, να αποδειχθεί ότι το HB είναι ισχυρό οξύ.
β) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HA στο διάλυμα Y;

14.42. Διάλυμα (Δ1) έχει όγκο V και περιέχει το ασθενές οξύ HA σε συγκέντρωση c. Στο διάλυμα αυτό το HA παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού ίσο με α_1. Διάλυμα Δ2 όγκου V περιέχει το ασθενές οξύ HB σε συγκέντρωση c και στο οποίο το HB παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού ίσο με α_2. Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και προκύπτει διάλυμα Δ όγκου 2V στο οποίο οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων HA και HB είναι ίσοι με α_3 και α_4, αντίστοιχα. Αν K_{a1} και K_{a2} οι αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού των HA και HB, να αποδειχθούν οι σχέσεις:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}} \quad (1) \quad \text{και} \quad \frac{\alpha_3}{\alpha_4} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \quad (2)$$

Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

14.43. 4 g ασθενούς οξέος HA διαλύονται σε νερό και προκύπτει διάλυμα X όγκου 500 mL.
α) Να υπολογιστούν:
i. Ο βαθμός ιοντισμού του HA στο διάλυμα X;
ii. Το pH του διαλύματος X;
β) Στο διάλυμα X προστίθενται 3,15 g HNO_3 χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Ποιος ο νέος βαθμός ιοντισμού; Ποιο το νέο pH;
γ) Στο αρχικό διάλυμα X προστίθενται 5,1 g NaA, επίσης χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HA και ποιο το pH στην περίπτωση αυτή;
Για το HA: $K_a = 10^{-5}$ και $M_r = 80$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις σε όλες τις περιπτώσεις.

14.44. Διάλυμα (Δ_1) όγκου 1 L περιέχει HNO_2 σε συγκέντρωση 0,25 M. Στο διάλυμα αυτό το οξύ ιοντίζεται σε ποσοστό 4%.
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ_1, καθώς και η σταθερά ιοντισμού του HNO_2.
β) Σε 500 mL του Δ_1 διαλύουμε ποσότητα HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε ο βαθμός ιοντισμού του HNO_2 μειώθηκε κατά 100 φορές. Ποια η ποσότητα (σε mol) του HCl που διαλύθηκε;
γ) Στα υπόλοιπα 500 mL του διαλύματος Δ_1 προστίθενται ποσότητα 0,175 mol NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου. Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.45. Διάλυμα HCOOH 1 M έχει όγκο 100 mL και pH = 2. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,1 mol NaOH(s) και προκύπτει διάλυμα (Δ_1) όγκου επίσης 100 mL. Ένα άλλο διάλυμα CH_3COOH 0,1 M έχει όγκο 400 mL και pH = 3. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,04 mol NaOH(s) και προκύπτει διάλυμα (Δ_2) όγκου επίσης 400 mL. Αναμειγνύουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 και προκύπτει διάλυμα (Δ_3) όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ_3. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να γίνουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

14.46. Διάλυμα (Δ_1) HCOOH 1 M όγκου 200 mL έχει pH = 2. Στο διάλυμα αυτό το HCOOH παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού ίσο με α.
α) Πόσα mol στερεού HCOONa πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του Δ_1, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα (Δ_2) στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH να είναι ίσος με α/100;
β) Πόσα mL διαλύματος HCl 2 M πρέπει να αναμίξουμε με τα υπόλοιπα 100 mL του Δ_1, ώστε να προκύψει διάλυμα (Δ_3) στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH να είναι πάλι ίσος με α/100;
γ) Ποιο το pH των διαλυμάτων Δ_2 και Δ_3;
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.47. Διαθέτουμε τα εξής διαλύματα Δ_1, Δ_2 και Δ_3.
Διάλυμα Δ_1: $Ba(OH)_2$ 0,03 M, όγκου 100 mL.
Διάλυμα Δ_2: HCl 0,04 M, όγκου 50 mL.
Διάλυμα Δ_3: HA (ασθενές οξύ) 0,1 M, όγκου 50 mL.
Τα τρία διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 5. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του HA.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$, θ=25ºC.

14.48. Διάλυμα (Δ_1) περιέχει ασθενές οξύ ΗΑ 0,1 Μ, έχει όγκο 2 L και pH = 3,5.
α) Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του ΗΑ.
β) Πόσα L νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 1 L του διαλύματος Δ_1, ώστε: i. το pH του να μεταβληθεί κατά 0,5; ii. ο βαθμός ιοντισμού του να τριπλασιαστεί;
γ) Σε 1 L από το διάλυμα Δ_1 διαλύουμε 0,1 mol ενός άλλου ασθενούς οξέος ΗΒ, χωρίς μεταβολή όγκου και το pH του διαλύματος (Δ_2) που προκύπτει βρέθηκε ίσο με 3. Να υπολογιστούν: i. η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του ΗΒ και ii. οι βαθμοί ιοντισμού των ΗΑ και ΗΒ στο διάλυμα Δ_2.
δ) Σε όλη την ποσότητα του διαλύματος Δ_2 διαλύουμε 0,2 mol στερεού NaOH και προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 1 L. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα Δ_3.
Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

14.49. Μίγμα HCOOH και HNO_3 μάζας 10,9 g διαλύεται πλήρως σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα (Α) όγκου 100 mL. Στο διάλυμα Α προστίθεται, χωρίς μεταβολή όγκου, η απαραίτητη ποσότητα KOH(s) για την εξουδετέρωση, οπότε το pH του νέου διαλύματος (Β) που προκύπτει βρέθηκε ίσο με 9.
α) Ποια η μάζα του KOH που προστέθηκε;
β) Ποιες οι μάζες των δύο συστατικών του μίγματος των δύο οξέων;
γ) Ποιο το pH του διαλύματος Α και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα αυτό;
Δίνεται η σταθερά ιοντισμού του HCOOH ίση με 10^{-4} και η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.50. Διάλυμα όγκου 100 mL περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση 0,1 Μ και το ασθενές οξύ ΗΒ σε συγκέντρωση 0,1 Μ. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 0,015 mol KOH και προκύπτει διάλυμα όγκου 100 mL στο οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-5}$ Μ. Αν είναι γνωστή η σταθερά ιοντισμού του ΗΑ $K_a = 9\cdot10^{-5}$, να υπολογιστεί η η σταθερά ιοντισμού του ΗΒ. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.51. **Πρόκληση !** Διάλυμα περιέχει CH_3COOH 0,1 Μ όγκου 1 L με pH = 3. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 10^{-3} mol HCl(g), χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ του τελικού διαλύματος. θ=25ºC.

14.52. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
Διάλυμα Δ_1: HCOONa 1 Μ.
Διάλυμα Δ_2: CH_3COONa 1 Μ.
100 mL του διαλύματος Δ_1 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ_3) όγκου 1 L με pH = 8,5. Επίσης, 100 mL του διαλύματος Δ_2 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ_4) όγκου 1 L με pH = 9. Ποσότητες από τα διαλύματα Δ_2 και Δ_3 όγκων V (L) και V΄ (L), αντίστοιχα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα (Δ_5) με pH = 9. Ποια η τιμή του λόγου (V΄/V);
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

14.53. Διάλυμα (Δ_1) ασθενούς οξέος ΗΑ έχει συγκέντρωση 0,2 Μ, όγκο V και pH = α. Το διάλυμα Δ_1 αναμιγνύεται με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,1 Μ και όγκου V. Προκύπτει έτσι διάλυμα (Δ_2) όγκου 2V με pH = α + 2,5. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος ΗΑ. Να θεωρήστε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

14.54. Υδατικό διάλυμα έχει pH = 3 και περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση 1 Μ και το ασθενές οξύ ΗΒ σε συγκέντρωση 1 Μ. Στο διάλυμα προσθέτουμε την απαιτούμενη ποσότητα KOH(s) για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει νέο διάλυμα στο οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 3\cdot10^{-11}$ Μ. Να υπολογιστούν οι τιμές των σταθερών ιοντισμού των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ. Μπορούμε να ξέρουμε ποια τιμή αντιστοιχεί στο ΗΑ και ποια στο ΗΒ; Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$, θ=25ºC.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος; Να αναλύσετε το φαινόμενο αναφέροντας χαρακτηριστικά παραδείγματα. **10 μονάδες**

.....

.....

.....

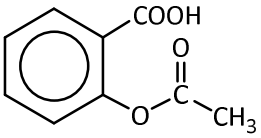
.....

.....

.....

.....

2. Η ασπιρίνη είναι ασθενές οργανικό οξύ το οποίο, όταν βρεθεί στο υδατικό περιβάλλον του γαστρεντερικού σωλήνα, ιοντίζεται. Ο συντακτικός της τύπος είναι ο εξής:



α) Να γραφεί η χημική αντίδραση ιοντισμού της ασπιρίνης.
β) Η ασπιρίνη απορροφάται ευκολότερα στη μη ιοντική της μορφή. Να εξηγήσετε πού θα απορροφηθεί περισσότερο: στο στομάχι, όπου το pH = 1,5 ή στο λεπτό έντερο, όπου το pH = 8; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019] **10 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Διαθέτουμε αραιό διάλυμα NH_3. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ένα από τα ακόλουθα σώματα ή διαλύματα I - V:
I. Ποσότητα στερεού NaOH(s) ($\Delta V = 0$)
II. Ποσότητα στερεού NH_4Cl(s) ($\Delta V = 0$)
III. Ποσότητα στερεού NaCl(s) ($\Delta V = 0$)
IV. Ποσότητα διαλύματος KNO_3
V. Επιπλέον ποσότητα αέριας NH_3(g) ($\Delta V = 0$)
Να σημειώσετε πως θα μεταβληθούν (↑, ↓ ή −) με κάθε μία από τις προσθήκες αυτές, ο βαθμός ιοντισμού της NH_3, η σταθερά ιοντισμού της K_b, το pH του διαλύματος και η $[NH_4^+]$. θ=σταθ.

	α	$K_b(NH_3)$	pH	$[NH_4^+]$
I.				
II.				
III.				
IV.				
V.				

40 μονάδες

4. Διάλυμα (Υ1) του ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c και όγκου V αναμιγνύεται με διάλυμα (Υ2) HCl ίσου όγκου και ίσης συγκέντρωσης με το προηγούμενο. Προκύπτει έτσι διάλυμα (Υ) όγκου 2V. Αν α_1 ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ1 και α_2 ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ, να αποδειχθεί η σχέση: $\alpha_2 = 2\alpha_1^2$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία. **10 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

5. Ποσότητα CH_3COOH μάζας 3 g διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα Δ_1 όγκου 500 mL.
α) Να υπολογίστε: i. το pH και ii. το βαθμό ιοντισμού α_1 του CH_3COOH στο διάλυμα Δ_1.
β) Σε όλη την ποσότητα του Δ_1 διαλύονται πλήρως 1120 mL αερίου HCl (μετρημένα σε STP), οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_2 όγκου επίσης 500 mL.
i. Να υπολογίσετε το pH του Δ_2, καθώς το νέο βαθμό ιοντισμού α_2 του CH_3COOH.
ii. Να συγκρίνετε τους βαθμούς ιοντισμού α_1 και α_2 και αιτιολογήστε το αποτέλεσμα της σύγκρισης.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $M_r(CH_3COOH) = 60$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta=25^oC$. **10 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

6. Να υπολογιστεί το pH των 4 διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την ανάμιξη 200 mL διαλύματος NH_3 0,2 M με καθένα από τα παρακάτω διαλύματα, ώστε τελικά να προκύψουν σε όλες τις περιπτώσεις διαλύματα όγκου 400 mL.
α) Διάλυμα HCl, 0,2 M όγκου 200 mL.
β) Διάλυμα NaOH 0,2 M, όγκου 200 mL.
γ) Διάλυμα NH_4Cl 0,2 M, όγκου 200 mL.
δ) Διάλυμα RNH_2 0,2 M όγκου 200 mL.
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$, για την αμίνη RNH_2, $K_b = 9 \cdot 10^{-5}$.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. **20 μονάδες**

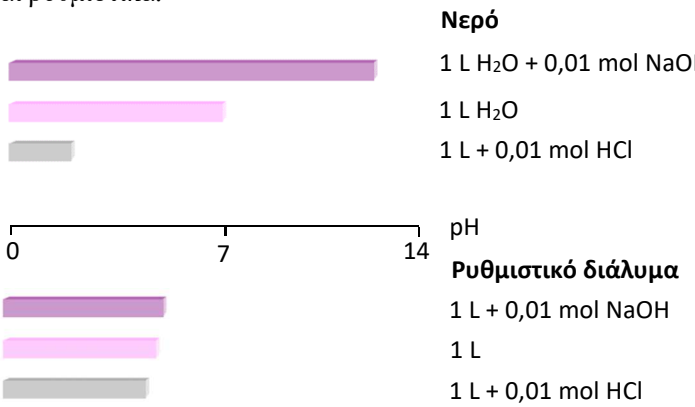
15
ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Αν σε καθαρό νερό όγκου 1 L (pH = 7) προσθέσουμε 0,01 mol HCl, χωρίς αισθητή μεταβολή όγκου, η $[H_3O^+]$ θα γίνει 10^{-2} M και επομένως pH = 2. Επίσης, αν σε καθαρό νερό προσθέσουμε 0,01 mol NaOH, θα ισχύει: $[OH^-] = 10^{-2}$ M και επομένως pOH = 2 και άρα pH = 12 (θ=25ºC). Παρατηρούμε δηλαδή ότι προσθέτοντας μικρές ποσότητες ενός οξέος ή μιας βάσης σε καθαρό νερό το pH μεταβάλλεται κατά πολύ.

Αν όμως σε ένα υδατικό διάλυμα όγκου 1 L που περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M (pH = 5) προσθέσουμε τις ίδιες με τις παραπάνω ποσότητες HCl ή NaOH θα παρατηρήσουμε ότι η μεταβολή του pH είναι πολύ μικρή. Τέτοια διαλύματα λέγονται ρυθμιστικά.



Ως ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν και τα πυκνά διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα όμως αυτά δε χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστικά, καθώς έχουν το μειονέκτημα ότι με αυτά δεν μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη ποικιλία τιμών pH (μόνο κοντά στο 0 και κοντά στο 14).

Δηλαδή:

Ρυθμιστικά λέγονται τα διαλύματα που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικά αμετάβλητο, παρά την προσθήκη μικρής αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης.

2. Από τι αποτελούνται τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Εφόσον «εξουδετερώνει» και τα οξέα και τις βάσεις, ένα ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να περιέχει δύο συστατικά, ένα που να «εξουδετερώνει» τα οξέα και ένα τις βάσεις. Βέβαια, τα συστατικά αυτά δεν πρέπει να εξουδετερώνουν το ένα το άλλο, π.χ. δεν μπορεί να είναι ένα ισχυρό οξύ και μία ισχυρή βάση.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα περιέχουν ένα ασθενές οξύ μαζί με τη συζυγή του βάση, δηλαδή:

- Ένα ασθενές οξύ (π.χ. CH_3COOH) μαζί με το άλας του οξέος αυτού με ισχυρή βάση (π.χ. CH_3COONa) ή
- Μία ασθενή βάση (π.χ. NH_3) μαζί με το άλας της με ισχυρό οξύ (π.χ. NH_4Cl).

Το οξύ δε θα πρέπει να είναι υπερβολικά ασθενές, π.χ. ένα διάλυμα που περιέχει HA ($K_a = 10^{-12}$) και το άλας του NaA δε λειτουργεί καλά ως ρυθμιστικό.

Άλλα παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων:

CH_3NH_2 - $CH_3NH_3^+$ (CH_3NH_2 - CH_3NH_3Cl)

H_2CO_3 - HCO_3^- (H_2CO_3 - $NaHCO_3$)

$H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-} (NaH_2PO_4 – Na_2HPO_4)

Lawrence Joseph Henderson (1878-1942). Σπουδαίος Αμερικανός βιοχημικός των αρχών του 20ού αιώνα. Καθηγητής βιολογικής χημείας στο Harvard Medical School.
Karl Albert Hasselbalch (1874-1962). Δανός γιατρός και χημικός. Ασχολήθηκε με μετρήσεις του pH στο αίμα.

3. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος - Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Όπως είναι φανερό από τα συστατικά των ρυθμιστικών διαλυμάτων, αυτά λειτουργούν με βάση την επίδραση κοινού ιόντος, που είδαμε στην προηγούμενη ενότητα.

α) Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος HA/A⁻

Έστω ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από το ασθενές οξύ HA (συγκέντρωσης c_o) και το άλας του NaA (αρχικής συγκέντρωσης $c_{\alpha\lambda}$ ή c_β). Στο διάλυμα αυτό εφαρμόζουμε την Ε.Κ.Ι.:

mol/L	NaA	→	Na^+	+	A^-		
	c_β		c_β		c_β		
mol/L	HA	+	H_2O	⇌	A^-	+	H_3O^+
Ισορροπία	$c_o - x$				$c_\beta + x$		x

$[HA] = c_o - x \approx c_o$, $[A^-] = c_\beta + x \approx c_\beta$

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_\beta \cdot [H_3O^+]}{c_o}, \quad [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

Από την παραπάνω σχέση με λογαρίθμηση προκύπτει:

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log\frac{c_o}{c_\beta}, \quad -\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log\frac{c_o}{c_\beta}, \quad pH = pK_a - \log\frac{c_o}{c_\beta}$$

Τελικά: $pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}$ (εξίσωση Henderson - Hasselbalch)

Στην παραπάνω σχέση η c_β ταυτίζεται με τη συγκέντρωση της συζυγούς βάσης A^-, δηλαδή με τη συγκέντρωση του άλατος.

β) Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος B/BH⁺

Θεωρούμε το ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από την ασθενή βάση B (c_β) και το άλας της BH^+Cl^- ($c_{\alpha\lambda} = c_o$). Εφαρμόζουμε την Ε.Κ.Ι.:

mol/L	$BHCl$	$\rightarrow$	BH^+	+	Cl^-		
	c_o		c_o		c_o		
mol/L	B	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	BH^+	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_\beta - x$			$c_o + x$		x	

$[B] = c_\beta - x \approx c_\beta$, $[BH^+] = c_o + x \approx c_o$

Η ερώτηση της ημέρας: Είναι δυνατόν να έχουμε Ε.Κ.Ι. χωρίς να έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα;

$$K_b = \frac{[OH^-]\cdot[BH^+]}{[B]} = \frac{c_o \cdot [OH^-]}{c_\beta}, \quad [OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o}$$

$$\log[OH^-] = \log K_b + \log\frac{c_\beta}{c_o}, \quad -\log[OH^-] = -\log K_b - \log\frac{c_\beta}{c_o}$$

$$pOH = pK_b - \log\frac{c_\beta}{c_o}, \quad 14 - pH = 14 - pK_a - \log\frac{c_\beta}{c_o}$$

Τελικά, αποδεικνύουμε την ίδια σχέση που προέκυψε και για το σύστημα ΗΑ - A^-:

Τελικά, το ρυθμιστικό διάλυμα είτε περιέχει το σύστημα ΗΑ - A^-, είτε το σύστημα Β - BH^+, το ίδιο είναι!

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}$$ (εξίσωση Henderson - Hasselbalch)

Στην παραπάνω σχέση η c_o ταυτίζεται με τη συγκέντρωση του άλατος.

Η εξίσωση Henderson - Hasselbalch ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Π.χ. για ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το ζεύγος ΗΑ/A^- θα πρέπει:
α) Η συγκέντρωση του οξέος στην ισορροπία να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $[HA] = c_o - x \approx c_o$.
β) Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην ισορροπία να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή: $[A^-] = c_\beta + x \approx c_\beta$.

Μέσω της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch μπορούμε να υπολογίσουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος με πολύ μεγάλη ακρίβεια, όταν ισχύουν οι εξής περιορισμοί:

$0{,}1\ M < c_o, c_\beta < 10^{-3}\ M$
$-1 < \log([A^-]/[HA]) < 1$
$5 < pK_a(HA) < 9$

Εκτός αυτών των ορίων η ακρίβεια μειώνεται σταδιακά με αυξανόμενο ρυθμό. Στην εξίσωση αυτή εμπεριέχεται η επίδραση του αυτοϊοντισμού του νερού και η προσέγγιση που κάνουμε για την εξαγωγή της είναι ότι θεωρούμε αμελητέα τη μετατροπή της μιας ουσίας του συζυγούς ζεύγους του ρυθμιστικού στην άλλη.

Παρατηρήσεις στην εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

- Αν $c_\beta = c_o$ θα ισχύει: $pH = pK_a$.
- Το pH εξαρτάται από την τιμή του λόγου c_β/c_o και όχι από τις δύο συγκεντρώσεις ξεχωριστά. Το συμπέρασμα αυτό δεν ισχύει για πολύ αραιά διαλύματα, οπότε δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις και το pH τείνει προς το 7.
- Για την ισχύ της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch θεωρούμε ότι τόσο ο ιοντισμός του ΗΑ όσο και η υδρόλυση των ανιόντων A^- γίνονται σε μικρό ποσοστό και, επομένως, οι [ΗΑ] και $[A^-]$ είναι ίδιες με τις αρχικές συγκεντρώσεις c_o και $c_{\alpha\lambda}$, αντίστοιχα.

4. Πώς παρασκευάζονται τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να προκύπτουν με τους εξής τρόπους:

1. Με απλή διάλυση των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος σε νερό ή με ανάμιξη 2 διαλυμάτων καθένα από τα οποία περιέχει το ένα από τα συστατικά (π.χ. ένα διάλυμα NH_3 αναμιγνύεται με διάλυμα NH_4Cl).

2. α) Με **μερική** εξουδετέρωση ενός ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Έστω π.χ. διάλυμα στο οποίο περιέχονται αρχικά, n_1 mol CH_3COOH και n_2 mol NaOH ($n_1 > n_2$):

mol	CH_3COOH +	NaOH →	CH_3COONa + H_2O
Αρχικά	n_1	n_2	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το CH_3COONa, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του NaOH και το παραγόμενο CH_3COONa (επίδραση κοινού ιόντος, αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα !).

Για να έχουμε μερική εξουδετέρωση θα πρέπει, προφανώς, να ισχύει $n_1 > n_2$, έτσι ώστε το NaOH να αντιδρά πλήρως και να μην εμφανίζεται στα τελικά σώματα, όπου θα υπάρχει η περίσσεια του CH_3COOH και το παραγόμενο CH_3COONa, δηλαδή τα δύο συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις, διαιρώντας με τον τελικό όγκο και εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

β) Με **μερική** εξουδετέρωση μιας ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ, π.χ. με μερική εξουδετέρωση NH_3 από HCl:

mol	NH_3 +	HCl →	NH_4Cl
Αρχικά	n_1	n_2	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το NH_4Cl, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του HCl και το παραγόμενο NH_4Cl (Ε.Κ.Ι., αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα !).

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις διαιρώντας με τον τελικό όγκο και εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o}$$

3. α) Με **μερική αντίδραση** άλατος ασθενούς οξέος (π.χ. CH_3COONa) με ισχυρό οξύ (π.χ. HCl). Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει το άλας να είναι σε περίσσεια:

mol	CH_3COONa +	HCl →	CH_3COOH + NaCl
Αρχικά	n_1	n_2	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το CH_3COOH, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του HCl και το παραγόμενο CH_3COOH (επίδραση κοινού ιόντος, αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα!).

β) Με **μερική αντίδραση** άλατος ασθενούς βάσης (π.χ. NH_4Cl) με ισχυρή βάση (π.χ. NaOH). Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει το άλας να είναι σε περίσσεια:

mol	NH_4Cl +	NaOH →	NH_3 + H_2O + NaCl
Αρχικά	n_1	n_2	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2

5. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων που περιέχουν HA/A⁻

Τα ιόντα CH_3COO^- προέρχονται κυρίως από τη διάσταση του άλατος CH_3COONa και όχι από τον ιοντισμό του CH_3COOH, που είναι αμελητέος και γίνεται ακόμη μικρότερος λόγω Ε.Κ.Ι.

Σε ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH - CH_3COONa υπάρχει η ισορροπία:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Αν στο διάλυμα αυτό προσθέσουμε μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος (π.χ. HCl), γίνεται η αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση:

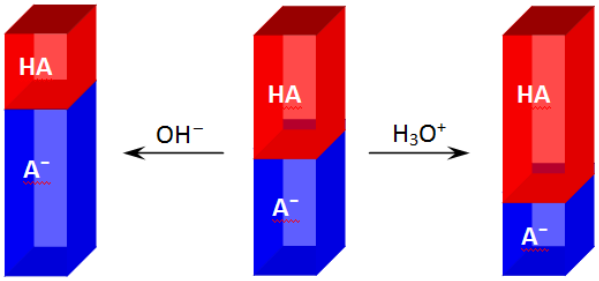
$$CH_3COO^-Na^+ + HCl \rightarrow CH_3COOH + Na^+Cl^-$$

Αν η ποσότητα του HCl είναι σχετικά μικρή, δεσμεύεται από ισομοριακή ποσότητα CH_3COONa που υπάρχει στο ρυθμιστικό σύστημα, παράγοντας επιπλέον ποσότητα CH_3COOH. Έτσι, η $[H_3O^+]$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό.

Ας φανταστούμε τώρα, ότι προσθέτουμε μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH) στο αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή «επεμβαίνει» το CH_3COOH:

$$CH_3COOH + Na^+OH^- \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

Με την αντίδραση αυτή δεσμεύονται τα ιόντα OH^- της ισχυρής βάσης, και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό.



6. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων, που περιέχουν B/BH⁺

Τα ιόντα NH_4^+ προέρχονται (κυρίως) από τη διάσταση του άλατος NH_4Cl και όχι από τον ιοντισμό της NH_3, που είναι αμελητέος και γίνεται ακόμη μικρότερος από την Ε.Κ.Ι..

Έστω, π.χ. το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει με τη διάλυση NH_3 και NH_4Cl στο νερό. Στο σύστημα αυτό έχει αποκατασταθεί η ισορροπία ασθενούς βάσης - συζυγούς οξέος:

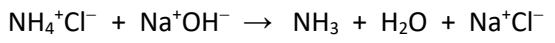
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Με την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl έχουμε την αντίδραση:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4^+Cl^-$$

Έτσι, το ισχυρό οξύ δεσμεύεται από μικρή ποσότητα της ασθενούς βάσης του ρυθμιστικού συστήματος, με αποτέλεσμα η μεταβολή στη $[H_3O^+]$ να είναι ασήμαντη και το pH να παραμένει πρακτικά σταθερό.

Στην περίπτωση της προσθήκης ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH, «επεμβαίνει» το NH_4Cl του ρυθμιστικού συστήματος:



$$NH_4^+Cl^- + Na^+OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O + Na^+Cl^-$$

Με την αντίδραση αυτή δεσμεύονται τα ιόντα OH^- της ισχυρής βάσης, οπότε η $[H_3O^+]$ δεν μεταβάλλεται παρά ανεπαίσθητα και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό.

7. Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος

Σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα το pH εξαρτάται από το λόγο c_β/c_o και όχι από τις ακριβείς τιμές τους (εξίσωση Henderson - Hasselbalch). Έτσι, αραιώνοντας το ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH 1 M - CH_3COONa 1 M (Δ_1) σε δεκαπλάσιο όγκο θα προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα (Δ_2) CH_3COOH 0,1 M - CH_3COONa 0,1 M που θα έχει την ίδια τιμή pH με το Δ_1. Τα δύο αυτά διαλύματα, όμως, δεν έχουν την ίδια ρυθμιστική ικανότητα, καθώς η ίδια ποσότητα ενός οξέος ή βάσης όταν προστεθεί σε ίσους όγκους των Δ_1 και Δ_2 επιφέρει μεγαλύτερη μεταβολή pH στο δεύτερο (στο πιο αραιό) από τα δύο ρυθμιστικά διαλύματα.

Ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος είναι η αντίστασή του στη μεταβολή του pH με την προσθήκη ποσοτήτων οξέων, βάσεων ή νερού. Η ρυθμιστική ικανότητα εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις c_o και c_β, καθώς όσο αυτές είναι μεγαλύτερες τόσο αυξάνει η ρυθμιστική ικανότητα.

Ως ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος μπορεί να οριστεί ως ο αριθμός mol ενός ισχυρού οξέος ή μιας ισχυρής βάσης που όταν προστεθούν σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος θα επιφέρουν αλλαγή στην τιμή του pH κατά 1.

Γενικά, αν αραιώσουμε ένα ρυθμιστικό διάλυμα π.χ. σε 10πλάσιο όγκο το pH δε θα μεταβληθεί, καθώς οι συγκεντρώσεις c_β και c_o θα υποδεκαπλασιαστούν, αλλά ο λόγος c_β/c_o θα μείνει ο ίδιος. Σε πολύ μεγάλες αραιώσεις οι προσεγγίσεις ($c_o - x \approx c_o$ και $c_\beta + x \approx c_\beta$) παύουν πια να ισχύουν, το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα και το pH του τείνει σταδιακά στην τιμή 7.

Μην περιμένουμε ένα μπουκάλι ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 να κάνει όλο το Αιγαίο να έχει pH = 9 !

Με την αραίωση του ρυθμιστικού διαλύματος CH_3COOH - CH_3COONa, ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH αυξάνεται. Πράγματι, η συγκέντρωση του οξέος που ιοντίζεται παραμένει η ίδια (και ίση με τη $[H_3O^+]$), αλλά μειώνεται η αρχική συγκέντρωση του οξέος, c_o.

8. Χρήσεις ρυθμιστικών διαλυμάτων

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην ιατρική, στην αναλυτική χημεία, στη βιολογία, στη φαρμακευτική, στις αγροκαλλιέργειες κτλ.

Στην αναλυτική χημεία και στη βιοχημεία: Βαθμονόμηση pHμέτρων, ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών σε διάφορα δείγματα (ποσοτική ανάλυση) κτλ. Τα βιολογικά υγρά τόσο των ζώων όσο και των φυτών είναι συχνά ρυθμιστικά διαλύματα που ρυθμίζουν το pH σε συγκεκριμένο εύρος τιμών, η τυχόν απόκλιση από τις οποίες έχει δραματικά αποτελέσματα.

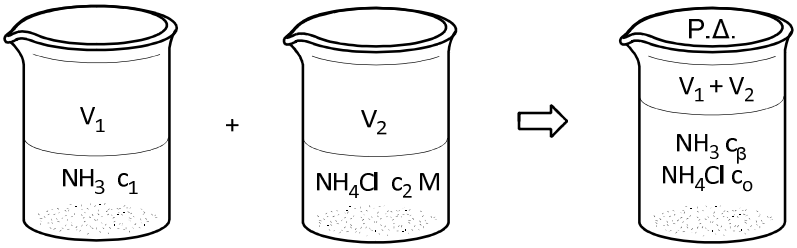
Στη βιομηχανία: Πολλές χημικές και βιομηχανικές διεξάγονται με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων καθώς απαιτούν τιμές pH σε ορισμένα όρια (βιολογικοί καθαρισμοί, παραγωγή χρωμάτων κτλ.).

Στη φαρμακευτική: Πολλές ενδοφλέβιες ενέσεις περιέχουν ρυθμιστικά διαλύματα.

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

1. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με απλή ανάμιξη των δύο συστατικών.

Έστω ότι αναμιγνύουμε διάλυμα NH_3 c_1 (M) με διάλυμα NH_4Cl c_2 (M).



Υπολογίζουμε, αρχικά, τις συγκεντρώσεις c_o και c_β των δύο συστατικών:

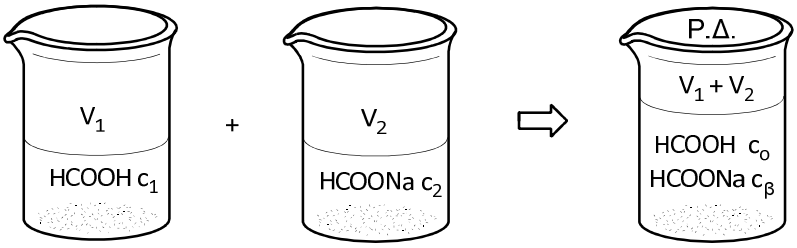
Για τη NH_3: $c_1 \cdot V_1 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$

Για το NH_4Cl: $c_2 \cdot V_2 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o}$$

Ανάλογα, κατά την ανάμιξη διαλύματος HCOOH με διάλυμα HCOONa, έχουμε τα εξής:



Για το HCOOH: $c_1 \cdot V_1 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$

Για το HCOONa: $c_2 \cdot V_2 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$

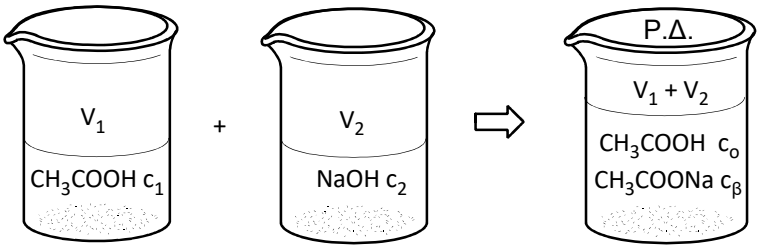
Στην συνέχεια εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

Σημείωση: Αν το δεύτερο συστατικό προστίθεται χωρίς μεταβολή όγκου, τότε απλά υπολογίζουμε τη συγκέντρωσή του.

2. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα CH_3COOH c_1 M, όγκου V_1 με διάλυμα NaOH c_2 M, όγκου V_2.



$n_1(CH_3COOH) = c_1 \cdot V_1$

$n_2(NaOH) = c_2 \cdot V_2$ ($n_2 < n_1$)

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	$\rightarrow$ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	n_1	n_2		
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

Οι τελικές συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος υπολογίζονται ως εξής:

$$c_o = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$c_\beta = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

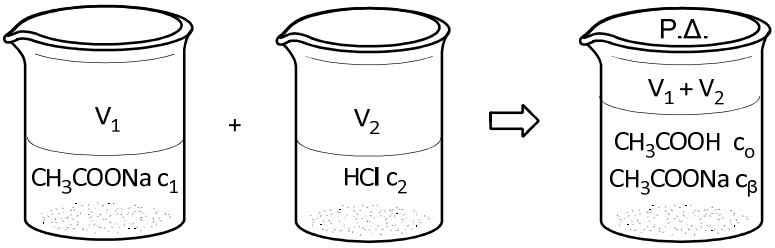
Όταν το ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευαστεί, εφαρμόζουμε την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων ή την Ε.Κ.Ι.

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε τη γνωστή σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

3. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με ανάμιξη περίσσειας άλατος NaA και ισχυρού οξέος (ή άλατος BHCl και ισχυρής βάσης).

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα CH_3COONa c_1 M, όγκου V_1 με διάλυμα HCl c_2 M, όγκου V_2.



$n_1(CH_3COONa) = c_1 \cdot V_1$, $n_2(HCl) = c_2 \cdot V_2$ ($n_2 < n_1$)

mol	CH_3COONa	+ HCl	$\rightarrow$ CH_3COOH	+ $NaCl$
Αρχικά	n_1	n_2		
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

$$c_o = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}, \quad c_\beta = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Στο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

Στην περίπτωση που το ρυθμιστικό διάλυμα σχηματίζεται με την ανάμιξη περίσσειας ενός άλατος μίας ασθενούς βάσης (π.χ. NH_4Cl) και μίας ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH), η αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξής εξίσωση:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Και στην περίπτωση αυτή υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες και μετά τις συγκεντρώσεις των δύο συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος και στη συνέχεια υπολογίζουμε το pH του.

4. Τρόπος υπολογισμού του pH ρυθμιστικών διαλυμάτων μετά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ισχυρών οξέων ή βάσεων

Η στρατηγική της λύσης του προβλήματος υπολογισμού του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος, μετά την προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων συνοψίζεται ως εξής:

α) Περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος του τύπου HA/Na^+A^-

Προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. HCl:
- Αντίδραση: $NaA + HCl \rightarrow HA + NaCl$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

Προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH:
- Αντίδραση: $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

β) Περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος του τύπου B/BH^+Cl^-

Προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. HCl:
- Αντίδραση: $B + HCl \rightarrow BHCl$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

Προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH:
- Αντίδραση: $BHCl + NaOH \rightarrow B + NaCl + H_2O$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Διάλυμα ($Δ_1$) όγκου 1 L περιέχει 0,1 mol NH_3 **και** 0,1 mol NH_4Cl**. Στο διάλυμα διαβιβάζονται** 0,01 mol **αέριου** HCl**, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_2$. Αν** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ **να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογηθούν οι απαντήσεις.** θ=25°C.

(1) **Το διάλυμα $Δ_1$ χαρακτηρίζεται ως ρυθμιστικό**
(2) **Το διάλυμα $Δ_1$ είναι βασικό και έχει** pH = 9
(3) **Το διάλυμα $Δ_2$ χαρακτηρίζεται ως ρυθμιστικό**
(4) **Αν στο διάλυμα $Δ_1$ προσθέσουμε** 0,1 mol NaOH(s) **το ρυθμιστικό διάλυμα θα καταστραφεί και για το διάλυμα που θα προκύψει ισχύει:** pH > 11**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(1): Σωστή. Το ρυθμιστικό διάλυμα $Δ_1$ περιλαμβάνει το σύστημα NH_3 - NH_4^+ (συζυγής βάση - συζυγές οξύ).

(2): Σωστή. Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος $Δ_1$ υπολογίζεται από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log (c_β/c_o) = 9 + \log 1 = 9$$

(3): Σωστή. Με την προσθήκη του HCl έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_3	+ HCl →	NH_4Cl
Αρχικά	0,1	0,01	0,1
Μεταβολές	− 0,01	−0,01	0,01
Τελικά	0,09	–	0,11

$$pH = pK_a + \log\frac{c_β}{c_o} = 9 + \log\frac{0,09}{0,11} = 8,91$$

Μην δίνεται σημασία στις πράξεις!

Παρατηρούμε, δηλαδή, μικρή μείωση του pH.

(4): Σωστή. Με την προσθήκη του NaOH έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+ NaOH →	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,1	0,1	0,1		
Μεταβολές	−0,1	− 0,1	0,1		
Τελικά	–	–	0,2		

Το τελικό διάλυμα στην περίπτωση αυτή περιέχει μόνο την NH_3 0,2 M και όχι το άλας NH_4Cl και επομένως δεν είναι ρυθμιστικό. Με βάση τη σταθερά K_b και τον ιοντισμό της NH_3 βρίσκουμε ότι:

$$[OH^-] = \sqrt{2}\cdot 10^{-3}\ M,\ pOH < 3,\ \ pH > 11$$

Ένα ... περίεργο ρυθμιστικό διάλυμα !

2. Ο βόρακας ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) είναι ένα ορυκτό που χρησιμοποιείται στο πλύσιμο των ρούχων και σε προϊόντα καθαρισμού, ώστε να ελέγχεται το pH. Όταν διαλύεται στο νερό ο βόρακας διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^- + 5H_2O$$

Ποιο το pH του ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει, αν προστεθούν 0,05 mol βόρακα σε 1 L νερού;
Το βορικό οξύ (H_3BO_3) λειτουργεί ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ με $pK_a = 9,14$ στους 25ºC. Να θεωρήσετε ότι ο όγκος του νερού δεν μεταβάλλεται ούτε από την προσθήκη του βόρακα, ούτε από την αντίδραση της διάσπασής του.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Υπολογίζουμε την αρχική συγκέντρωση του βόρακα:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,05\,mol}{1\,L} = 0,05\,M$$

$$Na_2B_4O_7.10\,H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^- + 5H_2O$$

0,05 M 0,1 M 0,1 M

Τα δύο προϊόντα H_3BO_3 και $H_2BO_3^-$ αποτελούν ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης και επομένως συνιστούν ρυθμιστικό διάλυμα:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9,14 + \log\frac{0,1}{0,1} = 9,14$$

3. Το φωσφορικό οξύ είναι ένα ασθενές τριπρωτικό οξύ του οποίου οι διαδοχικές σταθερές ιοντισμού έχουν τιμές, $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ και $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$. Ποια από τα παρακάτω συστήματα συζυγούς οξέος - βάσης είναι το καταλληλότερο για το σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος με pH ≈ 7,4;
Α) H_3PO_4, $H_2PO_4^-$
Β) H_3PO_4, HPO_4^{2-}
Γ) $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}
Δ) H_3PO_4, PO_4^{3-}
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Από τα παραπάνω συστήματα ρυθμιστικό διάλυμα σχηματίζουν τα συστήματα H_3PO_4 - $H_2PO_4^-$ και $H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-} που αποτελούνται από ένα οξύ και τη συζυγή του βάση (τα άλλα δύο συστήματα δεν αποτελούν ζεύγη συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης). Στο πρώτο από τα παραπάνω ρυθμιστικά διαλύματα, το συζυγές οξύ, H_3PO_4, έχει $K_a = 7,1 \cdot 10^{-3}$ και επομένως $pK_a < 7$. Στο δεύτερο ρυθμιστικό διάλυμα, το συζυγές οξύ, $H_2PO_4^-$, έχει $K_a = 6,3 \cdot 10^{-8} < 10^{-7}$, και επομένως $pK_a > 7$. Καθώς το ρυθμιστικό διάλυμα έχει pH στη «γειτονιά» του pK_a, το σύστημα $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} θα είναι το καταλληλότερο για να δώσει pH ≈ 7,4.

4. Ρυθμιστικό διάλυμα προκύπτει με ανάμιξη 100 mL **διαλύματος** HCOOH 0,3 M **και** 100 mL **διαλύματος** NaOH 0,2 M**. Δεύτερο ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με ανάμιξη** 100 mL NH_3 0,3 M **και** 100 mL HCl 0,2 M**. Να υπολογιστεί το** pH **των δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων. Δίνονται:** $K_a(HCOOH) = 2\cdot10^{-4}$**,** $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$**,** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ

1ο ρυθμιστικό διάλυμα:

n(HCOOH) = 0,1·0,3 = 0,03 mol, n(NaOH) = 0,1·0,2 = 0,02 mol

Mol	HCOOH	+ NaOH	→ HCOONa	+ H_2O
Αρχικά	0,03	0,02	–	
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02	
Τελικά	0,01	–	0,02	

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις:

Για το HCOOH:

$$c_o = \frac{0,01}{0,2} = 0,05\,M$$

Για το HCOONa:

$$c_\beta = \frac{0,02}{0,2} = 0,1\,M$$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε γνωστή σχέση των ρυθμιστικών διαλυμάτων:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} = 2\cdot10^{-4}\cdot\frac{0,05}{0,1} = 10^{-4}\,M,$$

pH = −log10^{-4} = 4

2ο ρυθμιστικό διάλυμα:

n(NH_3) = 0,1·0,3 = 0,03 mol , n(HCl) = 0,1·0,2 = 0,02 mol

Mol	NH_3	+ HCl	→ NH_4Cl
Αρχικά	0,03	0,02	–
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02
Τελικά	0,01	–	0,02

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις:

Για την NH_3:

$$c_\beta = \frac{0,01}{0,2} = 0,05M$$

Για το NH_4Cl:

$$c_o = \frac{0,02}{0,2} = 0,1M$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o} = 2\cdot10^{-5}\cdot\frac{0,05}{0,1} = 10^{-5}M$$

pOH = −log10^{-5} = 5, pH = 14 – 5 = 9

5. Διαθέτουμε 1 L διαλύματος NH3 0,1 M. Πόσα mL διαλύματος HCl 1 M **πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα αυτό, ώστε να προκύψει διάλυμα με** pH = 9**;**
Για τη NH_3**:** $K_b = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. **Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε αντίδραση (εξουδετέρωση). Έστω V ο όγκος του διαλύματος το HCl (σε L).

$$n(NH_3) = 0{,}1\cdot 1 = 0{,}1 \text{ mol}\ ,\ n(HCl) = 1\cdot V = V \text{ mol}$$

Με τέτοιου είδους διερευνήσεις της σύστασης ενός διαλύματος με βάση το pH του θα ασχοληθούμε στην τελευταία ενότητα του κεφαλαίου.

Για να προκύψει διάλυμα με pH = 9 θα πρέπει να έχουμε περίσσεια NH_3 και να γιατί:

- Αν $n(NH_3) = n(HCl)$, θα έχουμε μόνο NH_4Cl, που λόγω υδρόλυσης των NH_4^+ θα δώσει pH < 7.
- Αν $n(NH_3) < n(HCl)$, θα έχουμε περίσσεια HCl και NH_4Cl, οπότε πάλι pH < 7.
- Αν $n(NH_3) > n(HCl)$, θα έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	0,1		V		–
Μεταβολές	− V		− V		V
Τελικά	0,1 − V		–		V

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει περιέχει:

- NH_3, με συγκέντρωση $c_\beta = (0{,}1 - V) / (1 + V)$ (1)
- NH_4Cl, με συγκέντρωση $c_{\alpha\lambda} = c_o = V / (1 + V)$ (2)

Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch, έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = -\log 10^{-9} + \log\frac{\frac{0{,}1-V}{1+V}}{\frac{V}{1+V}}$$

$$9 = 9 + \log\frac{0{,}1-V}{V}\ ,\ \frac{0{,}1-V}{V} = 1\ ,\ V = 0{,}05\ L = 50\,mL$$

6. Να υπολογιστεί το pH **του διαλύματος που προκύπτει με την προσθήκη** 300 mL NH_4Cl 0,3 M **σε** 150 mL NaOH 0,3 M**. Για την** NH_3**:** $K_b = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. **Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε αντίδραση (διπλής αντικατάστασης) που οδηγεί σε ρυθμιστικό διάλυμα, καθώς η ασθενής βάση είναι σε περίσσεια.

$$n(NH_4Cl) = 0{,}3\cdot 0{,}3 = 0{,}09 \text{ mol}\ ,\ n(NaOH) = 0{,}3\cdot 0{,}15 = 0{,}045 \text{ mol}$$

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,09		0,045		–		
Μεταβολές	− 0,045		− 0,045		0,045		
Τελικά	0,045		–		0,045		

$$c_{\alpha\lambda} = c_o = \frac{0,045}{0,45} = 0,1\,M\,,\quad c_\beta = \frac{0,045}{0,45} = 0,1\,M$$

$$[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}\,M$$

pOH = 5, pH = 14 – 5 = 9

Σημείωση: Θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος και από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

$$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$$

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = -\log 10^{-9} + \log 1 = 9$$

Στη πράξη προτιμάμε τις εξισώσεις με τη $[H_3O^+]$ ή τη $[OH^-]$ γιατί οι πράξεις είναι συνήθως πιο απλές!

7. 4,6 g HCOOH **διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα Δ_1 όγκου** 100 mL**. Στο διάλυμα Δ_1 προστίθενται** 6,8 g HCOONa**, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα Δ_2.**

α) Να υπολογιστούν τα pH **των διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2.**

β) Πόσα mol στερεού NaOH **πρέπει να διαλυθούν σε όλη την ποσότητα του διαλύματος Δ_2 ώστε το** pH **του να μεταβληθεί κατά** 1**;**

K_a(HCOOH) = 10^{-4}**.** θ=25°C**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** M_r(HCOOH) = 46**,** M_r(HCOONa) = 68**.**

ΛΥΣΗ

α) Το διάλυμα Δ_1 περιέχει HCOOH σε συγκέντρωση:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{4,6}{46} = 0,1\ mol\,,\qquad c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\ mol}{0,1\ L} = 1\ M$$

mol/L	$HCOOH$ + H_2O	$\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ $HCOO^-$
Ισορροπία	1 – x		x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: 1 – x ≈ 1 M. Από την έκφραση της K_a προκύπτει (κατά τα γνωστά):

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-4} \cdot 1} = 10^{-2}\ M,\ pH = -\log 10^{-2} = 2$$

Με την προσθήκη του HCOONa προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα. Υπολογίζοντας την αρχική συγκέντρωση του HCOONa και εφαρμόζουμε την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{6,8}{68} = 0,1\ mol\,,\qquad c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\ mol}{0,1\ L} = 1\ M$$

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 4 + \log 1 = 4 + \log 1 = 4$$

β) Έστω ότι προσθέσαμε ω mol NaOH και το νέο pH είναι ίσο με 5. Λόγω της προσθήκης της βάσης το pH αυξήθηκε αλλά παρέμεινε όξινο. Αυτό σημαίνει ότι όλη η ποσότητα του NaOH που προσθέσαμε αντέδρασε και μάλιστα περίσσεψε ποσότητα HCOOH. Γιατί;

Αν ω = 0,1 mol, στο τελικό διάλυμα θα είχαμε μόνο HCOONa και το τελικό διάλυμα θα ήταν βασικό (γιατί;). Αν ω > 0,1 mol, στο τελικό διάλυμα θα είχαμε το παραγόμενο HCOONa και την περίσσεια του NaOH. Το τελικό διάλυμα θα ήταν επίσης βασικό.

mol	HCOOH +	NaOH →	HCOONa + H_2O
Αρχικά	0,1	ω	0,1
Μεταβολές	− ω	− ω	ω
Τελικά	0,1 − ω	−	0,1 + ω

$$\text{HCOONa: } c_\beta = \frac{0{,}1+\omega}{0{,}1}, \qquad \text{HCOOH: } c_o = \frac{0{,}1-\omega}{0{,}1}$$

Επομένως, με βάση την εξίσωση για το παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} = 10^{-4} \cdot \frac{0{,}1-\omega}{0{,}1+\omega}, \quad \omega = \frac{9}{110}\text{mol}$$

8. Διαθέτουμε αρχικά διάλυμα CH_3COOH 0,1 M **(διάλυμα Δ_1), καθώς και διάλυμα** NaOH 0,1 M **(διάλυμα Δ_2). Σε** 100 mL **διαλύματος Δ_1 προστίθεται ποσότητα** $CH_3COONa(s)$**, οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα Δ_3, του οποίου το pH διαφέρει από το** pH **του Δ_1 κατά δύο μονάδες. Σε άλλα** 100 mL **του Δ_1 ποσότητα του διαλύματος Δ_2, οπότε προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα (διάλυμα Δ_4) με το ίδιο** pH **με το διάλυμα Δ_3.**

α) Ποιο το pH **του διαλύματος Δ_1;**

β) Ποια η ποσότητα (σε mol) του CH_3COONa **που προστέθηκε στο Δ_1;**

γ) Ποιος όγκος διαλύματος Δ_2 χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του Δ_4;

Για το CH_3COOH**:** $K_a = 10^{-5}$**. Η μεταβολή του όγκου του διαλύματος με την προσθήκη του** $CH_3COONa(s)$ **να θεωρηθεί αμελητέα. Να θεωρηθούν σε όλες τις περιπτώσεις οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** θ=25°C.

ΛΥΣΗ

α) Για το διάλυμα Δ_1:

mol/L	CH_3COOH + H_2O ⇌	CH_3COO^- +	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 − x	x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: 0,1 − x ≈ 0,1 M. Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του CH_3COOH, έχουμε:

$$10^{-5} = \frac{x^2}{0{,}1}, \quad x = [H_3O^+] = 10^{-3}\text{ M}, \ pH = -\log 10^{-3} = 3$$

β) Με την προσθήκη του CH_3COONa στο διάλυμα, η $[H_3O^+]$ μειώνεται, λόγω της επίδρασης κοινού ιόντος και το pH του (ρυθμιστικού πια) διαλύματος θα γίνει 3 + 2 = 5. Έστω n τα mol του CH_3COONa που προστίθενται. Η συγκέντρωση του άλατος θα είναι:

$$c = \frac{n}{V} \qquad (1)$$

Από τη γνωστή εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, προκύπτει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{c},\quad c = 0,1\,M$$

Τέλος, από τη σχέση (1), προκύπτει: n = 0,1·0,1 = 0,01 mol

γ) Με την προσθήκη έστω V (L) διαλύματος Δ_2 στο Δ_1 έχουμε την αντίδραση εξουδετέρωσης:

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,01	0,1·V		
Μεταβολές	−0,1·V	−0,1·V	n_2	
Τελικά	0,01 – 0,1·V	–	n_2	

$$c_o = \frac{0,01 - 0,1\,V}{0,1 + V}\ (2),\ c_\beta = \frac{0,1\,V}{0,1 + V}\ (3)$$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ c_o = c_\beta\ (4)$$

Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (2) και (3) στην (4) προκύπτει: V = 0,05 L = 50 mL

9. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με τη διάλυση 0,3 mol NH_3 **και** 0,3 mol NH_4Cl **σε νερό, ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου** 1 L**.**
α) Ποιο το pH **ρυθμιστικού διαλύματος;**
β) Πως θα μεταβληθεί το pH **με την προσθήκη** 0,1 mol NaOH**;**
γ) Πως θα μεταβληθεί το pH **με την προσθήκη** 0,1 mol HCl **στο αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα;**
Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 **να θεωρηθεί ίση με** $K_b = 10^{-5}$**.** $K_w = 10^{-14}$**. Η μεταβολή του όγκου με την προσθήκη του** NaOH **και του** HCl **να θεωρηθεί αμελητέα.** log2 = 0,3**.**

ΛΥΣΗ
α) Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει NH_4Cl σε συγκέντρωση 0,3 M και NH_3 σε συγκέντρωση επίσης 0,3 M. Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch προκύπτει:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0,3}{0,3} = 9 + \log 1 = 9$$

β) Θα λύσουμε το πρόβλημα σε δύο βήματα, σύμφωνα με το διάγραμμα εργασίας:

Βήμα 1ο: Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί. Τα ιόντα OH^- από το NaOH εξουδετερώνονται από το NH_4^+ του ρυθμιστικού διαλύματος, σύμφωνα με την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+	$NaOH$	→	NH_3	+ H_2O	+ $NaCl$
Αρχικά	0,3		0,1		0,3		
Μεταβολές	− 0,1		− 0,1		0,1		
Τελικά	0,2		–		0,4		

Τα δύο συστατικά NH_3 και NH_4Cl του νέου ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκονται σε συγκεντρώσεις, αντίστοιχα, 0,4 M και 0,2 M (V = 1 L).

Βήμα 2ο: Υπολογισμός νέου pH. Προκύπτει πάλι το ζεύγος NH_3 - NH_4Cl του ρυθμιστικού διαλύματος. Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0,4}{0,2} = 9 + \log 2 = 9,3$$

γ) *Βήμα 1ο: Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί.* Τα ιόντα H_3O^+, που προέρχονται από τον πλήρη ιοντισμό του HCl καταναλώνονται πλήρως, αντιδρώντας με την ασθενή βάση (NH_3) του ρυθμιστικού συστήματος:

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	0,3		0,1		0,3
Μεταβολές	− 0,1		− 0,1		0,1
Τελικά	0,2		–		0,4

Βήμα 2ο: Υπολογισμός νέου pH. Το τελικό διάλυμα είναι πάλι ρυθμιστικό:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0,2}{0,4} = 9 - \log 2 = 8,7$$

Όταν σε ένα διάλυμα προσθέτουμε μία άλλη ουσία ή διάλυμα αναρωτιέμαι έχω αντίδραση ή υπολογίζω τις τελικές συγκεντρώσεις μετά την ανάμιξη…

10. [ΜΕ ΥΠΟΔΕΙΞΗ] Δίνονται τα παρακάτω διαλύματα: Διάλυμα $Δ_1$ υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 0,1 M **και διάλυμα $Δ_2$ αμμωνίας (NH_3) συγκέντρωσης** 0,4 M**. Να υπολογίσετε:**
α) Το pH **του διαλύματος $Δ_1$, β) Τη** $[OH^-]$ **στο διάλυμα $Δ_2$,**
γ) Το pH **του διαλύματος $Δ_3$ που προκύπτει με την ανάμιξη** 200 mL **του $Δ_1$ με** 100 mL **του $Δ_2$.**
Δίνονται: $K_w = 10^{-14}$ **και** K_b (NH_3) = 10^{-5}. **[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]**

ΛΥΣΗ
Τι λέτε; Θα τα καταφέρετε μόνοι σας με βάση την υπόδειξη που ακολουθεί;
α) Το HCl είναι ισχυρό οξύ. Μία εξίσωση ιοντισμού και … τέλος [pH = 1]
β) Η NH_3 είναι ασθενής βάση (δίνεται και το K_b). Εξίσωση ιοντισμού, συγκεντρώσεις μετά την ιοντισμό, έλεγχος ισχύος προσέγγισης, θεώρηση της K_b, υπολογισμός OH^-… [$2\cdot10^{-3}$ M]
γ) Εδώ τα πράγματα δε θα τελειώσουν τόσο εύκολα. Πρόκειται για αντίδραση εξουδετέρωσης, αλλά στην οποία η NH_3 είναι σε περίσσεια και έχουμε σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος. Υπολογίζουμε τα mol της NH_3 στα 200 mL του $Δ_1$ και τα mol του HCl στα 100 mL του $Δ_2$. Γράφουμε την εξίσωση της εξουδετέρωσης και υπολογίζουμε τις ποσότητες της NH_3 και του NH_4Cl που υπάρχουν τελικά στο $Δ_3$. Από τις συγκεντρώσεις των σωμάτων αυτών και την εξίσωση … [pH = 9].

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για… νέους λύτες

15.1. Ποιά από τις ουσίες ή μίγματα που ακολουθούν σχηματίζει ρυθμιστικό διάλυμα, όταν διαλυθεί σε νερό;
Α) NH_3 Β) HCl - NaCl
Γ) CH_3COOH - NH_4Cl Δ) NH_3 - NH_4Cl

15.2. Η συγκέντρωση των H_3O^+ σε ρυθμιστικό διάλυμα που παρασκευάζεται με τη διάλυση σε νερό ενός ασθενούς οξέος ΗΑ και του άλατός NaA δίνεται από τη σχέση (c_o η συγκέντρωση του οξέος και $c_{αλ} = c_β$ του άλατος):
Α) $[H_3O^+] = K_a \cdot c_β$ Β) $[H_3O^+] = K_a \cdot c_o$
Γ) $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_β + c_o)$ Δ) $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_β)$
Ε) $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_β/c_o)$

15.3. Ποιο από τα παρακάτω συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης κατά Brönsted - Lowry μπορεί να αποτελέσει ρυθμιστικό διάλυμα στο νερό;
Α) HCl - Cl^- Β) HNO_3 - NO_3^-
Γ) $HClO_4$ - ClO_4^- Δ) HF - F^-

15.4. Διάλυμα περιέχει Na_2HPO_4 0,1 M και Na_3PO_4 0,1 M. Το διάλυμα αυτό:
Α) έχει pH όξινο, λόγω της παρουσίας των ιόντων HPO_4^- που λειτουργούν αποκλειστικά ως οξέα
Β) έχει $[Na^+] = 0,2$ M
Γ) είναι ρυθμιστικό με pH = $pK_a(HPO_4^-)$
Δ) έχει ουδέτερο pH στους 25ºC, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας οξέος και βάσης

15.5. Σε καθένα από τα παρακάτω διαλύματα όγκου 1 L διαβιβάζεται ποσότητα αερίου HCl ίση με 0,01 mol, χωρίς μεταβολή όγκου. Σε ποιο διάλυμα προβλέπετε να παρατηρηθεί η μικρότερη μεταβολή του pH;
Α) NaOH 10^{-2} M Β) HCl 10^{-4} M
Γ) HF 1 M, NaF 1 M Δ) HF 10^{-4} M

15.6. Ποιο από τα παρακάτω ισχύει για κάθε ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Διατηρεί το pH πρακτικά σταθερό, παρά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ισχυρού οξέος ή βάσης
Β) Διατηρεί το pH σταθερό ίσο με 7
Γ) Διατηρεί το pH σταθερό ακόμη και με την προσθήκη απεριόριστων ποσοτήτων ισχυρού οξέος ή βάσης
Δ) Παρασκευάζεται μόνο με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ασθενή βάση

15.7. Με ποιον από τους παρακάτω τρόπους <u>δεν</u> είναι ποτέ δυνατόν να παρασκευαστεί ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση
Β) Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ
Γ) Με επίδραση περίσσειας HCl σε διάλυμα CH_3COONa
Δ) Με ανάμιξη 2 διαλυμάτων, ένα ασθενούς οξέος και ένα του άλατος του οξέος αυτού με ισχυρή βάση

15.8. Κατά τη προσθήκη μικρής (αλλά όχι ασήμαντης) ποσότητας HCl σε υδατικό διάλυμα HCOOH - HCOONa το pH δε μεταβάλλεται σημαντικά διότι:
Α) η ποσότητα του HCl που προστίθεται είναι μικρή
Β) μειώνεται η σταθερά K_a του HCOOH
Γ) τα ιόντα H_3O^+ που προκύπτουν από τον ιοντισμό του HCl δεσμεύονται από τα $HCOO^-$ του διαλύματος
Δ) το HCl δεν ιοντίζεται στο διάλυμα αυτό

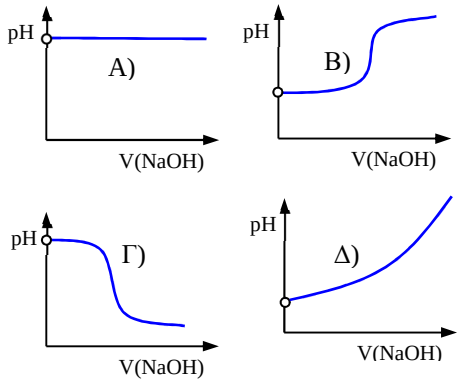
15.9. Κατά την αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 5 με ίσο όγκο νερού, το pH:
Α) αυξάνεται
Β) μειώνεται
Γ) μεταβάλλεται, ανάλογα με το είδος των διαλυμένων ουσιών
Δ) δε μεταβάλλεται

15.10. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ασθενές οξύ ΗΑ και άλας του NaA σε ίσες συγκεντρώσεις. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με:
Α) $-\log K_a$ Β) $\log K_a$ Γ) 7 Δ) $-\log K_b$

15.11. Σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7 προσθέτουμε μικρή ποσότητα NH_4Cl, ώστε να μην επηρεαστεί το pH. Στο διάλυμα αυτό ο λόγος $[NH_3] / [NH_4^+]$ έχει τιμή ίση με:
Α) 1 Β) 0,01 Γ) 10 Δ) 100
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

12.12. Αναμειγνύουμε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M με διάλυμα NaOH 0,1 M. Ποιος ο όγκος του διαλύματος του NaOH, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) 100 mL Β) 50 mL Γ) 200 mL Δ) 1000 mL

15.13. Ποια από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει καλύτερα τη ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 5 με τη συνεχή προσθήκη διαλύματος NaOH 0,01 M;



15.14. Σε 100 mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης c προσθέτουμε 100 mL διαλύματος NH_3 0,1 M. Σε ποια περίπτωση θα σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Όταν c = 0,1 M
Β) Όταν c = 0,2 M
Γ) Όταν c = 0,05 M
Δ) Σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις

15.15. Ποιος συνδυασμός ίσων όγκων των παρακάτω διαλυμάτων θα οδηγήσει με ανάμειξη σε ρυθμιστικό διάλυμα;
I. HCl 0,1 M και NH_3 0,1 M
II. HNO_2 0,1 M και NaOH 0,05 M
III. HNO_2 0,05 M και NH_3 0,05 M
Α) I, μόνο Β) II, μόνο
Γ) I και III, μόνο Δ) II και III, μόνο

15.16. Ποιες από τις προτάσεις I - IV είναι σωστές για τα ρυθμιστικά διαλύματα:
I. Περιέχουν ένα ισχυρό οξύ και τη συζυγή του βάση
II. Περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση
III. Η σταθερά pK_a πρέπει να είναι όσο το δυνατόν εγγύτερα στην επιθυμητή περιοχή pH
IV. Τα ρυθμιστικά διαλύματα με μικρότερες συγκεντρώσεις έχουν καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα
Α) Μόνο η πρόταση I είναι σωστή
Β) Σωστές είναι οι προτάσεις II και IV
Γ) Σωστές είναι οι προτάσεις II και III
Δ) Σωστές είναι οι προτάσεις II, III και IV

15.17. Με την προσθήκη στερεού NaA σε διάλυμα οξέος HA, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, το pH:
Α) μειώνεται
Β) αυξάνεται
Γ) μένει σταθερό αν το HA είναι ισχυρό οξύ και αυξάνεται αν το HA είναι ασθενές
Δ) μένει πρακτικά σταθερό, καθώς προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα

15.18. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
Α) Με την προσθήκη στερεού NH_4Cl σε υδατικό διάλυμα NH_3, με σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή όγκου, η τιμή του pH του διαλύματος αυξάνεται.
Β) Όσο και αν αραιωθεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα, το pH του παραμένει σταθερό.
Γ) Αν αντιδράσει διάλυμα οξικού οξέος (CH_3COOH) 0,1 M με περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH) 0,1 M, το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό.
Δ) Τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων.
Ε) Το διάλυμα που περιέχει CH_3COONa και NaOH είναι ρυθμιστικό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.19. Ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 1 L περιέχει CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M. Στο διάλυμα προστίθεται 0,1 mol στερεού NaOH. Να εξετάσετε αν το διάλυμα που προκύπτει:
α) Είναι ή όχι ρυθμιστικό.
β) Είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.

15.20. Διάλυμα περιέχει NH_3 και NH_4Cl σε ίσες συγκεντρώσεις. Να δείξετε ότι το pH του διαλύματος δίνεται από τη σχέση $pH = 14 + \log K_b$, όπου K_b η σταθερά ιοντισμού της NH_3. $K_w = 10^{-14}$.

15.21. Διάλυμα CH_3COOH έχει c = 0,2 M και V = 100 mL (διάλυμα Υ). Ποια από τα διαλύματα που ακολουθούν μπορούμε να προσθέσουμε σε όλη την ποσότητα του Υ, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
I. NaOH 0,2 M, 100 mL
II. NaOH 0,1 M, 100 mL
III. CH_3COONa 0,1 M, 100 mL
IV. CH_3COONa 0,1 M, 200 mL
V. HCl 0,1 M, 100 mL

15.22. Να εξηγήσετε τη δράση ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει το σύστημα CH_3COOH/CH_3COONa και στο οποίο προσθέτουμε μικρές αλλά όχι ασήμαντες ποσότητες, i. HCl(g) και ii. NaOH(s).

15.23. Σε ποια-ες από τις παρακάτω τρεις αναμίξεις σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα; Να εξηγήσετε τις απαντήσεις σας.
Α) 100 mL διαλύματος CH_3COOH 1 M με 25 mL διαλύματος NaOH 2 M.
Β) 100 mL διαλύματος HCl 1 M με 200 mL διαλύματος KCl 2 M.
Γ) 100 mL διαλύματος NH_4Cl 0,1 M με 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M.

15.24. α) Σε 100 mL διαλύματος H_2S 0,1 M προσθέτουμε 0,01 mol του άλατος NaHS, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να εξετάσετε αν το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό.
β) Να εξηγήσετε γιατί αν διαλύσουμε στο νερό τα άλατα NaH_2PO_4 και Na_2HPO_4 προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

15.25. α) Ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,2 M. Ποιο το pH του διαλύματος; $K_a(CH_3COOH) = 2\cdot 10^{-5}$.
β) Διάλυμα περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,2 M. Ποιο το pH διαλύματος;
$K_b(NH_3) = 2\cdot 10^{-5}$. θ=25°C. $K_w = 10^{-14}$.

15.26. α) Ποιο είναι το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει γαλακτικό οξύ σε συγκέντρωση 0,1 M και γαλακτικό νάτριο σε συγκέντρωση 0,1 M; Το γαλακτικό οξύ είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ (HA) με $K_a = 10^{-4}$.
β) Διάλυμα περιέχει CH_3NH_2 σε συγκέντρωση 0,05 M και CH_3NH_3Cl σε συγκέντρωση 0,2 M. Ποιο το pH του διαλύματος; $K_b(CH_3NH_2) = 4\cdot 10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$.

15.27. Διάλυμα περιέχει C_6H_5COOH (βενζοϊκό οξύ) σε συγκέντρωση 0,2 M και C_6H_5COONa σε συγκέντρωση c, έχει δε pH = 4. Να υπολογιστεί η τιμή της συγκέντρωσης c. Για το C_6H_5COOH: $K_a = 6{,}5\cdot10^{-5}$.

15.28. Το αίμα είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα που μεταξύ άλλων, ρυθμίζεται από το σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3.
α) Ποιος ο λόγος $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ στο αίμα που έχει pH 7,4 ($[H_3O^+] \approx 4\cdot10^{-8}$);
β) Ποια η τιμή του ίδιου λόγου σ΄ ένα κουρασμένο μαραθωνοδρόμο του οποίου το pH στο αίμα έχει τιμή 7,1 ($[H_3O^+] \approx 8\cdot10^{-8}$);
Για το H_2CO_3 η τιμή της σταθεράς (του πρώτου) ιοντισμού να θεωρηθεί ίση με $4\cdot10^{-7}$.

15.29. Πόσα mol $NH_4Cl(s)$ πρέπει να προστεθούν σε ένα διάλυμα NH_3 0,1 M, όγκου 2 L, ώστε να σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Κατά την προσθήκη του NH_4Cl δεν αλλάζει ο όγκος του διαλύματος.
$K_b(NH_3) = 1{,}8\cdot10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$.

15.30. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c_1 και το άλας ΚΑ σε συγκέντρωση c_2, ενώ παρουσιάζει pH ίσο με 5. Ποια η τιμή του λόγου c_1/c_2;
Για το ΗΑ: $K_a = 10^{-6}$.

15.31. Διάλυμα CH_3COOK 0,2 M όγκου 400 mL αναμιγνύεται με ένα άλλο διάλυμα CH_3COOH 0,4 M όγκου 100 mL και προκύπτει διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ; Για το CH_3COOH: $K_a = 2\cdot10^{-5}$.

15.32. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε διάλυμα ΗΑ (ασθενές οξύ) 0,4 M με διάλυμα του άλατος NaA 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 7;
Για το ΗΑ, $K_a = 5\cdot10^{-8}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

15.33. Πόσα g $(NH_4)_2SO_4$ πρέπει να διαλυθούν σε 100 mL διαλύματος NH_3 0,5 M, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να παραχθεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Να θεωρηθεί ότι το ιόν SO_4^{2-} δεν υδρολύεται. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC.

15.34. Πόσα mL διαλύματος NH_4Cl 1 M και πόσα mL διαλύματος NH_3 με pH = 11,5 πρέπει να αναμιχθούν, ώστε να προκύψουν 500 mL διαλύματος με pH = 9;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Για καλούς… λύτες

15.35. Σε όγκο V mL διαλύματος HCl 1 M προστίθεται η απαιτούμενη για την εξουδετέρωση ποσότητα της ασθενούς βάσης Β, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθενται επιπλέον V/2 mL διαλύματος NaOH 1 M και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 8. Ποια η τιμή της σταθεράς K_b της βάσης Β;
$K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

15.36. Διαθέτουμε 1 L διαλύματος NH_3 1 M. Ποια η μάζα HNO_3 που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, χωρίς ουσιαστική μεταβολή στον όγκο του, ώστε να παρασκευαστεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10;
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$.

15.37. Πόσα g στερεού NH_4Cl πρέπει να προσθέσουμε σε 400 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 1;
Να θεωρήσετε ότι με την προσθήκη NH_4Cl δεν μεταβάλλεται ο όγκος του διαλύματος. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$.

15.38. Σε 300 mL διαλύματος NH_4Cl 2 M προσθέτουμε 200 mL διαλύματος KOH 1 M.
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος (Δ) που σχηματίζεται.
β) Αν το διάλυμα (Δ) αραιωθεί με νερό σε τελικό όγκο 1 L, ποια μεταβολή θα παρουσιάσει το pH;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

15.39. Σε μία εφαρμογή θέλουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5. Για το σκοπό αυτό σε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 24% w/v προσθέτουμε στερεό CH_3COONa και το διάλυμα αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί η μάζα του CH_3COONa που προσθέσαμε. Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$.

15.40. Διάλυμα NH_3 παρασκευάζεται με την διάλυση 896 mL αέριας NH_3 (σε STP) σε νερό και αραίωση μέχρι τελικού όγκου 400 mL (διάλυμα $Δ_1$). Διάλυμα HCl παρασκευάζεται με τη διάλυση 0,02 mol HCl σε νερό και αραίωση μέχρι τελικού όγκου 200 mL (διάλυμα $Δ_2$). Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_3$.
Να υπολογιστούν τα pH των τριών διαλυμάτων $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$.

15.41. Σε κάποιο πείραμα χρειαζόμαστε ρυθμιστικό διάλυμα με $4 \le pH \le 5$. Διαθέτοντας 500 mL διαλύματος CH_3COOH με pH = 2,5, ποια η ελάχιστη και ποια η μέγιστη μάζα $CH_3COONa(s)$ που πρέπει να του προσθέσουμε, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα στην επιθυμητή περιοχή pH; Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Για το CH_3COOH: $K_a = 2\cdot10^{-5}$.

15.42. Διαθέτουμε διάλυμα ($Δ_1$) NH_3 0,05 M όγκου 1 L με pH = 11. Στο διάλυμα $Δ_1$ προσθέτουμε ποσότητα $NH_4Cl(s)$, και προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_2$) όγκου 1 L με pH = 8.
α) Ποια η ποσότητα (σε mol) του NH_4Cl;
β) Πόσα mol $NH_3(g)$ πρέπει να διαλυθούν επιπλέον σε όλη την ποσότητα του $Δ_2$, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα ($Δ_3$) με pH = 9;
$K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

15.43. Ρυθμιστικό διάλυμα (Δ) περιέχει το ΗΑ 0,25 Μ και NaA 1 Μ.
α) i. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος. ii. 100 mL του διαλύματος (Δ) αραιώνονται με νερό μέχρι τελικού όγκου 1 L. Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;
β) Στο αραιωμένο διάλυμα προσθέτουμε 37,8 g του άλατος NaA, χωρίς μεταβολή όγκου και το pH μεταβάλλεται κατά 1. Να υπολογιστεί η σχετική «μοριακή» μάζα του άλατος NaA.
Για το ΗΑ: $K_a = 4\cdot 10^{-8}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25 °C.

15.44. Διάλυμα NH_3 έχει pH = 11,5 και όγκο 200 mL (διάλυμα $Δ_1$). Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ποσότητα διαλύματος HNO_3 2 Μ (διάλυμα $Δ_2$) και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα ($Δ_3$) με pH = 9. Να υπολογιστεί ο όγκος του διαλύματος του HNO_3 που προσθέσαμε.
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25 °C.

Για δυνατούς… λύτες

15.45. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$, τα οποία έχουν όλα την ίδια συγκέντρωση. Το $Δ_1$ περιέχει HCl και έχει pH = 1. Το $Δ_2$ περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και έχει pH = 3. Το $Δ_3$ περιέχει το άλας NaA.
Να υπολογίσετε: α) Τη συγκέντρωση των 3 διαλυμάτων καθώς και τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος ΗΑ. β) Το pH του διαλύματος $Δ_3$.
γ) Πόσα mL του διαλύματος $Δ_1$ πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του διαλύματος $Δ_3$, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25ºC όπου $K_w = 10^{-14}$. Να γίνουν όλες οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.46. Διάλυμα Α περιέχει NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 0,1 Μ και έχει pH = 9.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_b της NH_3.
β) Σε 400 mL του διαλύματος Α προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 Μ και προκύπτει διάλυμα Β. Να υπολογιστεί το pH του.
γ) Σε 400 mL του διαλύματος Α προσθέτουμε 400 mL διαλύματος HCl 0,1 Μ και προκύπτει διάλυμα Γ. Να υπολογιστεί το pH του.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25ºC όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.47. Διάλυμα ($Δ_1$) περιέχει την ασθενή βάση Β 0,1 Μ και το άλας της ΒHCl 0,01 Μ. Ένα άλλο διάλυμα ($Δ_2$) περιέχει τα ίδια συστατικά σε συγκεντρώσεις 0,1 Μ και 1 Μ, αντίστοιχα.
α) i. Να δείξετε ότι τα pH των δύο διαλυμάτων διαφέρουν κατά 2. ii. Για το διάλυμα $Δ_1$ προσδιορίσαμε ότι pH = 8. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_b της βάσης Β.
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε το διάλυμα $Δ_2$ με διάλυμα NaOH 0,1 Μ ώστε να προκύψει πάλι ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

15.48. Σε δύο διαφορετικά δοχεία περιέχονται τα υδατικά διαλύματα $Δ_1$: CH_3COOH 0,1 Μ και $Δ_2$: CH_3COONa 0,01 Μ.
Να υπολογίσετε:
α) Το pH καθενός από τα παραπάνω διαλύματα.
β) Το pH του διαλύματος $Δ_3$ που προκύπτει από την ανάμιξη ίσων όγκων από τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$.
γ) Την αναλογία όγκων με την οποία θα πρέπει να αναμίξουμε το διάλυμα $Δ_1$ με διάλυμα NaOH 0,2 Μ, έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα $Δ_4$ στο οποίο να ισχύει: pH = 4.
Δίνονται οι σταθερές: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$. Να γίνουν όλες οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος. θ=25°C.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.49. Διαθέτουμε αρχικά δύο διαλύματα, ένα διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 4 Μ (διάλυμα $Δ_1$) και ένα διάλυμα του άλατος NaA 2,5 Μ (διάλυμα $Δ_2$).
α) i. Να υπολογιστεί το pH του $Δ_1$.
ii. Να υπολογιστεί το pH του $Δ_2$.
β) Ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με ανάμιξη 100 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 4 Μ με 80 mL διαλύματος NaA 2,5 Μ. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 40 mL διαλύματος HCl 2 Μ και αραιώνουμε με νερό σε τελικό όγκο 2 L. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος;
$K_a(HA) = 2,5\cdot 10^{-6}$. Για όλα τα διαλύματα θ= 25ºC και ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

15.50. Διαθέτουμε τα διαλύματα $Δ_1$, $Δ_2$.
Διάλυμα $Δ_1$: CH_3COOH, 1 Μ, 1 L.
Διάλυμα $Δ_2$: CH_3COONa, 1 Μ, 1 L.
α) Ποιο το pH του $Δ_1$;
β) Πόσα L νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα $Δ_2$, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 0,5;
γ) Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα $Δ_3$. Πόσα mol NaOH πρέπει να προσθέσουμε στο $Δ_3$, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να μεταβληθεί το pH κατά 1;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. K_a (CH_3COOH) = 10^{-5} Μ. θ = 25ºC.

15.51 Διαθέτουμε διάλυμα $Δ_1$ NH_3 0,1 Μ, όγκου 500 mL και διάλυμα $Δ_2$ NH_4Cl 0,2 Μ, όγκου 125 mL.
α) Ποιο το pH του $Δ_1$;
β) Στο διάλυμα $Δ_2$ προσθέτουμε 375 mL νερού, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_3$. Να υπολογιστεί ο λόγος των βαθμών ιοντισμού του ιόντος NH_4^+ στο $Δ_2$ και στο $Δ_3$.

γ) Ποιος είναι ο μέγιστος όγκος ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 που μπορούμε να παρασκευάσουμε διαθέτοντας μόνο τις παραπάνω ποσότητες των $Δ_1$ και $Δ_3$;
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις γνωστές παραδοχές. θ=25ºC.

15.52. Διάλυμα έχει όγκο 1 L και περιέχει 0,85 g NH_3 και 3,3 g $(NH_4)_2SO_4$.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα g NaOH πρέπει να προστεθούν στο παραπάνω διάλυμα, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, ώστε το pH του νέου ρυθμιστικού διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 10;
γ) Πόσα mol HCl πρέπει να προστεθούν στο αρχικό διάλυμα, χωρίς αισθητή μεταβολή του όγκου του διαλύματος, ώστε το pH να γίνει ίσο με 8;
Να θεωρηθεί ότι το ιόν SO_4^{2-} δεν υδρολύεται. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$.

15.53. Έχουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$.
$Δ_1$: Διάλυμα CH_3COOH 0,4 M. $Δ_2$: Διάλυμα NaOH 0,2 M.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα $Δ_1$;
β) Πόσα mL διαλύματος $Δ_1$ και πόσα mL διαλύματος $Δ_2$ απαιτούνται για την παρασκευή 1 L ρυθμιστικού διαλύματος $Δ_3$ με pH = 5;
γ) Το ρυθμιστικό διάλυμα $Δ_3$ αραιώνεται σε τελικό όγκο 5 L, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_4$. Για το διάλυμα αυτό να προσδιοριστούν:
i. Το pH. ii. Ο βαθμός ιοντισμού (α) του CH_3COOH.
Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

15.54. Θέλουμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε διάλυμα $Δ_1$ CH_3COOH 1 M και διάλυμα $Δ_2$ CH_3COONa 0,5 M.
α) Να υπολογίσετε τους όγκους των $Δ_1$ και $Δ_2$ που απαιτούνται για την παρασκευή 1,5 L ρυθμιστικού διαλύματος Δ με pH = 5.
β) Μπορούμε να αντικαταστήσουμε το διάλυμα $Δ_2$ με ένα διάλυμα $Δ_3$ NaOH 1 M. Να υπολογίσετε τους όγκους των $Δ_1$ και $Δ_3$ που απαιτούνται για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος Δ όγκου 1,5 L με pH = 5.
γ) Σε ποσότητα όγκου V του παραπάνω ρυθμιστικού διαλύματος Δ προσθέτουμε 0,3 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος ($Δ_4$) που προέκυψε βρέθηκε ίσο με 4. Να υπολογίσετε τον όγκο V.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

15.55. Διάλυμα CH_3COOH ($Δ_1$) έχει συγκέντρωση c και pH = 3. Η σταθερά ιοντισμού του οξέος CH_3COOH έχει τιμή $K_a = 10^{-5}$.
α) Να υπολογίσετε τη c και το βαθμό ιοντισμού α του οξέος στο διάλυμα $Δ_1$.
β) Να υπολογίσετε τον αριθμό των mol $CH_3COONa(s)$ που πρέπει να διαλυθούν σε 2 L του διαλύματος $Δ_1$, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα ($Δ_2$), με pH = 6.
γ) Σε 400 mL του διαλύματος $Δ_1$ διαλύονται 0,04 mol στερεού NaOH χωρίς να μεταβληθεί ο όγκος του διαλύματος και προκύπτει διάλυμα $Δ_3$. Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_3$;
Να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα δεδομένα του προβλήματος. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15.56. Διαθέτουμε διάλυμα ($Δ_1$) του ασθενούς οξέος HA όγκου 220 mL με pH = 2,5. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ποσότητα διαλύματος KOH 0,1 M ($Δ_2$), οπότε προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_3$) με pH = 4.
α) Να δείξετε ότι το $Δ_3$ είναι ρυθμιστικό διάλυμα και να υπολογίσετε τον όγκο του.
β) Σε όλη την ποσότητα του $Δ_3$ προσθέτουμε επιπλέον όγκο V από το διάλυμα $Δ_2$ και το νέο διάλυμα ($Δ_4$) που σχηματίζεται έχει pH = 5. Ποιος ο όγκος του διαλύματος $Δ_2$ που προσθέσαμε;
γ) Σε όλη τη ποσότητα του $Δ_4$ προσθέτουμε επιπλέον 1,1 L του $Δ_2$. Να δείξετε ότι το τελικό διάλυμα ($Δ_5$) που προκύπτει δεν είναι πλέον ρυθμιστικό και να εκτιμήσετε αν το pH του είναι όξινο ή βασικό, αναγράφοντας μόνο τις κατάλληλες χημικές εξισώσεις.
$K_a(HA) = 10^{-5}$. θ=25ºC. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

15.57. Διαθέτουμε 500 mL διαλύματος οξικού οξέος (CH_3COOH) 0,05 M με pH = 3 (διάλυμα $Δ_1$).
α) Να προσδιορίσετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του CH_3COOH, καθώς και το βαθμό ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα $Δ_1$.
β) Σε όλη την ποσότητα του $Δ_1$ διαλύουμε 0,3 g μεταλλικού Mg, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Παίρνουμε 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (διάλυμα $Δ_2$) και το αραιώνουμε με H_2O μέχρις όγκου 250 mL (διάλυμα $Δ_3$). Να υπολογίσετε:
i. Τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP κατά την προσθήκη του μεταλλικού Mg.
ii. Το pH του διαλύματος $Δ_3$.
γ) Πόσα mol HCl(g) πρέπει να διαλυθούν στα υπόλοιπα 400 mL του $Δ_2$, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

15.58. Διάλυμα HCOOH ($Δ_1$) έχει όγκο 400 mL. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε x mol NaOH και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα ($Δ_2$) στο οποίο η $[H_3O^+]$ είναι ίση με $2\cdot10^{-4}$ M. Στο διάλυμα $Δ_2$ προσθέτουμε 0,06 mol NaOH και προκύπτει επίσης ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο η $[H_3O^+]$ είναι ίση με $5\cdot10^{-5}$ M. Να υπολογιστούν:
α) Η ποσότητα του NaOH (x mol) που προστέθηκε στο διάλυμα $Δ_1$.
β) Το pH του διαλύματος $Δ_1$.
Με την προσθήκη NaOH δεν μεταβάλλεται ο όγκος των διαλυμάτων. $K_a(HCOOH) = 2\cdot10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC.

15.59. Με την προσθήκη 1 mol στερεού NaOH σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH (διάλυμα Δ_1) παρασκευάστηκε διάλυμα Δ_2 όγκου 1 L με pH = 5.
α) i. Να αποδείξετε ότι το διάλυμα Δ_2 είναι ρυθμιστικό και να προσδιορίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1.
ii. Σε 1 mL του διαλύματος Δ_2 προσθέτουμε νερό μέχρι ο τελικός όγκος να γίνει ίσος με 1 L (διάλυμα Δ_3). Ποιο το pH του Δ_3, με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις;
β) Στο διάλυμα Δ_3 προσθέτουμε συνεχώς νερό, υπό συνεχή ανάδευση, παρακολουθώντας συνεχώς το pH. Παρατηρήσαμε τα εξής: Όταν είχαμε προσθέσει 100 L νερού το pH είχε τιμή 5,5, ενώ όταν προσθέσαμε 1000 L νερού το pH είχε τιμή 6,5.
i. Να ερμηνεύσετε τις μεταβολές του pH για τις διάφορες τιμές του όγκου του διαλύματος. Ποια η οριακή τιμή του pH με τη συνεχή προσθήκη νερού;
ii. Με τη συνεχή προσθήκη νερού στο Δ_2 το pH γίνεται ίσο με 6. Ποια η τιμή του λόγου $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ στην περίπτωση αυτή;
γ) Πόσα mol NaOH(s) έπρεπε να είχαμε προσθέσει στο διάλυμα Δ_1 ώστε να προέκυπτε διάλυμα Δ_4 όγκου 1 L με $[H_3O^+] = 2\cdot 10^{-5}$ M;

Δίνεται η σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH ίση με $2\cdot 10^{-5}$. θ=25ºC. Με την προσθήκη του στερεού NaOH δεν αλλάζει ο όγκος του διαλύματος.

ΠΡΟΚΛΗΣΕΙΣ !

15.60. 0,5 mol NaH_2PO_4 και 0,5 mol Na_2HPO_4 διαλύονται σε νερό, οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα Δ_1 όγκου 500 mL.
α) Να υπολογίσετε το pH του.
β) Να υπολογίσετε το pH ενός άλλου διαλύματος Δ_2 όγκου 500 mL που προκύπτει με τη διάλυση 0,05 mol NaOH σε διάλυμα Na_2HPO_4 0,2 M όγκου 500 mL.
Δίνονται οι σταθερές: $pK_a(H_2PO_4^-) = 7,1$ και $pK_a(HPO_4^{2-}) = 12,3$. θ=25ºC.

15.61. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA σε συγκέντρωση c_o και το άλας του NaA σε συγκέντρωση c_β. Σε 1 L του διαλύματος αυτού προσθέτουμε n mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο το pH έχει μεταβληθεί κατά μία μονάδα. Να αποδειχθεί η σχέση:

$$n = \frac{9c_o c_\beta}{10c_o + c_\beta}$$

Χημεία και… τέρατα: «Το αίμα ως ρυθμιστικό διάλυμα!»

Ένα από τα χαρακτηριστικά του αίματος είναι η διατήρηση του κατάλληλου pH, που εξασφαλίζει την υγεία του οργανισμού, αλλά και την ίδια τη ζωή. Η δράση για παράδειγμα των ενζύμων εξαρτάται δραστικά από την τιμή του pH του αίματος, του οποίου η κανονική τιμή είναι περίπου 7,4 (7,40 ± 0,05). Σημαντικές επιπλοκές και αρρώστιες μπορούν να εκδηλωθούν αν το pH του αίματος μεταβληθεί έστω και κατά δέκατα της μονάδας. Μεταξύ αυτών είναι το φαινόμενο της οξέωσης, μία κατάσταση κατά την οποία το pH του αίματος πέφτει κάτω από το κανονικό, που έχει ως αποτέλεσμα καρδιακή ανεπάρκεια, ανεπάρκεια νεφρών, διαβήτη κτλ. Επίμονη και έντονη άσκηση μπορεί, ωστόσο να επιφέρει επίσης πρόσκαιρη οξέωση. Από την άλλη μεριά, η αύξηση του pH στο αίμα μπορεί να επιφέρει ζαλάδες, εμετούς (αλκάλωση).

Το αίμα του ανθρώπου παρουσιάζει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα. Έτσι, π.χ. η προσθήκη 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος χαμηλώνει το pH μόνο από το 7,4 στο 7,2. Το ίδιο ποσό HCl αν προστεθεί σε 1 L μη ρυθμιστικού διαλύματος, π.χ. διαλύματος NaCl χαμηλώνει το pH από το 7 στο 2. Πολλά συστήματα συντελούν στον έλεγχο του pH στο αίμα. Το πιο σημαντικό είναι το σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3. Οι αντιδράσεις που γίνονται στο αίμα και επηρεάζουν το λόγο $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ είναι:

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^- \quad K_{a1} = 4\cdot10^{-7}$$

Το CO_2 μπαίνει στην κυκλοφορία του αίματος στους ιστούς ως παραπροϊόν του μεταβολισμού. Στους πνεύμονες το $CO_2(g)$ ανταλλάσσεται με το $O_2(g)$, που στη συνέχεια μεταφέρεται σε όλο το σώμα με τη βοήθεια του αίματος. [Αν και το διοξείδιο του άνθρακα ($CO_2(g)$) μετατρέπεται μερικά μόνο σε ανθρακικό οξύ με τη διάλυσή του στο νερό, στην παραπάνω εξίσωση η μετατροπή φαίνεται πλήρης, όπως συνήθως θεωρούμε. Επίσης, αν και το ανθρακικό οξύ είναι διπρωτικό οξύ, θεωρούμε μόνο την πρώτη του διάσταση, καθώς η δεύτερη είναι αμελητέα]

Στο παραπάνω ρυθμιστικό σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3, το HCO_3^- παίζει το ρόλο της συζυγούς βάσης (εξουδετερώνοντας τα οξέα), ενώ το H_2CO_3 παίζει το ρόλο του οξέος (αντιδρώντας με βάσεις). Η ρυθμιστική ικανότητα του αίματος δεν εξαρτάται μόνο από το παραπάνω σύστημα. Υπάρχουν και άλλα ρυθμιστικά συστήματα, που κρατούν το pH στο 7,4, όπως το σύστημα των φωσφορικών ($H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2-}), καθώς και διάφορες πρωτεΐνες του πλάσματος.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-9 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (3x9 = 27 μονάδες).

1. Ποιο από τα παρακάτω συστήματα, αν συνδυαστεί κατάλληλα οδηγεί στο σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος;
Α) HCl και NaOH Β) HNO_2 και $NaNO_3$
Γ) H_2SO_4 και $KHSO_4$ Δ) HF και NaOH

2. Ποιο από τα παρακάτω συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης κατά Brönsted - Lowry μπορεί να αποτελέσει ρυθμιστικό διάλυμα στο νερό;
Α) HCl / Cl^- Β) $HClO_4$ / ClO_3^-
Γ) HCl / NaOH Δ) HNO_2 / NO_2^-

3. Αναμιγνύουμε ένα διάλυμα NH_3 0,1 M όγκου V_1 με ένα διάλυμα HCl 0,1 M όγκου V_2. Για να παρασκευαστεί ρυθμιστικό διάλυμα η σχέση των όγκων V_1 και V_2 πρέπει να είναι:
Α) $V_1 = V_2$ Β) $V_1 > V_2$
Γ) $V_1 < V_2$ Δ) $V_1 \geq V_2$

4. Η συγκέντρωση των OH^- σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που παρασκευάζεται με ταυτόχρονη διάλυση σε νερό NH_3 και NH_4Cl δίνεται από τη σχέση (c_β η συγκέντρωση της NH_3 και c_o του άλατος):
Α) $[OH^-] = K_b \cdot c_\beta$ Β) $[OH^-] = K_b \cdot c_o$
Γ) $[OH^-] = K_b \cdot (c_o + c_\beta)$ Δ) $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta / c_o)$

5. Διαθέτουμε 500 mL υδατικού διαλύματος CH_3COOH 1 M. Ποιο από τα παρακάτω σώματα μπορούμε να προσθέσουμε –χωρίς σημαντική μεταβολή όγκου του διαλύματος– ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) 0,5 mol NaOH Β) 0,2 mol KBr
Γ 0,2 mol KOH Δ) 0,6 mol NaOH

6. Με την προσθήκη σημαντικής (όχι μικρής) ποσότητας στερεού KOH σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 - NH_4Cl, θερμοκρασίας 25°C η τιμή του pH του τελικού διαλύματος:
Α) γίνεται μεγαλύτερη Β) γίνεται ίση με 7
Γ) παραμένει σταθερή Δ) γίνεται μικρότερη
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Το καλύτερο ρυθμιστικό διάλυμα για ένα συγκεκριμένο ζεύγος HA/A^- είναι αυτό στο οποίο ισχύει pH = pK_a. Με βάση το δεδομένο αυτό, ποια από τις βάσεις που ακολουθούν θα είναι η καταλληλότερη για την παρασκευή ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9;
Α) NH_3 ($K_b = 10^{-5}$) Β) $C_6H_5NH_2$ ($K_b = 10^{-10}$)
Γ) CH_3NH_2 ($K_b = 10^{-4}$) Δ) C_5H_5N ($K_b = 10^{-9}$)

8. Διάλυμα περιέχει 0,1 M HClO και 0,32 M NaClO. Αν η σταθερά ιοντισμού του HClO έχει τιμή ίση με $3{,}2 \cdot 10^{-8}$, το διάλυμα έχει pH:
Α) μικρότερο του 7 Β) ίσο με 7
Γ) μεγαλύτερο του 7 Δ) ίσο με 8

9. Σε 1 L καθενός από τα ακόλουθα υδατικά διαλύματα προστίθεται 0,01 mol HCl. Σε ποια περίπτωση θα παρατηρηθεί η μικρότερη μεταβολή του pH;
Α) NaOH 10^{-2} M
Β) HCl 10^{-2} M
Γ) HF 1 M και NaF 1 M
Δ) HF 0,01M και NaF 0,01 M
Ε) HF 0,1M και NaF 0,01 M

10. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
9 μονάδες

i. Διάλυμα που περιέχει σε ίσες συγκεντρώσεις HCl και KCl είναι ρυθμιστικό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

ii. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το ασθενές οξύ HA και τη συζυγή βάση του A^- με συγκεντρώσεις [HA] και $[A^-]$ αντίστοιχα, για τις οποίες ισχύει $[HA] = 10 \cdot [A^-]$, θα έχει pH = $pK_a + 1$, όπου K_a είναι η σταθερά ιοντισμού του οξέος.

.....

.....

iii. Με την προσθήκη ποσότητας HCOOK(s) σε διάλυμα HCOOH, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας, το pH δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

.....

.....

11. Σε θερμοκρασία 25°C, παρασκευάζουμε τα παρακάτω 6 διαλύματα, τα οποία σημειώνονται με τα γράμματα Α έως Ζ:

Α. HCl(aq)	Β. NH_3(aq)
Γ. Ισομοριακό μίγμα NH_3(aq) και NH_4Cl(aq)	Δ. NaOH(aq)
Ε. Ισομοριακό μίγμα HCOOH(aq) και HCOONa(aq)	Ζ. HCOOH(aq)

Η συγκέντρωση όλων των αντιδραστηρίων είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις. Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 είναι $K_b = 10^{-5}$ και η σταθερά ιοντισμού του HCOOH είναι $K_a = 10^{-4}$.

α) Χωρίς να κάνετε αναλυτικούς υπολογισμούς, να κατατάξετε τα διαλύματα αυτά κατ’ αυξανόμενη τιμή του pH.

β) Η προσθήκη μίας μικρής ποσότητας NaOH(s), στο διάλυμα Ε μεταβάλλει το pH του από 4 σε 4,1. Η προσθήκη της ίδιας ποσότητας NaOH(s) στον ίδιο όγκο καθαρού νερού μεταβάλλει το pH του από 7 σε 12. Χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, να εξηγήσετε αυτή τη διαφορά. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδραση που έλαβε χώρα με την προσθήκη του NaOH(s) στο διάλυμα Ε.

4 μονάδες

……

……

……

……

……

……

12. Δίνονται τρία υδατικά διαλύματα NH_3, HCl, NH_4Cl.

α) Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε ρυθμιστικό διάλυμα με δυο διαφορετικούς τρόπους, χρησιμοποιώντας δύο μόνο από τα διαλύματα κάθε φορά.

β) Να γράψετε τη σχέση που εκφράζει την $[OH^-]$ του ρυθμιστικού διαλύματος σε συνάρτηση με τη σταθερά K_b της βάσης και τις συγκεντρώσεις (c_o , c_β) των ουσιών του διαλύματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **6 μονάδες**

……

……

……

……

13. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα CH_3COONa με pH = 9. Πόσα mol αερίου HCl πρέπει να διαλύσουμε σε 200 mL από το διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. θ=25ºC. **9 μονάδες**

……

……

……

……

……

……

……

14. Δίνονται δύο διαλύματα Δ_1 και Δ_2. Το Δ_1 περιέχει NaOH 1 M. Το Δ_2 περιέχει το ασθενές οξύ HA 0,5 M με pH = 2,5.
α) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_1 και τη σταθερά ιοντισμού του οξέος HA.
β) Αναμιγνύουμε 0,1 L του διαλύματος Δ_1 με 0,2 L του διαλύματος Δ_2 και αραιώνουμε με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 0,5 L. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Αναμιγνύουμε 0,2 L του διαλύματος Δ_1 με 0,6 L του διαλύματος Δ_2, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4 όγκου 0,8 L.
Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_4.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ = 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **25 μονάδες**

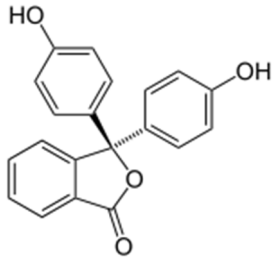
15. Διάλυμα CH_3NH_2 (Δ_1) έχει όγκο 1 L. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε x mol HCl και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (Δ_2) στο οποίο η $[OH^-]$ είναι ίση με $5\cdot10^{-4}$ M. Στο διάλυμα Δ_2 προσθέτουμε 0,06 mol HCl και προκύπτει επίσης ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο η $[OH^-]$ είναι ίση με $1,25\cdot10^{-4}$ M. Να υπολογιστούν: α) η ποσότητα του HCl (x mol) που προστέθηκε στο διάλυμα Δ_1, και β) το pH του διαλύματος Δ_1. Με την προσθήκη HCl δεν μεταβάλλεται ο όγκος των διαλυμάτων. $K_b(CH_3NH_2) = 5\cdot10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. **20 μονάδες**

16

ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ - ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες;



Η φαινολοφθαλεΐνη ($C_{20}H_{14}O_4$) είναι ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ με $K_a = 10^{-9,5}$ που λειτουργεί ως δείκτης ΗΔ. Σε υδατικά διαλύματα με pH < 8 εμφανίζεται άχρωμη, ενώ σε pH > 10 έντονα ροζ (κόκκινη).

Οι πρωτολυτικοί ή ηλεκτρολυτικοί δείκτες είναι πολύπλοκης δομής ασθενή οργανικά οξέα (ή βάσεις) των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται. Ο διαφορετικός χρωματισμός οφείλεται στο ότι είτε μόνο μία από τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη απορροφά στο ορατό, είτε απορροφούν και οι δύο, αλλά σε διαφορετικά μήκη κύματος (διαφορετικές περιοχές στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας).

Ας δούμε ένα παράδειγμα. Σε υδατικό διάλυμα HCl προσθέτουμε σταγόνες υδατικού διαλύματος φαινολοφθαλεΐνης και παρατηρούμε ότι το διάλυμα είναι άχρωμο. Αν όμως προσθέσουμε σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης σε διάλυμα NaOH το διάλυμα θα γίνει αμέσως κόκκινο! Τι έχει συμβεί;

Η φαινολοφθαλεΐνη είναι ασθενές οξύ και στα υδατικά της διαλύματα ιοντίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (την παριστάνουμε με ΗΔ, για χάρη απλότητας):

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$$

Με την προσθήκη της φαινολοφθαλεΐνης σε διάλυμα HCl η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη μετατοπίζεται προς τα αριστερά όπου επικρατούν τα μόρια που δεν έχουν ιοντιστεί (ΗΔ) και τα οποία είναι άχρωμα:

Σημειώστε ότι η ποσότητα του δείκτη είναι τόσο πολύ μικρή, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθεται.

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + \boxed{H_3O^+}$$

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + \boxed{H_3O^+}$$

Le Châtelier

Όταν όμως στη συνέχεια προσθέσουμε ποσότητα NaOH η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη πηγαίνει προς τα δεξιά, οπότε επικρατεί η ανιοντική της μορφή (Δ^-) και το διάλυμα εμφανίζεται κόκκινο.

2. Περιοχή χρωματικής αλλαγής ενός πρωτολυτικού δείκτη

Είδαμε ότι σε υδατικό διάλυμα ενός πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ αποκαθίσταται ισορροπία της μορφής,

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+ \quad , \quad K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} \qquad (1)$$

Από την εξίσωση (1), προκύπτει:

$$\log K_a(H\Delta) = \log[H_3O^+] + \log\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}, \quad -\log K_a(H\Delta) = -\log[H_3O^+] - \log\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

$$pK_a(H\Delta) = pH - \log\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}, \quad pH = pK_a(H\Delta) + \log\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]}$$

Εμπειρικά έχει βρεθεί ότι ισχύει:

Όταν: $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} > 10$, επικρατεί το χρώμα των μορίων του ΗΔ (όξινο χρώμα)

Όταν: $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10$, επικρατεί το χρώμα των ιόντων Δ^- (βασικό χρώμα)

Από την έκφραση για την $K_a(H\Delta)$ του δείκτη ΗΔ, προκύπτει: $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)}$

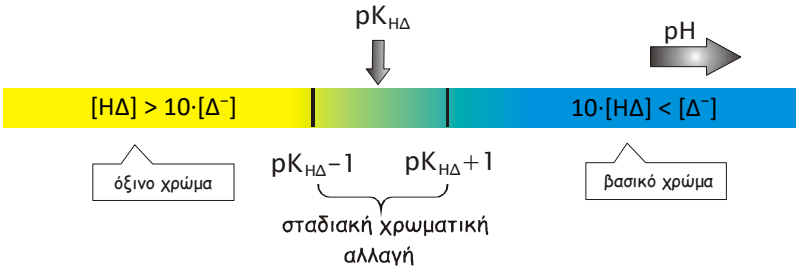
Επομένως, το όξινο χρώμα θα υπερτερεί όταν:

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} > 10, \quad \log[H_3O^+] - \log K_a(H\Delta) > 1, \quad pH < pK_a(H\Delta) - 1$$

Με ανάλογο τρόπο αποδεικνύουμε ότι το βασικό χρώμα υπερτερεί όταν:

$$pH > pK_a(H\Delta) + 1$$

Συνοπτικά:



Σχήμα 1: *Περιοχή αλλαγής χρώματος ενός τυπικού δείκτη ΗΔ.*

3. Ποιες οι χρήσεις των δεικτών;

Οι πρωτολυτικοί δείκτες βρίσκουν τη μεγαλύτερή εφαρμογή τους στον <u>προσεγγιστικό υπολογισμό της τιμής του pH</u> ενός υδατικού διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Με βάση το χρώμα που παίρνει το διάλυμα με το δείκτη μπορούμε να καταλάβουμε απλά, αν το pH ενός διαλύματος είναι μικρότερο από την τιμή $pK_a(H\Delta) - 1$ (όξινο χρώμα), μεγαλύτερο από την τιμή $pK_a(H\Delta) + 1$ (βασικό χρώμα) ή τέλος αν βρίσκεται μεταξύ των δύο αυτών τιμών (ενδιάμεσο χρώμα). Με συνδυασμό, όμως, διαφόρων δεικτών μπορούμε να πάρουμε πιο «στενές» περιοχές της τιμής του pH.

Οι πρωτολυτικοί δείκτες χρησιμοποιούνται επίσης για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης που θα δούμε στη συνέχεια.

Το κυανού της βρωμοθυμόλης είναι ένα ασθενές οργανικό οξύ, που λειτουργεί επίσης ως δείκτης ($pK_{aH\Delta} = 7,3$). Σε pH < 6 είναι κίτρινο (όξινο χρώμα), ενώ σε pH > 8 εμφανίζεται μπλε. Σε τιμές pH μεταξύ 6 και 8 επέρχεται η χρωματική αλλαγή και ο δείκτης παίρνει ενδιάμεσους χρωματισμούς (πρασινωπό).

Προσοχή! Το pH δεν αντιστοιχεί στα H_3O^+ που παράγονται από το δείκτη (αυτά είναι αμελητέα, συνήθως), αλλά από το διάλυμα, πριν την προσθήκη του δείκτη.

Η μετάβαση από το ένα χρώμα του δείκτη στο άλλο γίνεται, θεωρητικά, σε δύο μονάδες της κλίμακας pH, δηλαδή μία μονάδα εκατέρωθεν του $pK_{aH\Delta}$ του δείκτη. Η μετάβαση αυτή δεν είναι απότομη, αλλά βαθμιαία, με εμφάνιση μικτών χρωμάτων ενδιάμεσα.

Οι δείκτες καθορίζουν μία περιοχή pH και όχι αν ένα διάλυμα είναι όξινο ή βασικό.
Ο ακριβής προσδιορισμός της τιμής του pH γίνεται με το πεχάμετρο με τη βοήθεια ειδικού βαθμονομημένου ηλεκτροδίου που απλά βυθίζεται στο διάλυμα.

Ο προσεγγιστικός υπολογισμός του pH υδατικού διαλύματος γίνεται με τη βοήθεια πεχαμετρικού χαρτιού που εμβαπτίζεται στο υπό εξέταση διάλυμα οπότε χρωματίζεται χαρακτηριστικά, ανάλογα με το pH του διαλύματος.

4. Γενικά για τις ογκομετρικές αναλύσεις

Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος επακριβώς γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με την αρχική ουσία.

Στις ογκομετρήσεις, για τον προσδιορισμό μιας ουσίας χρησιμοποιούμε αντιδραστήρια γνωστής συγκέντρωσης (με ακρίβεια), τα λεγόμενα **πρότυπα διαλύματα**. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης μετρούμε επακριβώς τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που καταναλώνεται για το πέρας της αντίδρασης. Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με ειδική, βαθμολογημένη, γυάλινη συσκευή, την προχοΐδα, ενώ το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχουν αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) το πρότυπο διάλυμα και η ογκομετρούμενη ουσία ονομάζεται ισοδύναμο σημείο.

Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) η ογκομετρούμενη ουσία με ορισμένη ποσότητα πρότυπου διαλύματος.

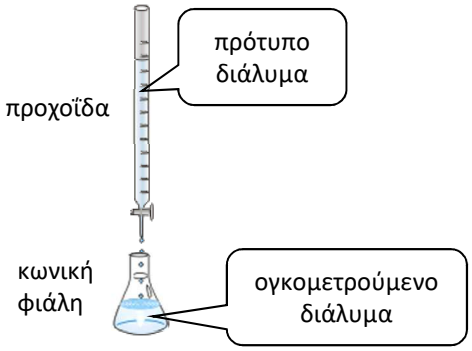
Ο προσεγγιστικός προσδιορισμός του τέλους της αντίδρασης της εξουδετέρωσης γίνεται με τη βοήθεια δείκτη, που στο τέλος της αντίδρασης αλλάζει απότομα χρώμα.

Όσο πιο μικρή η διαφορά όγκου του πρότυπου διαλύματος μεταξύ του ισοδύναμου σημείου και του τελικού σημείου, τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που αντιστοιχεί στην απότομη χρωματική αλλαγή κατάλληλου δείκτη ονομάζεται τελικό σημείο της ογκομέτρησης και αποτελεί το πρακτικό (πειραματικό) πέρας της ογκομέτρησης.

Από τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε κατά την ογκομέτρηση, υπολογίζεται η συγκέντρωση της ουσίας στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

Η ογκομέτρηση δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύ αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων ούτε σε διαλύματα πολύ ασθενών οξέων ή βάσεων καθόσον είναι δυσχερής ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου. Έχει υπολογιστεί ότι η ελάχιστη συγκέντρωση ασθενούς οξέος που μπορεί να ογκομετρηθεί με ακρίβεια είναι 10^{-6} M.



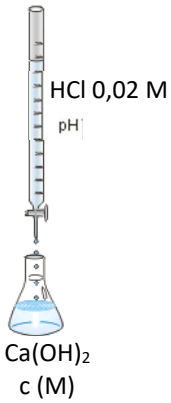
Σχήμα 2: *Τυπική συσκευή για μία ογκομέτρηση εξουδετέρωσης. Το πρότυπο διάλυμα που βρίσκεται στην προχοΐδα προστίθεται σιγά - σιγά στο ογκομετρούμενο διάλυμα (κωνική φιάλη) μέχρι να αλλάξει χρώμα ο δείκτης (τελικό σημείο ογκομέτρησης).*

Η βασική κατηγορία ογκομετρήσεων είναι οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης κατά την οποία προσδιορίζεται ποσοτικά ένα οξύ με τη χρήση πρότυπου διαλύματος βάσης ή μία βάση με τη χρήση πρότυπου διαλύματος οξέος.

Αν θέλουμε να προσδιορίσουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός οξέος, ασθενούς ή ισχυρού, τοποθετούμε μία γνωστή ποσότητά του στην κωνική φιάλη της συσκευής της ογκομέτρησης, ενώ το πρότυπο διάλυμα της ισχυρής βάσης εισάγεται στην προχοΐδα. Το πρότυπο διάλυμα προστίθεται σιγά-σιγά μέσω στρόφιγγας στην κωνική φιάλη, μέχρις ότου η αντίδραση της εξουδετέρωσης συμπληρωθεί (αλλαγή χρώματος του δείκτη). Μία τέτοια ογκομέτρηση χαρακτηρίζεται ως **αλκαλιμετρία**, οπότε προσδιορίζεται (ογκομετρείται) ένα οξύ με ένα πρότυπο διάλυμα βάσης.

*Στην περίπτωση της ογκομέτρησης εξουδετέρωσης, κατά την οποία ογκομετρείται ένα διάλυμα βάσης άγνωστης συγκέντρωσης, με πρότυπο διάλυμα οξέος, η μέθοδος χαρακτηρίζεται σαν **οξυμετρία**.*

Εφαρμογή 1



50 mL διαλύματος $Ca(OH)_2$ άγνωστης συγκέντρωσης ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,02 M, οπότε μέχρι το τελικό σημείο της ογκομέτρησης απαιτήθηκαν ακριβώς 30 mL. Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος του $Ca(OH)_2$;

$$n = c \cdot V = 0{,}02 \cdot 0{,}03 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol HCl}$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης της εξουδετέρωσης υπολογίζουμε την ποσότητα του $Ca(OH)_2$ που αντέδρασε:

mol	$Ca(OH)_2$	+	$2HCl$	$\rightarrow$	$CaCl_2$	+	$2H_2O$
	$3 \cdot 10^{-4}$		$6 \cdot 10^{-4}$				

Επομένως, η συγκέντρωσή του διαλύματος $Ca(OH)_2$ υπολογίζεται ως εξής:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0{,}05} = 0{,}006 \text{ M}$$

5. Καμπύλη ογκομέτρησης

Κατά τη διάρκεια μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης (οξυμετρικής ή αλκαλιμετρικής), η τιμή του pH μεταβάλλεται προοδευτικά (αυξάνεται στην αλκαλιμετρική ογκομέτρηση και μειώνεται στην οξυμετρική). Αν παραστήσουμε γραφικά τις τιμές του pH ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου του πρότυπου διαλύματος (οξέος ή βάσης), σε ορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων, λαμβάνουμε την καμπύλη εξουδετέρωσης.

Η ερώτηση της ημέρας: Ποια ουσία υπάρχει στο ισοδύναμο σημείο μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης;

Από την καμπύλη ογκομέτρησης προκύπτει το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης. Είναι επίσης χρήσιμη στον προσδιορισμό του κατάλληλου δείκτη, καθώς επίσης και στην λήψη πληροφοριών για την ακρίβεια της ογκομέτρησης.

Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων σε μία ογκομέτρηση θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, θα πρέπει τουλάχιστον η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να είναι στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, Σε αντίθετη περίπτωση εκτός από την ύπαρξη σφαλμάτων δεν θα είναι σαφής και η αλλαγή χρώματος του δείκτη.

6. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση (αλκαλιμετρία)

Στην αρχή της ογκομέτρησης το διάλυμα του HCl εμφανίζεται άχρωμο, καθώς το όξινο «χρώμα» της φαινολοφθαλεΐνης είναι άχρωμο.

Έστω ένα διάλυμα HCl 0,1 M όγκου 25 mL που ογκομετρείται με διάλυμα NaOH 0,1 M χρησιμοποιώντας ως δείκτη σταγόνες **φαινολοφθαλεΐνης** (περιοχή αλλαγής χρώματος, pH 8-10, περίπου). Στην πραγματικότητα, η αντίδραση της εξουδετέρωσης γίνεται, όπως έχουμε δει, μέσω ιόντων:

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{HCl} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{NaOH} \rightarrow Na^+ + Cl^- + 2\,H_2O$$

Πιο απλά: **H**Cl + Na**OH** → NaCl + **H_2O**

Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στην προσθήκη 25 mL από το πρότυπο διάλυμα (γιατί;). Θα υπολογίσουμε το pH:
α) Αρχικά (πριν την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος).
β) Πριν το ισοδύναμο σημείο.
γ) Στο ισοδύναμο σημείο.
δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο.

α) Αρχικό pH

mol/L	HCl	+	H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	0,1 M						0,1 M

pH = −log0,1 = 1

β) Πριν από ισοδύναμο σημείο. Πριν από το ισοδύναμο σημείο έχουμε περίσσεια του οξέος και επομένως αντιδρά όλη η ποσότητα της βάσης. Έστω ότι έχουμε προσθέσει V (L) από το πρότυπο διάλυμα (V < 0,025 L):

$$\frac{25}{1000}\,L \cdot 0{,}1\,\frac{mol}{L} = 0{,}0025\ mol = 2{,}5 \cdot 10^{-3}\ mol\ HCl$$

$$n = 0{,}1 \cdot V\ mol\ NaOH$$

mol	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H_2O
Αρχικά	$0{,}1 \cdot V$		$2{,}5 \cdot 10^{-3}$				
Μεταβολές	$-0{,}1 \cdot V$		$-0{,}1 \cdot V$		$0{,}1 \cdot V$		
Τελικά	–		$2{,}5 \cdot 10^{-3} - 0{,}1 \cdot V$		$0{,}1 \cdot V$		

Η συγκέντρωση της περίσσειας του HCl θα είναι:

$$c = \frac{2{,}5 \cdot 10^{-3} - 0{,}1 \cdot V}{0{,}025 + V}\,M$$

Από τον ιοντισμό της περίσσειας του HCl υπολογίζουμε την $[H_3O^+]$ και από εκεί το pH του διαλύματος.

γ) Πλήρης εξουδετέρωση - Ισοδύναμο σημείο. Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε πλήρη εξουδετέρωση και άρα στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας NaCl(aq). Καθώς κανένα από τα ιόντα του άλατος δεν υδρολύεται, το pH του διαλύματος θα είναι ίσο με 7 (στους 25ºC).

δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο έχουμε περίσσεια της βάσης και επομένως έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα του οξέος. Έστω ότι έχουμε προσθέσει V (L) από το πρότυπο διάλυμα (V > 0,025 L):

$$n = \frac{25}{1000} L \cdot 0,1 \frac{mol}{L} = 0,0025\ mol = 2,5 \cdot 10^{-3}\ mol\ HCl$$

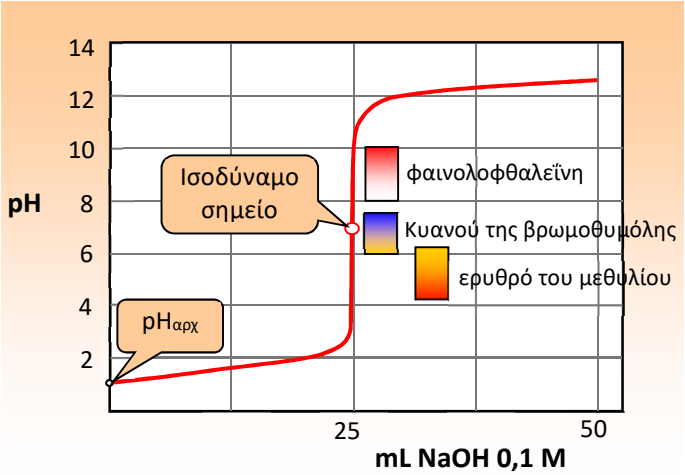
$$n = 0,1 \cdot V\ mol\ NaOH$$

Μετά την αντίδραση έχουν περισσέψει ($0,1 \cdot V - 2,5 \cdot 10^{-3}$) mol NaOH, ενώ ο όγκος του διαλύματος είναι: (0,025 + V) L. Η συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH θα είναι:

$$c = \frac{0,1 \cdot V - 2,5 \cdot 10^{-3}}{0,025 + V} M$$

Από τη διάσταση της περίσσειας του NaOH υπολογίζουμε την $[OH^-]$ και στη συνέχεια το pH του διαλύματος.

Η καμπύλη της εξουδετέρωσης στην περίπτωση αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:

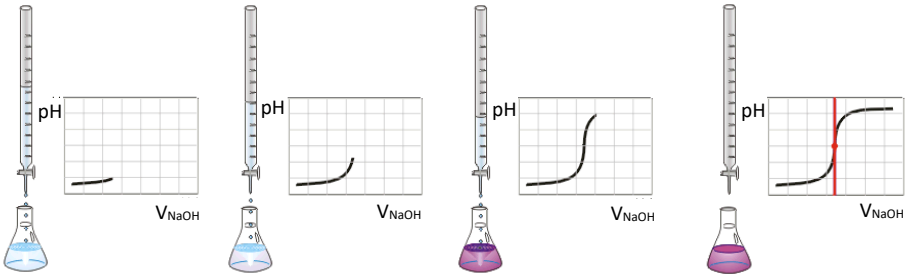


mL NaOH	pH
0	1,0
10	1,4
20	1,9
22	2,2
24	2,7
25	7,0
26	11,3
28	11,7
30	12,0
40	12,4
50	12,72

Σχήμα 3: *Καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος (25 mL διαλύματος HCl 0,1 M) από μία ισχυρή βάση (πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M).Από την καμπύλη αυτή φαίνεται ότι ο καταλληλότερος δείκτης είναι το κυανού της βρωμοθυμόλης καθώς η περιοχή αλλαγής χρώματος (6-7,6) περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.*

Η καμπύλη της εξουδετέρωσης αυτής διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

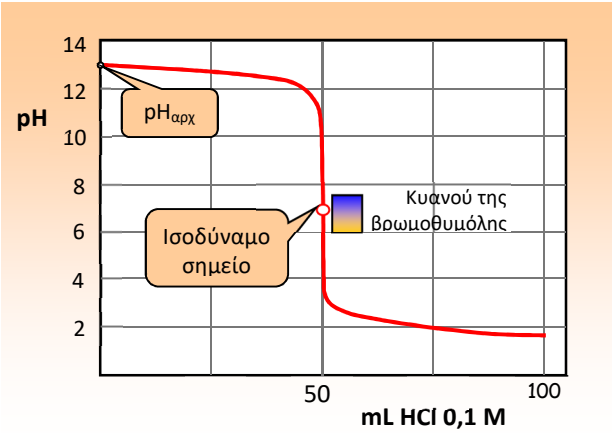
- Το pH είναι μικρό στην αρχή της ογκομέτρησης.
- Το pH αλλάζει ελαφρά λίγο πριν και λίγο μετά την εξουδετέρωση.
- Κοντά στο ισοδύναμο σημείο το pH ανεβαίνει θεαματικά, γύρω στις 6 μονάδες με την προσθήκη 0,1 mL (2 σταγόνες!) του διαλύματος της βάσης.
- Κάθε δείκτης που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH μεταξύ 4 και 10 (!) είναι κατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή, αν και ο καταλληλότερος είναι αυτός με περιοχή αλλαγής χρώματος που να περικλείει την τιμή 7.



Σχήμα 4: *Διαδοχικά στάδια σε ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης (αλκαλιμετρία), παρουσία δείκτη.*

7. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ (οξυμετρία)

Έστω διάλυμα NaOH 0,1 M όγκου 50 mL ογκομετρείται με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος HCl 0,1 M, χρησιμοποιώντας ως δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης. Στην αρχή το διάλυμα είναι έντονα μπλε (βασικό χρώμα του δείκτη), ενώ το τελικό σημείο προσδιορίζεται με την απότομη μετατροπή του χρώματος σε κίτρινο (όξινο χρώμα του δείκτη). Η καμπύλη της ογκομέτρησης στην περίπτωση αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:



Σχήμα 5: Καμπύλη εξουδετέρωσης ισχυρής βάσης από ισχυρό οξύ (50 mL διαλύματος NaOH 0,1 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M).

8. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές σε σχέση με την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, που είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, ένα όμως χαρακτηριστικό είναι κοινό:

Θα παρακολουθήσουμε τώρα – με «κομμένη» την ανάσα ! - την ογκομέτρηση ενός διαλύματος ασθενούς οξέος από μία ισχυρή βάση, χρησιμοποιώντας σαν δείκτη φαινολοφθαλεΐνη (περιοχή αλλαγής χρώματος: 8,2-10).

Για ίσους όγκους διαλυμάτων οξέων της ίδιας συγκέντρωσης, ο όγκος του διαλύματος της ισχυρής βάσης που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο (συμπλήρωση της εξουδετέρωσης) είναι ο ίδιος, είτε το οξύ είναι ισχυρό είτε ασθενές.

Έστω, λοιπόν, 25 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M να ογκομετρούνται από διάλυμα NaOH 0,1 M.

α) Αρχικό pH

mol/L	CH_3COOH + H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	0,1 – x		x	x

$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,1} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ M$$

$pH = -\log 10^{-3} = 3$

β) Προσθήκη 12,5 mL διαλύματος NaOH. Τα mol του CH_3COOH στο αρχικό διάλυμα είναι:

$0,025\ L \cdot 0,1\ mol \cdot L^{-1} = 0,0025\ mol$

Όταν έχουν προστεθεί 12,5 mL διαλύματος NaOH, τα mol του NaOH θα είναι:

$0,0125\ L \cdot 0,1\ mol \cdot L^{-1} = 1,25 \cdot 10^{-3}\ mol$

mol	CH_3COOH +	NaOH	$\rightarrow$ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,0025	0,00125		
Μεταβολές	− 0,00125	− 0,00125	0,00125	
Τελικά	0,00125	–	0,00125	

Σχηματίζεται επομένως ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 37,5 mL στο οποίο τα δύο συστατικά βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις.

$$pH = pK_a + \log\frac{c_{\alpha\lambda}}{c_o} = pK_a + \log 1 = 5$$

Όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα του πρότυπου διαλύματος ισχύει: $pH = pK_a$.

γ) Πλήρης εξουδετέρωση - Ισοδύναμο σημείο. Στην περίπτωση αυτή έχει αντιδράσει πλήρως το οξύ με την προστιθέμενη βάση και στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας:

mol	CH_3COOH +	NaOH	$\rightarrow$ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,0025	0,0025		
Μεταβολές	−0,0025	−0,0025	0,0025	
Τελικά	–	–	0,0025	

$$C_{\alpha\lambda} = \frac{0,0025}{0,05} = 0,05\,M$$

Από τα ιόντα CH_3COO^- και Na^+ το πρώτο υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

	CH_3COO^- +	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	+ OH^-
Ισορροπία	0,05 – x ≈ 0,05 M			x	x

$$K_b = 10^{-9} = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0,05},\ [OH^-] = 0,7 \cdot 10^{-5}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$pOH = -\log 7 \cdot 10^{-6} = 5,15$, $pH = 8,85$

δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο. Στην περίπτωση αυτή έχουμε περίσσεια NaOH, του οποίου η συγκέντρωση καθορίζει το pH. Και αυτό γιατί η $[OH^-]$ από την υδρόλυση του άλατος θεωρείται συνήθως αμελητέα.

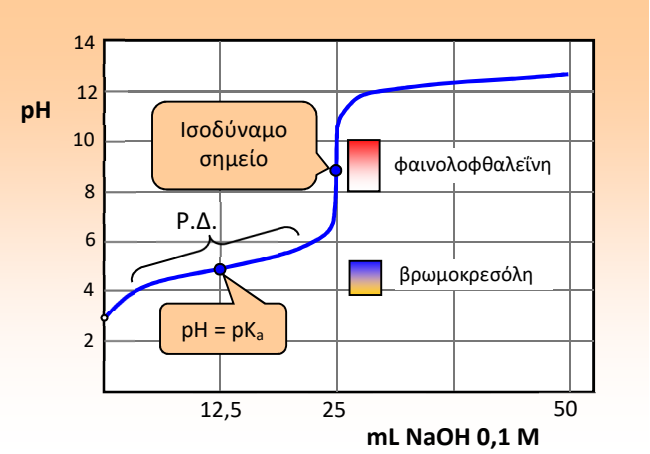
Καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση

Χαρακτηριστικά της καμπύλης εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση:

- Το αρχικό pH είναι υψηλότερο (λιγότερο όξινο) από την περίπτωση ενός ισχυρού οξέος της ίδιας συγκέντρωσης, καθώς το ασθενές οξύ ιοντίζεται μερικά.
- Σε μεγάλο μέρος της καμπύλης, πριν από το ισοδύναμο σημείο, το pH αλλάζει αργά. Και τούτο γιατί στο μέρος αυτό της καμπύλης αντιστοιχεί ρυθμιστικό διάλυμα.
- Κατά την προσθήκη του μισού όγκου του πρότυπου διαλύματος από αυτόν που αντιστοιχεί στην πλήρη εξουδετέρωση θα ισχύει: $pH = pK_a$, καθώς ισχύει $c_o = c_{αλ}$, δηλαδή $[CH_3COOH] = [CH_3COO^-]$.
- Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι μεγαλύτερο από το 7, καθώς στο ισοδύναμο σημείο, όπου θεωρούμε μόνο το άλας, το ανιόν CH_3COO^- αντιδρά με το νερό (υδρολύεται) παρέχοντας OH^-, που ανεβάζουν το pH στη βασική περιοχή.
- Μετά από το ισοδύναμο σημείο, η καμπύλη εξουδετέρωσης είναι η ίδια με την περίπτωση της εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, καθώς και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης.
- Η απότομη περιοχή ανόδου του pH είναι σε μικρότερο εύρος pH σε σχέση με την ογκομέτρηση του ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση (περίπου από το 7 μέχρι το 10 και επομένως η επιλογή δεικτών είναι περιορισμένη (δείκτες που αλλάζουν χρώμα κάτω από pH = 7 δεν είναι κατάλληλοι για την ογκομέτρηση αυτή).

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση.

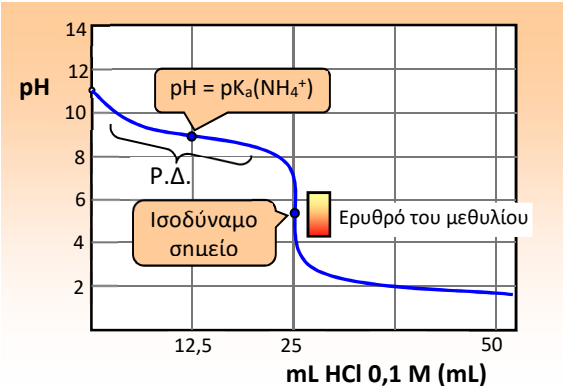
Παρακολουθώντας τις αλλαγές χρωματισμού του διαλύματος.
Η ογκομέτρηση έγινε παρουσία φαινολοφθαλεΐνης, που αλλάζει χρώμα στην περιοχή 8-10 (από άχρωμο σε κόκκινο). Αρχικά το διάλυμα εμφανίζεται άχρωμο. Με τη συνεχή προσθήκη του διαλύματος NaOH το διάλυμα παραμένει αρχικά άχρωμο, μέχρι που με την προσθήκη 1-2 σταγόνων μετατρέπεται ξαφνικά σε κόκκινο.
Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο τελικό σημείο της εξουδετέρωσης.



Σχήμα 6: *Καμπύλη εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος (25 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M) από ισχυρή βάση (διάλυμα NaOH 0,1 M). Η φαινολοφθαλεΐνη (περιοχή αλλαγής χρώματος: 8-10) είναι κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση (η περιοχή αλλαγής χρώματος «περικλείει το ισοδύναμο σημείο), ενώ η βρωμοκρεσόλη, που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 3,9-5,4 είναι ακατάλληλος. Όταν έχει προστεθεί ο μισός όγκος από αυτόν που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο ισχύει: $pH = pK_a$.*

9. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

Ογκομετρούμε 25 mL διαλύματος NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl 0,1 M με χρήση του δείκτη ερυθρό του μεθυλίου. Με την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος σχηματίζεται αρχικά ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl. Ειδικά στην περίπτωση που έχουν προστεθεί 12,5 mL του διαλύματος HCl θα ισχύει: $pH = pK_a(NH_4^+)$. Με την προσθήκη 25 mL από το πρότυπο διάλυμα θα επέλθει το ισοδύναμο σημείο όπου έχει γίνει πλήρης εξουδετέρωση και το διάλυμα περιέχει αποκλειστικά NH_4Cl. Το τελικό σημείο εμφανίζεται με την αλλαγή χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε κόκκινο. Η καμπύλη εξουδετέρωσης έχει την εξής μορφή:



Σχήμα 7: *Καμπύλη εξουδετέρωσης 25 mL διαλύματος NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl 0,1 M. Στο ισοδύναμο σημείο το pH είναι όξινο, οπότε ο δείκτης που θα επιλεγεί πρέπει να αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή, π.χ. το ερυθρό του μεθυλίου (περιοχή αλλαγής χρώματος: 4,2-6,2). Όταν έχει προστεθεί ο μισός όγκος από αυτόν που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο ισχύει: $pH = pK_a(NH_4^+)$.*

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Υπολογισμός της άγνωστης συγκέντρωσης οξέος ή βάσης

Με βάση τα δεδομένα μιας ογκομέτρησης υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος οξέος ή βάσης. Έστω π.χ. ένα διάλυμα HCl άγνωστης συγκέντρωσης c_o και όγκου V_o, που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH, συγκέντρωσης c_β και έστω, επίσης, ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (ή πρακτικά το τελικό σημείο) έχει καταναλωθεί όγκος V_β πρότυπου διαλύματος:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$n_o = n_\beta$$

$$c_o \cdot V_o = c_\beta \cdot V_\beta$$

Επομένως: $c_o = \dfrac{c_\beta . V_\beta}{V_o}$ [1] (αλκαλιμετρία)

Σφάλματα ογκομέτρησης
Έστω ότι σε μία αλκαλιμετρική ογκομέτρηση εξουδετέρωσης το τελικό σημείο προσδιορίζεται μετά το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή $V_{\beta,ΤΕΛ} > V_{\beta,ΙΣ}$. Με βάση τη σχέση [1] της διπλανής παραγράφου υπολογίζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση οξέος σε σχέση με την πραγματική (θετικό σφάλμα). Αντίθετα, αν το τελικό σημείο βρίσκεται πριν από το ισοδύναμο το σφάλμα θα είναι αρνητικό (μικρότερη c_o από την πραγματική).

Παρόμοια συμπεράσματα ισχύουν και στις οξυμετρικές ογκομετρήσεις.

$$c_\beta = \frac{c_o \cdot V_o}{V_\beta} \quad [2] \text{ (οξυμετρία)}$$

Θα πρέπει να προσέχουμε τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, καθώς μπορεί να μην ισχύει $n_o = n_\beta$. Έστω, π.χ., ότι ογκομετρούμε διάλυμα $Ca(OH)_2$ με πρότυπο διάλυμα HCl (οξυμετρία):

$$2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

$$n_o \qquad n_o/2 = n_\beta$$

$$n_\beta = n_o/2,\ c_\beta \cdot V_\beta = c_o \cdot V_o/2,\ c_\beta = \frac{c_o \cdot V_o}{2 \cdot V_\beta}$$

Ανάλογους υπολογισμούς μπορούμε να κάνουμε ακόμη και αν ένας από τους δύο ηλεκτρολύτες είναι ασθενής, καθώς η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μονόδρομη.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. α) Να αποδείξετε ότι για έναν πρωτολυτικό δείκτη ΗΔ ισχύει:

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = 10^{-(pH - pK_{aH\Delta})}$$

β) Σε ποιο pH ενός διαλύματος που περιέχει και το δείκτη ΗΔ θα ισχύει: $[H\Delta] = [\Delta^-]$**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Από την έκφραση για την $K_a(H\Delta)$ του δείκτη ΗΔ, προκύπτει:

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} = \frac{10^{-pH}}{10^{-pK_{aH\Delta}}} = 10^{-(pH - pK_{aH\Delta})}$$

β) Για να ισχύει $[H\Delta] = [\Delta^-]$ θα πρέπει:

$$10^{-(pH - pK_{aH\Delta})} = 1,\ \ pH = pK_{aH\Delta}$$

2. Ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει $pK_{aH\Delta} = 4{,}9$**. Η μορφή ΗΔ δίνει κίτρινο διάλυμα, ενώ η συζυγής του βάση δίνει μπλε διάλυμα. Σε τρία υδατικά διαλύματα Α, Β και Γ με** $pH_A = 3$**,** $pH_B = 4$ **και** $pH_\Gamma = 6$**, αντίστοιχα, προστίθενται 2-3 σταγόνες του δείκτη.**

α) Ποια η τιμή του λόγου $[H\Delta]/[\Delta^-]$ **και ποιο χρώμα αποκτά κάθε διάλυμα;**

β) Ποιο έπρεπε να ήταν το pH ενός διαλύματος, ώστε να ισχύει: $[H\Delta]/[\Delta^-] = 1$**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Διάλυμα Α: $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} = \frac{10^{-3}}{10^{-4,9}} = 10^{1,9} > 10$

Βλέπουμε ότι ισχύει, $[H\Delta] > 10 \cdot [\Delta^-]$ και άρα το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από την τιμή $pK_{a,H\Delta} - 1 = 4{,}9 - 1 = 3{,}9$, οπότε είμαστε στην όξινη περιοχή και θα υπερισχύει το χρώμα των μορίων ΗΔ, δηλαδή το κίτρινο.

Διάλυμα Β: $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} = \frac{10^{-4}}{10^{-4,9}} = 10^{0,9}$

Επομένως: $10\cdot[\Delta^-] > [H\Delta] > [\Delta^-]$. Το pH του διαλύματος είναι μεταξύ της τιμής, $pK_{a,H\Delta} - 1 = 4,9 - 1 = 3,9$ και της τιμής $pK_{a,H\Delta} + 1 = 4,9 + 1 = 5,9$ (περιοχή αλλαγής χρώματος). Το χρώμα, όμως, θα σαφώς πιο κοντά στο κίτρινο, καθώς έχουμε απομακρυνθεί από την αμιγώς κίτρινη περιοχή μόνο κατά 0,1 της μονάδας pH.

Διάλυμα Γ: $\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} = \frac{10^{-6}}{10^{-4,9}} = 10^{-1,1}$

Επομένως: $10\cdot[H\Delta] < [\Delta^-]$. Το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από την τιμή $pK_{aH\Delta} + 1 = 5,9$, οπότε είμαστε στην βασική περιοχή και το χρώμα θα είναι μπλε.

β) Θα πρέπει να ισχύει: $[H_3O^+] = K_a(H\Delta)$ και επομένως:

$$pH = pK_a(H\Delta) = 4,9$$

3. Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη είναι ασθενές οργανικό οξύ με $pK_a = 9,5$**. Το συζυγές οξύ είναι άχρωμο, ενώ η συζυγής βάση κόκκινη. Μία σταγόνα διαλύματος, με αμελητέα ποσότητα του δείκτη, ρίχνεται σε διάλυμα που περιέχει διάλυμα** NH_3 **συγκέντρωσης** 0,01 M**, οπότε αυτό χρωματίζεται κόκκινο. Αν η αναλογία συγκεντρώσεων των συζυγών μορφών του δείκτη είναι** 1:10**, να υπολογιστεί η τιμή της** K_b **της** NH_3 **με βάση το πείραμα αυτό.**
Η ύπαρξη του δείκτη δεν επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα. Για το διάλυμα της NH_3 **να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** $K_w = 10^{-14}$**.** θ=25°C**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Η εξίσωση ιοντισμού του δείκτη έχει ως εξής:

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+ \qquad K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]}$$

Επειδή το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, υπερτερούν τα ιόντα Δ^-, οπότε:

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{1}{10}$$

Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων, προκύπτει:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a(H\Delta)}{10} = \frac{10^{-9,5}}{10} = 10^{-10,5},\ [OH^-] = 10^{-3,5}\ M$$

Η προσθήκη μικρής ποσότητας δείκτη δεν επηρεάζει τον ιοντισμό της NH_3.

mol/L	NH_3 + H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ιοντική ισορροπία	$c - x \approx c$	x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(10^{-3,5})^2}{0,01} = 10^{-5}$$

4. Δείκτης ΗΔ έχει χρώμα κίτρινο σε pH ≤ 3 **και κόκκινο σε** pH ≥ 5**. Σταγόνες του δείκτη αυτού προστίθενται σε διάλυμα NaOH** 0,01 M **όγκου** 100 mL **και προκύπτει νέο διάλυμα ($Δ_1$).**
α) Ποιο το χρώμα που θα έχει το διάλυμα $Δ_1$;
β) Στο διάλυμα $Δ_1$ διαλύουμε 11,2 mL **αερίου HCl μετρημένα σε stp, χωρίς αλλαγή του όγκου του διαλύματος. Τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα που θα προκύψει;**
γ) Ποιος ο ελάχιστος όγκος διαλύματος HCl 0,01 M **($Δ_2$) που πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα $Δ_1$, που περιέχει και το δείκτη ΗΔ, ώστε το χρώμα του διαλύματος να γίνει αμιγώς κίτρινο;** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Υπολογίζουμε το pH του διαλύματος $Δ_1$:

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$0{,}01\ M \qquad\qquad 0{,}01\ M$$

$[OH^-] = 0{,}01$ M, pOH = 2, pH = 12

Το pH του $Δ_1$ είναι μεγαλύτερο του 5 και επομένως το διάλυμα αποκτά χρώμα κόκκινο.

β) Υπολογίζουμε την ποσότητα του προστιθέμενου HCl:

$$n = \frac{11{,}2 \cdot 10^{-3}}{22{,}4} = 5 \cdot 10^{-4}\ \text{mol HCl}$$

mol	HCl	+ NaOH	→ NaCl	+ H_2O
Αρχικά	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}		
Μεταβολές	$-5 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-4}$		
Τελικά	–	$5 \cdot 10^{-4}$		

Περισσεύει, επομένως, NaOH σε συγκέντρωση:

$$c' = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{0{,}1} = 5 \cdot 10^{-3}\ M$$

Από τη διάσταση της περίσσειας του NaOH, έχουμε:

$[OH^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ M, pOH = $-\log[OH^-] = 3 - \log 5$
pH = 14 – pOH = 11 + log 5

Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο του 5 και, επομένως, το διάλυμα έχει πάλι κόκκινο χρώμα.

γ) Έστω V_2 (L) ο ελάχιστος όγκος του διαλύματος $Δ_2$ ώστε το χρώμα του διαλύματος να γίνει αμιγώς κίτρινο, δηλαδή να έχει pH = 3 (όξινο χρώμα). Άρα θα έχουμε περίσσεια HCl:

mol	HCl	+	NaOH	→	NaCl	+	H_2O
Αρχικά	$0{,}01 \cdot V_2$		10^{-3}				
Μεταβολές	-10^{-3}		-10^{-3}				
Τελικά	$0{,}01 \cdot V_2 - 10^{-3}$		–				

Η συγκέντρωση της περίσσειας του HCl θα είναι 10^{-3} M και θα δίνεται από τη σχέση:

$$c_2 = \frac{10^{-2} \cdot V_2 - 10^{-3}}{0{,}1 + V_2} = 10^{-3}\ \text{M},\ V_2 = \frac{11}{90}\ \text{L}$$

5. Πως από την καμπύλη εξουδετέρωσης μίας ασθενούς βάσης από ένα ισχυρό οξύ, προκύπτει η σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης; Αντίστοιχα, πως από την καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ασθενούς οξέος από μία ισχυρή βάση, προκύπτει η σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στην ογκομέτρηση διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος με ισχυρή μονοπρωτική βάση είδαμε πριν από το ισοδύναμο σημείο είχαμε ρυθμιστικό διάλυμα. Μάλιστα όταν είχαμε προσθέσει τη μισή ποσότητα της βάσης από αυτή που απαιτούταν μέχρι το ισοδύναμο σημείο ισχύει:

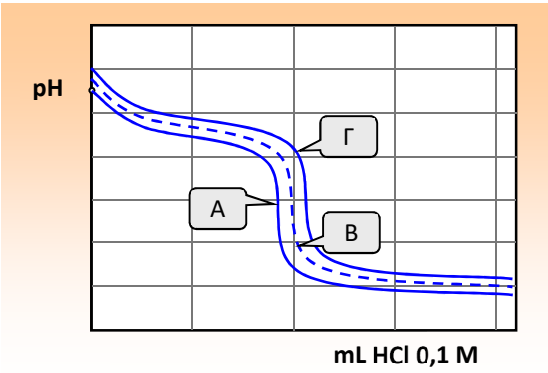
$$pK_a = pH$$

Έτσι, αν μετρήσουμε το pH στο σημείο αυτό έχουμε το $pK_a = -\log K_a$ του ασθενούς οξέος.

Αντίστοιχα, κατά την ογκομέτρηση διαλύματος ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ, όταν έχουμε προσθέσει τη μισή ποσότητα από το πρότυπο διάλυμα του ισχυρού οξέος από αυτήν που απαιτείται για να φθάσουμε στο ισοδύναμο σημείο, ισχύει:

$$pK_b = 14 - pH$$

6. Δίνονται οι καμπύλες ογκομετρήσεων Α, Β και Γ που αφορούν στην ογκομέτρηση τριών διαλυμάτων NH_3 ίσου όγκου με το ίδιο διάλυμα HCl. Να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις c_A, c_B και $c_Γ$ των τριών διαλυμάτων της NH_3.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι όγκος του πρότυπου διαλύματος HCl που έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο των 3 ογκομετρήσεων ακολουθεί τη σχέση: $V_A < V_B < V_Γ$ και επομένως η ποσότητα σε mol του HCl που περιέχεται σε καθένα από αυτά θα είναι: $n_A < n_B < n_Γ$. Επειδή στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: $n_β = n_o$, και για την ποσότητα της NH_3 σε mol στα τρία διαλύματα θα ισχύει ανάλογη ανισωτική σχέση. Άρα, εφ' όσον έχουν τον ίδιο όγκο θα ισχύει:

$$c_A < c_B < c_Γ$$

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και αν προσέξουμε μία λεπτομέρεια, το ότι το αρχικό pH των τριών διαλυμάτων δεν είναι ίδιο, αλλά ισχύει: $pH_A < pH_B < pH_Γ$. Μεγαλύτερο, όμως, pH σημαίνει και ότι το διάλυμα είναι πιο βασικό και ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι και μεγαλύτερη.

7. Τα παρακάτω δεδομένα λαμβάνονται από μία ογκομέτρηση εξουδετέρωσης 20 mL **ενός διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής βάσης Β συγκέντρωσης** 0,15 M **με πρότυπο διάλυμα HCl** 0,1 M**:**

V (HCl) σε mL	0	15	20	25	29	30	31	35	40	45
pH	10,8	10,2	10,1	9,8	9,6	6,3	3	2,8	2,6	2,3

α) Ποιος είναι ο όγκος πρότυπου διαλύματος που έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο και ποιο το pH στο σημείο αυτό;
β) Ποιος από τους δείκτες I-IV που ακολουθούν (σε παρένθεση η σταθερά pK_a(ΗΔ) του αντίστοιχου δείκτη) είναι ο πλέον κατάλληλος για την παραπάνω ογκομέτρηση;
Δείκτης I (10,2**), Δείκτης II (**6,3**), Δείκτης III (**9,6**), Δείκτης IV (**10,8**).**
γ) Να υπολογιστεί η σταθερά pK_b της ασθενούς βάσης Β.
$K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Ο αριθμός mol της βάσης Β που ογκομετρούνται είναι:

$$n_β = 0{,}15 \cdot 0{,}02 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	B	+	HCl	→	BHCl
Τελικά	–		–		$3 \cdot 10^{-3}$

Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που περιέχει την απαιτούμενη ποσότητα HCl είναι:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{0{,}1} = 0{,}03\,L = 30\,mL$$

Από τον πίνακα με τα δεδομένα της ογκομέτρησης παρατηρούμε ότι το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι ίσο με 6,3.

β) Η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη θα πρέπει να «περικλείει» το pH στο ισοδύναμο σημείο. Παρατηρούμε ότι ο δείκτης II (pK_aΗΔ = 6,3 με περιοχή αλλαγής χρώματος 5,3-7,3) είναι ο πλέον κατάλληλος δείκτης για την παραπάνω ογκομέτρηση.

γ) Όταν έχουμε προσθέσει 15 mL πρότυπου διαλύματος, η ποσότητα σε mol του HCl είναι 0,1·0,015 = 0,0015 mol και η ποσότητα της ασθενούς βάσης B είναι 0,15·0,02 = 0,003 mol.

mol	B	+	HCl	→	BHCl
Αρχικά	$3\cdot10^{-3}$		$1,5\cdot10^{-3}$		
Μεταβολές	$-1,5\cdot10^{-3}$		$-1,5\cdot10^{-3}$		
	$1,5\cdot10^{-3}$				
Τελικά	$1,5\cdot10^{-3}$		–		$1,5\cdot10^{-3}$

Έχουμε, λοιπόν, ρυθμιστικό διάλυμα, στο οποίο οι συγκεντρώσεις της ασθενούς βάσης B και του άλατος (δηλαδή του συζυγούς οξέος BH^+) είναι ίσες. Στο διάλυμα αυτό ξέρουμε ότι pH = 10,2, pOH = 3,8, $[OH^-] = 10^{-3,8}$ M. Από την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, προκύπτει:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o},\ K_b = \frac{c_\beta \cdot [OH^-]}{c_\beta} = 10^{-3,8}$$

8. Ογκομετρούμε διάλυμα NaOH όγκου 25 mL **και άγνωστης περιεκτικότητας με πρότυπο διάλυμα HCl** 0,1 M**. Μετρήσεις του pH με τη βοήθεια pHμέτρου σε συνάρτηση με τον προστιθέμενο όγκου του πρότυπου διαλύματος (σε mL) οδήγησαν στον πίνακα που ακολουθεί:**

HCl(mL)	0	10	20	22	24	25	26	28	30	50
pH	;	12,6	12,0	11,8	11,3	7,0	2,7	2,3	2,0	1,5

α) Ποιος όγκος του διαλύματος HCl (σε mL) έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης; Ποιο το pH στο ισοδύναμο σημείο;
β) Ποια η συγκέντρωση και το αρχικό pH του διαλύματος NaOH;
γ) Να κατασκευάσετε την προσεγγιστική καμπύλη ογκομέτρησης σημειώνοντας το αρχικό pH και το pH στο ισοδύναμο σημείο.
δ) Ποιο δείκτη από τους I, II ή III θα διαλέγατε για καλύτερο, για την ογκομέτρηση αυτή; Σε παρένθεση η περιοχή pH αλλαγής χρώματος.
I. ηλιανθίνη (3-4,5**), II. κυανού της βρωμοθυμόλης (**6-7,5**), III. φαινολοφθαλεΐνη (**8-10**).**
$K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Κατά την ογκομέτρηση ενός διαλύματος ισχυρής βάσης με ένα πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος το pH στο τελικό σημείο πρέπει να είναι 7. Επομένως, ο όγκος του προστιθέμενου όγκου HCl μέχρι το ισοδύναμο σημείο είναι, σύμφωνα με τον πίνακα, 25 mL.

Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα θα περιέχει μόνο το άλας NaCl, καθώς η ποσότητα του HCl που έχει προστεθεί έχει καταναλώσει όλη την ποσότητα του NaOH στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

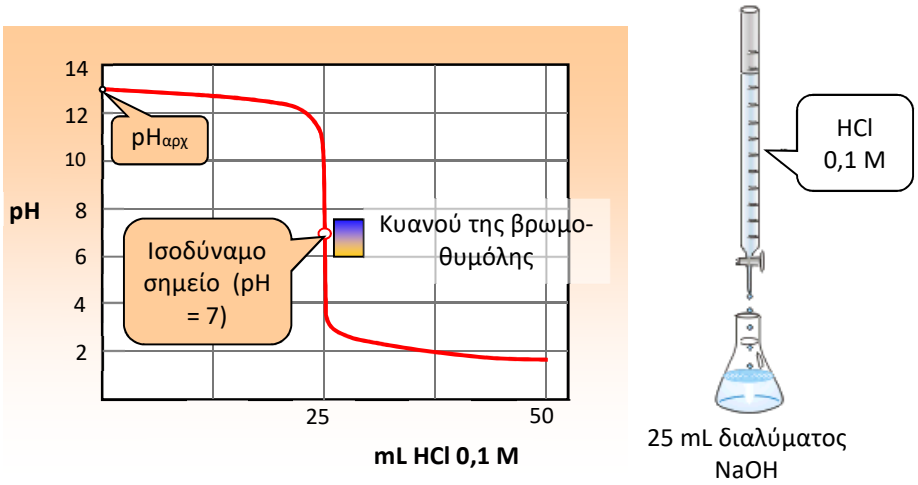
β) Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης εξουδετέρωσης προκύπτει ότι στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: $n_{HCl} = n_{NaOH}$. Επομένως:

$$c_o \cdot V_o = c_\beta \cdot V_\beta,\quad 0,1 \cdot \frac{25}{1000} = c_\beta \cdot \frac{25}{1000},\quad c_\beta = 0,1\ M$$

Η αρχική, λοιπόν, συγκέντρωση του NaOH είναι 0,1 M. Με βάση τη διάσταση του NaOH, προκύπτει:

$[OH^-] = 0,1$ M, pOH = 1, pH = 13

γ) Η καμπύλη της ογκομέτρησης με τα βασικά χαρακτηριστικά της είναι η εξής:



δ) Διαλέγουμε δείκτη του οποίου το πεδίο pH αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH στο ισοδύναμο σημείο, δηλαδή το 7. Τέτοιος δείκτης είναι π.χ. το κυανού της βρωμο-θυμόλης.

9. Δείγμα μάζας 0,5 g **περιέχει ανθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) και άλλες αδρανείς ύλες. Το δείγμα διαλύεται σε νερό και η ποσότητα του διαλύματος που σχηματίστηκε ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl** 0,2 M. **Για την πλήρη αντίδραση καταναλώθηκαν** 40 mL **του πρότυπου διαλύματος. Ποια η %w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε Na_2CO_3;**

Δίνεται η αντίδραση: $2HCl(aq) + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$

ΛΥΣΗ

Έστω x mol η ποσότητα του Na_2CO_3 στο δείγμα των 0,5 g. Η ποσότητα του HCl στο πρότυπο διάλυμα που καταναλώθηκε είναι: $n = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,04 = 8 \cdot 10^{-3}$ mol.

$$2HCl(aq) + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$
$$8 \cdot 10^{-3} \qquad 4 \cdot 10^{-3}$$

Η μάζα του Na_2CO_3 στο δείγμα των 0,5 g θα είναι: $m = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 106 = 0,424$ g.

Στα 0,5 g του δείγματος 0,424 g Na_2CO_3
Στα 100 g x = 84,8 g

Επομένως, το δείγμα έχει περιεκτικότητα 84,8% w/w σε Na_2CO_3.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

ΔΕΙΚΤΕΣ

16.1. Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι:
Α) τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις
Β) όλα τα ασθενή οργανικά οξέα
Γ) συνήθως ασθενή οργανικά οξέα αλλά και ασθενείς οργανικές βάσεις
Δ) οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις

16.2. Ο δείκτης ΗΔ είναι ένα ασθενές οξύ. Κατά κανόνα το χρώμα της όξινης μορφής ΗΔ του δείκτη επικρατεί όταν
Α) pH > pK_a(ΗΔ) Β) pH = pK_a(ΗΔ)
Γ) pH < pK_a(ΗΔ) – 1 Δ) pH > pK_a(ΗΔ) + 1
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

16.3. Ένας πρωτολυτικός δείκτης αλλάζει χρώμα:
Α) όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος
Β) όταν μετατραπεί το διάλυμα από όξινο σε αλκαλικό
Γ) όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος τουλάχιστον κατά δύο μονάδες
Δ) σε ορισμένη περιοχή τιμών του pH, η οποία εξαρτάται από το δείκτη

16.4. Πρωτολυτικός δείκτης έχει κίτρινο σε διάλυμα με pH = 4 και μπλε χρώμα σε διάλυμα με pH = 10. Ποιο το χρώμα του δείκτη σεε διάλυμα με pH = 8;
Α) Μπλε Β) Κίτρινο
Γ) Ενδιάμεσο (πράσινο) Δ) Δεν μπορεί να γίνει πρόβλεψη

16.5. Δείκτης ΗΔ έχει pK_a(ΗΔ) = 10. Τι από τα παρακάτω ισχύει σε διάλυμα με pH = 7;
Α) $[Δ^-] < [ΗΔ]$ Β) $[Δ^-] = [ΗΔ]$
Γ) $[Δ^-] > [ΗΔ]$ Δ) $[Δ^-] = [ΗΔ] = [H_3O^+]$

16.6. Δείκτης (ΗΔ, ασθενές οξύ) παρουσιάζει κίτρινο χρώμα σε διάλυμα HCl 0,1 M και κόκκινο χρώμα σε διάλυμα HCN 0,1 M. Επομένως, η ισορροπία,

$$HCN + Δ^- \rightleftharpoons HΔ + CN^-$$

Α) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το ΗΔ
Β) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το HCN
Γ) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το HCN
Δ) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το ΗΔ

16.7. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει pH = 10. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται σταγόνες ενός πρωτολυτικού δείκτη, οπότε η αναλογία συγκεντρώσεων της ιοντισμένης μορφής του δείκτη προς τη μη ιοντισμένη μορφή είναι ίση με 2. Ποια η τιμή του pK_a(ΗΔ) του δείκτη; log2 = 0,3.

16.8. Ένα άχρωμο υδατικό διάλυμα χωρίζεται στα δύο (διαλύματα Α και Β). Στο διάλυμα Α προστίθεται ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου και γίνεται κίτρινο. Όταν στο διάλυμα Β προστίθεται φαινολοφθαλεΐνη, τότε παραμένει άχρωμο.
Να προσδιοριστούν τα όρια ανάμεσα στα οποία μπορεί να πάρει τιμές το pH του διαλύματος. Το ερυθρό του μεθυλίου αλλάζει χρώμα στην περιοχή 4,2 (κόκκινο) - 6,2 (κίτρινο), ενώ η φαινολοφθαλεΐνη αλλάζει χρώμα στην περιοχή 8,2 (άχρωμο) - 10 (κόκκινο).

16.9. Πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ έχει K_a(ΗΔ) = 10^{-8}. Ο δείκτης αποκτά κίτρινο χρώμα όταν υπερισχύει η [ΗΔ] και κόκκινο χρώμα όταν υπερτερεί η $[Δ^-]$. Η περιοχή αλλαγής χρώματος είναι της τάξης των δύο μονάδων του pH.
α) Σε ποια περιοχή του pH το διάλυμα αποκτά κόκκινο χρώμα και σε ποια κίτρινο;
β) Ένα διάλυμα στο οποίο έχουν προστεθεί σταγόνες διαλύματος του ΗΔ έχει χρώμα κίτρινο. Να εξετάσετε αν θα μεταβληθεί το χρώμα του διαλύματος, αν διαβιβάσουμε σ΄ αυτό αέριο HCl.

16.10. Το ερυθρό του μεθυλίου χρησιμοποιείται ως πρωτολυτικός δείκτης σε ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης. Ο δείκτης διαθέτει K_a(ΗΔ) = 10^{-5} και περιοχή αλλαγής χρώματος δύο μονάδες (όξινο χρώμα κόκκινο, βασικό χρώμα κίτρινο).
α) Σε ποια περιοχή του pH το χρώμα ενός διαλύματος γίνεται κόκκινο με την προσθήκη του δείκτη;
β) Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα;

16.11. Δίνονται οι ακόλουθοι δείκτες με τις περιοχές αλλαγές χρώματός τους και τα αντίστοιχα όξινα και βασικά χρώματα.
Α: 0-2 (από κίτρινο σε μπλε)
Β: 3-4,3 (από κόκκινο σε κίτρινο)
Γ: 4,2-5,8 (από κόκκινο σε κίτρινο)
Δ: 6-7,5 (από κίτρινο σε μπλε)
Ε: 8,2-10 (από άχρωμο σε κόκκινο)
Να επιλέξετε από τους παραπάνω δείκτες αυτόν που είναι ο πιο κατάλληλος για:
α) Τη διάκριση μεταξύ HCl 1 M και HCl 10^{-3} M.
β) Τη διάκριση διαλύματος CH_3COOH 1 M και NH_4Cl 1 M.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. θ=25ºC.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

16.12. Για το δείκτη ερυθρό του αιθυλίου με pK_a = 5, η όξινη μορφή του έχει χρώμα κόκκινο και η βασική κίτρινο.
α) Σταγόνες του δείκτη προστίθενται σε διάλυμα HCl 0,1 M. Τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας
β) Στο διάλυμα του HCl προστίθεται σταδιακά υδατικό διάλυμα NaOH 0,1 M. Σε ποια περιοχή του pH θα αλλάξει χρώμα ο δείκτης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

16.13. Δίνονται τρία ποτήρια Α, Β και Γ, που περιέχουν τα εξής διαλύματα κατά σειρά: διάλυμα HCl 10^{-4} M, NaOH 10^{-3} M και ένα διάλυμα NH_4Cl 0,1 M. Στα τρία αυτά ποτήρια προστίθενται σταγόνες από διάλυμα του δείκτη ερυθρό της κρεσόλης με $pK_a(HΔ) = 8,2$ (κίτρινο το όξινο χρώμα και κόκκινο το βασικό). Τι χρώμα θα σχηματιστεί στο κάθε ποτήρι; Εξηγείστε.

16.14. Σταγόνες πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ προστίθενται σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10, οπότε βρέθηκε ότι ο λόγος $[Δ^-]/[HΔ]$ έχει τιμή ίση με 3.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του δείκτη στο παραπάνω διάλυμα;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς $K_a(HΔ)$ του δείκτη;
γ) Ποια η τιμή του λόγου $[Δ^-]/[HΔ]$: i. σε διάλυμα με pH = 8 και ii. σε διάλυμα με με pH = 6;

16.15. Πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ έχει $K_a(HΔ) = 4\cdot 10^{-9}$. Το όξινο χρώμα του δείκτη είναι κίτρινο, ενώ το βασικό χρώμα κόκκινο. Το κίτρινο χρώμα επικρατεί, όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων της κίτρινης προς την κόκκινη μορφή είναι μεγαλύτερος από 25, ενώ η κόκκινη μορφή επικρατεί, όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων της κόκκινης προς την κίτρινη μορφή είναι μεγαλύτερος από 4. Ποια η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη;

16.16. Η σταθερά K_a ενός δείκτη ΗΔ έχει τιμή 10^{-9}. Ποιο ποσοστό του δείκτη βρίσκεται στην όξινη μορφή σε:
α) pH = 9. β) pH = 8. γ) pH = 10.

16.17. Ο δείκτης κυανού της θυμόλης έχει δύο περιοχές αλλαγής χρώματος. Αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH από 1,2 (κόκκινο) σε 2,8 (κίτρινο) και στην περιοχή pH από 8 (κίτρινο) σε 9,6 (μπλε). Ποιο το χρώμα που παίρνει ο δείκτης στις παρακάτω διεργασίες:
α) Σταγόνες του δείκτη προστίθενται σε 20 mL διαλύματος HCl 1 M.
β) Το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται 10 φορές με προσθήκη 180 mL νερού.
γ) Στο νέο διάλυμα που προκύπτει διαλύουμε 0,8 g NaOH χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος.
δ) Στο προηγούμενο διάλυμα διαλύουμε επί πλέον 0,8 g NaOH, επίσης χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος.

16.18. Δίνονται οι δείκτες I - IV με τις σταθερές $K_a(HΔ)$, το όξινο και το βασικό τους χρώμα:
I. πράσινο της βρωμοκρεσόλης, 10^{-5}, κίτρινο-μπλε,
II. 2,4-δινιτροφαινόλη, 10^{-4}, άχρωμο - κίτρινο
III. ερυθρό της χλωροφαινόλης, 10^{-6}, κίτρινο - κόκκινο
IV. θυμολοφθαλεΐνη, 10^{-10}, άχρωμο - μπλε
α) Ποιο είναι το προσεγγιστικό pH ενός διαλύματος, αν σε αυτό το πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει πράσινο χρώμα, ενώ το ερυθρό της χλωροφαινόλης πορτοκαλί χρώμα;
β) Ποιο θα είναι το χρώμα σε καθεμία από τις εξής περιπτώσεις:
i. 2,4-δινιτροφαινόλη σε HCl 0,1 M.
ii. Θυμολοφθαλεΐνη σε NH_3 1 M. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$.
iii. Ερυθρό της χλωροφαινόλης σε NaCl 1 M.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

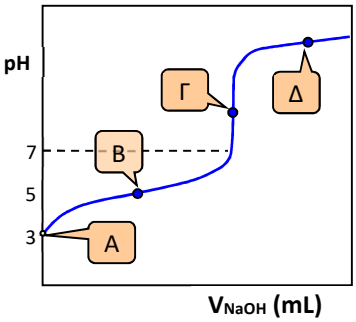
16.19. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές του pH είναι δυνατόν να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος HNO_3 από πρότυπο διάλυμα NaOH;
Α) 2,5 Β) 7 Γ) 9 Δ) 5

16.20. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές του pH είναι δυνατόν να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος NaOH με πρότυπο διάλυμα HCl;
Α) 0 Β) 5 Γ) 7 Δ) 9

16.21. Αλκαλιμετρία ονομάζεται η ογκομέτρηση:
Α) διαλύματος ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης
Β) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M
Γ) διαλύματος οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης
Δ) διαλύματος βάσης με πρότυπο διάλυμα οξέος

16.22. Δείκτης έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 6,5 - 7,5. Σε ποια ογκομέτρηση είναι ιδανικός ο δείκτης αυτός;
Α) Ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση
Β) Ισχυρού οξέος με ασθενή βάση
Γ) Ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ
Δ) Σε καμία περίπτωση

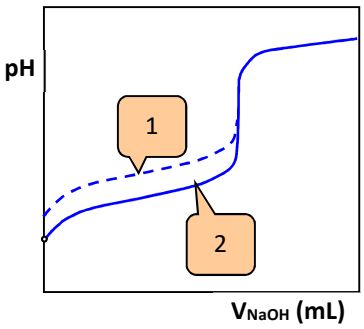
16.23. Με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί, να απαντήσετε στις ερωτήσεις i, ii και iii:



i. Σε ποιο σημείο της καμπύλης το διάλυμα ογκομέτρησης συμπεριφέρεται ως ρυθμιστικό;
Α) Στο Α Β) Στο Β Γ) Στο Γ Δ) Στο Δ
ii. Ποιο σημείο αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης;
Α) Το Α Β) Το Β Γ) Το Γ Δ) Το Δ
iii. Η καμπύλη περιγράφει την ογκομέτρηση:
Α) ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης
Β) ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης
Γ) ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος
Δ) ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ασθενούς βάσης

16.24. Η ακρίβεια της ογκομετρικής μεθόδου εξαρτάται:
Α) από το πόσο κοντά είναι το ισοδύναμο με το τελικό σημείο
Β) από την ακρίβεια υπολογισμού της συγκέντρωσης του πρότυπου διαλύματος
Γ) από την ακρίβεια υπολογισμού των όγκων των διαλυμάτων
Δ) από όλα τα παραπάνω

16.25. Οι καμπύλες με τις επισημάνσεις 1 και 2 έχουν ληφθεί με την ογκομέτρηση ίσων όγκων δειγμάτων δύο διαφορετικών οξέων με το ίδιο πρότυπο διάλυμα (NaOH 0,1 M). Ποια συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν για τις συγκεντρώσεις και την ισχύ των δύο οξέων;



Α) Οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες, αλλά το οξύ 1 είναι ασθενέστερο από το οξύ 2
Β) Οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες, αλλά το οξύ 1 είναι ισχυρότερο από το οξύ 2
Γ) Τα δύο οξέα έχουν την ίδια ισχύ, αλλά το οξύ 2 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση
Δ) Τα δύο οξέα έχουν την ίδια ισχύ, αλλά το οξύ 1 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση

16.26. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH μπορεί να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COOH 0,2 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M;
Α) 14 Β) 5 Γ) 7 Δ) 9

16.27. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH είναι δυνατόν να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl 0,01 M;
Α) 2 Β) 7 Γ) 9 Δ) 5

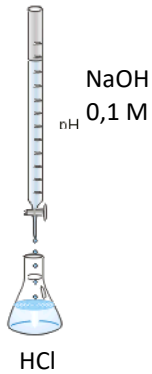
16.28. Ογκομετρούμε διάλυμα NH_3 άγνωστης συγκέντρωσης με πρότυπο διάλυμα HCl, παρουσία κατάλληλου δείκτη. Παρατηρούμε ότι στο μέσο της ογκομέτρησης το pH έχει τιμή 9. Ποια τιμή για την σταθερά pK_b της NH_3, που υπολογίζεται με βάση το δεδομένα αυτά; θ=25ºC.
Α) 9 Β) 5 Γ) 10^{-5} Δ) 10^{-9}

16.29. Ποιος ο καταλληλότερος δείκτης για την ταυτοποίηση του ισοδύναμου σημείου της ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) με πρότυπο διάλυμα NH_3 ($K_b = 10^{-5}$), στους 25ºC; Στην παρένθεση οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα.
Α) Ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)
Β) Φαινολοφθαλεΐνη pH: (8,3 - 10,1)
Γ) Κίτρινο της αλιζαρίνης (pH: 10 - 12)
Δ) Κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

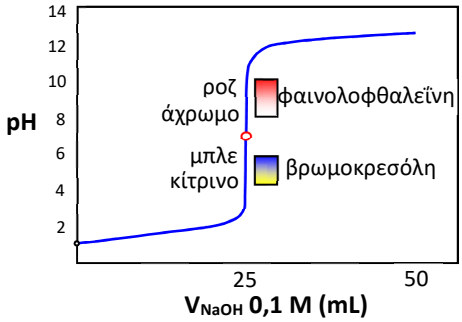
16.30. Ογκομετρούμε διάλυμα $NaHCO_3$ με πρότυπο διάλυμα NaOH. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης αυτής το διάλυμα θα είναι:
Α) Βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων HCO_3^{2-}
Β) Βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων CO_3^{2-}
Γ) Όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων Na^+
Δ) Όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων HCO_3^-

16.31. Να συμπληρωθεί με τις λέξεις που λείπουν οι παρακάτω ορισμοί:
Α) Η …….. είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεων ……. με …….. διάλυμα οξέος. Αλκαλιμετρία έχουμε όταν ογκομετρείται ένα ……..… με …… διάλυμα ……..…
Β) Ογκομέτρηση είναι η διαδικασία …….. προσδιορισμού μιας ουσίας με μέτρηση του όγκου διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (……. διαλύματος) που χρειάζεται για την …….. αντίδραση με την ουσία.
Γ) Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ……., όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ……. ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του …… διαλύματος.
Δ) Το σημείο όπου παρατηρείται η ……. αλλαγή του ογκομετρούμενου διαλύματος ονομάζεται …….. σημείο ή πέρας ογκομέτρησης.
Ε) Καμπύλη ογκομέτρησης είναι η γραφική παράσταση της τιμής του … του ογκομετρούμενου διαλύματος, όπως μετριέται με ένα ……, σε συνάρτηση με τον …… του προστιθέμενου …… διαλύματος.

16.32. Στο διπλανό σχήμα απεικονίζεται μία ογκομέτρηση ……. Πιο συγκεκριμένα, πρόκειται για …… Στην ογκομέτρηση αυτή το πρότυπο διάλυμα είναι το διάλυμα του ……., ενώ στην κωνική φιάλη περιέχεται διάλυμα …… Αρχικά το pH που παρατηρείται είναι ……., στο ισοδύναμο σημείο είναι ……, ενώ μετά το πέρας της ογκομέτρησης είναι …….



16.33. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η καμπύλη ογκομέτρησης κατά την οποία διάλυμα HCl ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH.



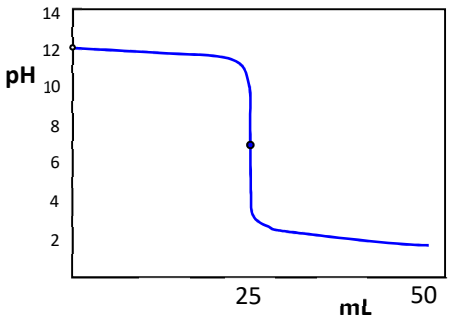
Το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης επέρχεται όταν έχουμε προσθέσει … mL NaOH και αντιστοιχεί σε pH ίσο με ….

Αν χρησιμοποιήσουμε σαν δείκτη φαινολοφθαλεΐνη, το διάλυμα πριν το τελικό εμφανίζεται ……., ενώ μετά το τελικό σημείο έχει …….. χρώμα. Έτσι, π.χ. με την προσθήκη 30 mL διαλύματος NaOH το διάλυμα έχει …….. χρώμα.
Αν χρησιμοποιήσουμε σαν δείκτη βρωμοκρεσόλη το διάλυμα πριν το τελικό σημείο εμφανίζεται ……, ενώ μετά το τελικό σημείο έχει …….. χρώμα. Έτσι, π.χ. με την προσθήκη 15 mL διαλύματος NaOH το διάλυμα έχει …….. χρώμα.

16.34. Χημικό εργαστήριο διαθέτει τρεις δείκτες, τον Α (8,0-9,9), τον Β (6-7,6) και τον Γ (3,9-5,4), οι οποίοι χρωματίζουν ένα διάλυμα χαρακτηριστικά, όταν το pH του βρίσκεται εκτός των ορίων που αναγράφονται μέσα στις παρενθέσεις. Ποιον από τους τρεις αυτούς δείκτες θα χρησιμοποιούσατε, για την ογκομέτρηση εξουδετέρωσης διαλύματος KOH 0,1 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

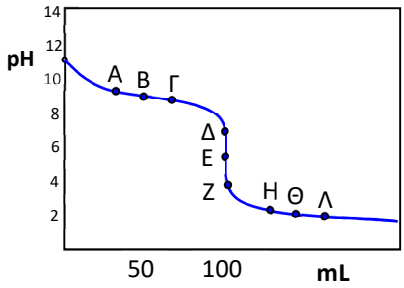
16.35. Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή όχι.
Α) Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης όπου έχει αντιδράσει πλήρως η ουσία (στοιχειομετρικά) με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Β) Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του διαλύματος ενός οξέος με μέτρηση του όγκου ενός πρότυπου διαλύματος βάσης που απαιτείται για την εξουδετέρωσή του ονομάζεται αλκαλιμετρία.

16.36. Διάλυμα NaOH όγκου V_β και συγκέντρωσης c_β ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl συγκέντρωσης c_o και λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί.



Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λανθασμένες (Λ);
Α) Η ογκομέτρηση εξουδετέρωσης χαρακτηρίζεται ως οξυμετρία
Β) Πριν την έναρξη της ογκομέτρησης ισχύει: pH = 12
Γ) Όταν έχουμε προσθέσει 40 mL διαλύματος HCl έχουμε περίσσεια οξέος
Δ) Αν V_β = 25 mL, τότε $c_o = c_\beta$.

16.37. Λαμβάνοντας πληροφορίες από την καμπύλη ογκομέτρησης ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη που ακολουθεί, να σημειώσετε ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές (Σ) και ποιες λανθασμένες (Λ).



Α) Η παραπάνω καμπύλη είναι μία καμπύλη αλκαλιμετρίας
Β) Το pK του ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι η τεταγμένη του σημείου Ε
Γ) Το pH στα σημεία Α, Β και Γ μπορεί να υπολογιστεί με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch
Δ) Στα σημεία Η, Θ και Λ το πρότυπο διάλυμα μέσα στην προχοΐδα έχει το μεγαλύτερο όγκο.

16.38. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή όχι.
Α) Κατά την προσθήκη ενός δείκτη ΗΔ (ασθενές οξύ) σε ένα άχρωμο υδατικό διάλυμα, το χρώμα που παίρνει τελικά το διάλυμα εξαρτάται μόνο από τη σταθερά K_a(ΗΔ) του δείκτη.
Β) Κατά τη διάρκεια μιας ογκομέτρησης με οξέα ή βάσεις (οξυμετρία ή αλκαλιμετρία) το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος παραμένει σταθερό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Γ) Με την αραίωση υδατικού διαλύματος CH_3COOH 0,1 M που περιέχει δείκτη ΗΔ, ο λόγος των συγκεντρώσεων $[HΔ]/[Δ^-]$ αυξάνεται.
Δ) Με την αραίωση σε διπλάσιο όγκο υδατικού διαλύματος CH_3COOH 0,1 M / CH_3COONa 0,1 M που περιέχει δείκτη ΗΔ, ο λόγος των συγκεντρώσεων $[HΔ]/[Δ^-]$ αυξάνεται.

16.39. Διάλυμα CH_3COOH ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH.
α) Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, το διάλυμα είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Ποιος από τους πρωτολυτικούς δείκτες, ερυθρό του αιθυλίου ($pK_{aHΔ}$ = 5,5) και φαινολοφθαλεΐνη ($pK_{aHΔ}$ = 9), είναι κατάλληλος για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

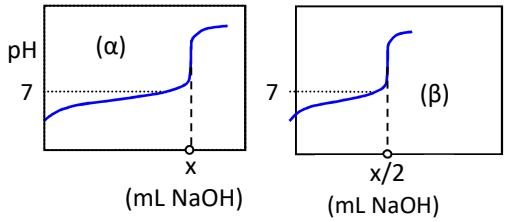
16.40. Σε ένα πείραμα ογκομέτρησης διαπιστώσαμε ότι 25 mL ενός διαλύματος H_2SO_4 απαίτησαν για πλήρη αντίδραση ακριβώς 50 mL πρότυπου διαλύματος KOH 0,1 M. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c του διαλύματος του H_2SO_4;

16.41. Σε μία οξυμετρία χρησιμοποιήθηκαν 20 mL διαλύματος μονοπρωτικής βάσης Β και πρότυπο υδατικό διάλυμα HCl 0,1 M. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης κατασκευάσαμε τον πίνακα που ακολουθεί:

Όγκος πρότυπου διαλύματος (mL)	pH
0,0	11,5
5,0	10,0
10,0	9,4
15,0	9,3
20,0	8,8
22,0	8,0
24,0	6,6
25,0	5,2
25,5	2,3
26,0	1,9

α) Ποιος όγκος πρότυπου διαλύματος έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο (κατά προσέγγιση);
β) Να εξηγήσετε γιατί η Β θα πρέπει να είναι ασθενής βάση.
γ) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος της ασθενούς βάσης θεωρώντας το παραπάνω ισοδύναμο σημείο;
δ) Γιατί το pH μεταβάλλεται ελαφρά μεταξύ της προσθήκης των 10 mL και των 15 mL του διαλύματος του HCl;

16.42. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα CH_3COOH, το Α και το Β με συγκεντρώσεις c_A και c_B, αντίστοιχα, καθώς και πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c. Ποσότητα του διαλύματος Α όγκου x (mL) ογκομετρείται με το πρότυπο διάλυμα, ενώ ίσος όγκος x (mL) από το Β ογκομετρείται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα. Λαμβάνουμε έτσι τις καμπύλες ογκομέτρησης (α) και (β) που ακολουθούν. Παρατηρούμε ότι στην καμπύλη (α) απαιτούνται x mL μέχρι το ισοδύναμο σημείο, ενώ στην καμπύλη (β) απαιτούνται (x/2) mL μέχρι το ισοδύναμο σημείο.

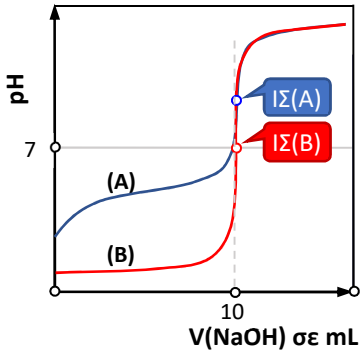


α) Να εξηγήσετε γιατί στο ισοδύναμο σημείο και των δύο ογκομετρήσεων το pH είναι βασικό.
β) Να συγκρίνετε: i. Τις συγκεντρώσεις c_A και c_B του CH_3COOH στα Α και Β. ii. Τα pH των Α και Β πριν την έναρξη της ογκομέτρησης. iii. Τους βαθμούς ιοντισμού του CH_3COOH στα διαλύματα Α και Β.
γ) Να συγκρίνετε τα pH των: i. (α) και (β) στα ισοδύναμα σημεία. ii. (α) και (β) όταν έχουμε προσθέσει x/2 mL και x/4 mL, αντίστοιχα.
θ=25°C. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

16.43. Η αμμωνία (NH_3) περιέχεται σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των μαλλιών. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα προϊόντα αυτά είναι περίπου 10% w/v. 10 mL ενός τέτοιου προϊόντος αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 mL. 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα ογκομετρούνται με διάλυμα HCl 0,1 M, παρουσία δείκτη. Παρατηρήθηκε ότι μέχρι το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 30 mL του πρότυπου διαλύματος.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος της NH_3.
β) Να εξηγήσετε αν το προϊόν της βαφής είναι σύμφωνο με την προδιαγραφή περιεκτικότητας σε NH_3.

16.44. 10 mL διαλύματος NaOH ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M παρουσία φαινολοφθαλεΐνης. Το τελικό σημείο παρατηρείται με την προσθήκη 20 mL πρότυπου διαλύματος. Να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση του διαλύματος του NaOH.
β) Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που έχει προστεθεί όταν pH = 12.

16.45. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες για τις παρακάτω ογκομετρήσεις:
I. Ογκομέτρηση 40 mL διαλύματος (Δ1) HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,4 M.
II. Ογκομέτρηση 40 mL διαλύματος (Δ2) CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,4 M.



α) Να γίνει αντιστοίχιση των ογκομετρήσεων I και II με τις καμπύλες (Α) και (Β). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με τη σύγκριση των pH στα αντίστοιχα ισοδύναμα σημεία, ΙΣ(Α) και ΙΣ(Β).
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Δ1 και Δ2 και να υπολογιστούν τα pH τους πριν την έναρξη της ογκομέτρησης.
γ) Να εξηγήσετε γιατί μετά το ισοδύναμο σημείο (Α) τα pH των δύο διαλυμάτων πρακτικά ταυτίζονται.
Τα διαλύματα έχουν σταθερή θερμοκρασία 25°C.

16.46. Να υπολογίσετε το pH που προκύπτει όταν οι ακόλουθες ποσότητες διαλύματος NaOH 0,1 M έχουν προστεθεί σε 50 mL HCl 0,1 M: α) 49 mL, β) 49,9 mL, γ) 50 mL, δ) 50,1 mL, ε) 51 mL. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρήσετε ότι ο τελικός όγκος είναι 100 mL.

16.47. Το κυανού της θυμόλης είναι ένας δείκτης με δύο περιοχές χρωματικής αλλαγής, στην όξινη περιοχή σε pH = 1,2-2,8 (από κόκκινο σε κίτρινο) και στη βασική περιοχή σε pH = 8-9,6 (από κίτρινο σε μπλε).
α) Να εξηγήσετε γιατί ο δείκτης αυτός είναι ακατάλληλος για την ογκομέτρηση διαλύματος HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH στην όξινη περιοχή. Να εξηγήσετε το είδος του

σφάλματος (αν θα προσδιοριστεί μεγαλύτερη ή μικρότερη συγκέντρωση για το διάλυμα HCl από την πραγματική). Τι είδος σφάλματος θα έχουμε αν χρησιμοποιήσουμε το δείκτη αυτό στη βασική του περιοχή;
β) Φοιτητής χρησιμοποίησε τον δείκτη αυτό για την παραπάνω ογκομέτρηση και σταμάτησε τη διαδικασία στο pH = 2. Να εξηγήσετε γιατί δεν παρατήρησε απότομη χρωματική αλλαγή.
γ) Σταγόνες του δείκτη προστίθενται σε διάλυμα που περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Η προσθήκη του δείκτη δε μεταβάλλει το pH του διαλύματος.

16.48. 25 mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ ογκομετρούνται με διάλυμα HCl 0,1 M, οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν 25 mL του πρότυπου διαλύματος.
α) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος $Ba(OH)_2$;
β) Να σχεδιάσετε κατά προσέγγιση την καμπύλη εξουδετέρωσης, σημειώνοντας το pH πριν την έναρξη της ογκομέτρησης, καθώς και το ισοδύναμο σημείο.
γ) Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι ο καταλληλότερος για την εύρεση του τελικού σημείου;
I. Κυανού της βρωμοθυμόλης, $K_a(HΔ) = 8\cdot 10^{-8}$.
II. 2,4-δινιτροφαινόλη, $K_a(HΔ) = 10^{-4}$.
III. Θυμολοφθαλεΐνη, $K_a(HΔ) = 10^{-10}$.
δ) Να εξηγήσετε τα προβλήματα που θα έχει η επιλογή του δείκτη 2,4-δινιτροφαινόλη.

16.49. Το N που περιέχεται σε οργανικές ενώσεις προσδιορίζεται με μετατροπή του σε NH_3 (μέθοδος Kjeldahl). Με βάση τη μέθοδο αυτή, η NH_3 που προκύπτει από 2 g δείγματος οργανικής ένωσης συλλέγεται σε περίσσεια διαλύματος HCl 0,1 M όγκου 50 mL. Η περίσσεια του HCl ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M, οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτούνται 20 mL. Να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα % w/w του δείγματος σε N.

16.50. Διάλυμα HCl όγκου V_o και συγκέντρωσης c_o ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης $c_β$.
α) Να αποδειχθεί ότι πριν από το ισοδύναμο σημείο ισχύει:

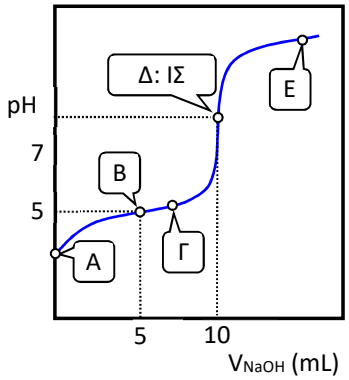
$$[H_3O^+] = \frac{c_o V_o - c_β V_β}{V_o + V_β}$$

όπου $V_β$ ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που έχει προστεθεί.
β) Να αποδειχθεί ότι μετά το ισοδύναμο σημείο ισχύει:

$$[H_3O^+] = \frac{V_o + V_β}{c_β V_β - c_o V_o} K_w$$

όπου $V_β$ ο συνολικός όγκος του πρότυπου διαλύματος που έχει προστεθεί.

16.51. Δίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης 10 mL διαλύματος ασθενούς οξέος HA, με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.



α) Με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης να εξηγήσετε γιατί το οξύ HA είναι <u>ασθενές</u> οξύ.
β) Να υπολογίσετε: i. τη συγκέντρωση του διαλύματος του HA και ii. τη σταθερά ιοντισμού K_a του HA.
γ) Σε ποιο ή ποια από τα σημεία A-E που βρίσκονται πάνω στην καμπύλη, i. υπάρχει στη φιάλη ογκομέτρησης μόνο το άλας NaA; ii. υπάρχει στη φιάλη ογκομέτρησης το άλας NaA και το οξύ HA; iii. υπάρχει περίσσεια της βάσης;
δ) Στο τέλος της ογκομέτρησης η καμπύλη τείνει ασυμπτωτικά προς μια τιμή pH. Ποια είναι αυτή η τιμή pH και γιατί;
ε) Δύο δείκτες $HΔ_1$ και $HΔ_2$ έχουν σταθερές ιοντισμού 10^{-4} και 10^{-9}, αντίστοιχα. i. Ποιος από τους δύο δείκτες είναι καταλληλότερος για την παραπάνω ογκομέτρηση; ii. Να εξηγήσετε ποιο αποτέλεσμα θα είχε στους υπολογισμούς της συγκέντρωσης του αγνώστου η λανθασμένη επιλογή του δείκτη. iii. Για το δείκτης $HΔ_1$ το όξινο χρώμα είναι κίτρινο και το βασικό χρώμα είναι μπλε. Ποιο χρώμα θα έχει ο δείκτης στο αρχικό διάλυμα του οξέος HA;

16.52. 50 mL διαλύματος NH_3 συγκέντρωσης 0,2 M ($K_b = 10^{-5}$) ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M.
α) Να υπολογίσετε τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο και το pH στο σημείο αυτό. θ=25°C. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.
β) Να εξηγήσετε πως θα μεταβληθεί ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο και το pH στο σημείο αυτό: i. αν πριν την έναρξη της ογκομέτρησης προστεθούν στο ογκομετρούμενο διάλυμα 50 mL νερού και ii. αν χρησιμοποιηθεί πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M αντί για 0,2 M.

16.53. Ογκομετρούμε 20 mL διαλύματος ασθενούς βάσης B συγκέντρωσης c με πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M λαμβάνοντας την αντίστοιχη καμπύλη ογκομέτρησης. Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη 10 mL πρότυπου διαλύματος το pH έχει τιμή 7, ενώ με την προσθήκη επιπλέον 10 mL επέρχεται το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της βάσης B;
β) i. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c; ii. Ποιο το pH στο ισοδύναμο σημείο;
γ) Πόσα mL πρότυπου διαλύματος έχουν προστεθεί συνολικά, όταν pH = 2;
θ=25°C. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις σε όλες τις περιπτώσεις.

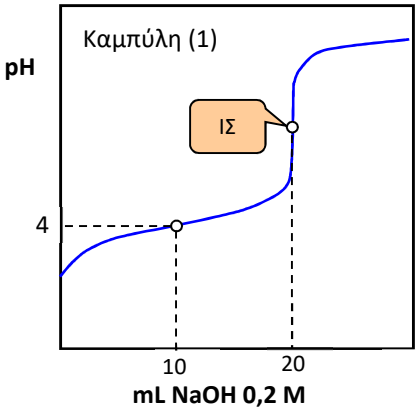
16.54. Διάλυμα (Υ1) περιέχει το ασθενές μονοπρωτικό οξύ ΗΧ σε συγκέντρωση c. Σε 25 mL του διαλύματος Υ1 προσθέτουμε σταγόνες δείκτη ΗΔ ($pK_{a,HΔ}$ = 7) και στη συνέχεια 25 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Το διάλυμα (Υ2) που προκύπτει έχει όγκο 50 mL και σε αυτό ισχύει: [ΗΔ] = 300·[$Δ^-$]. Σε όλη την ποσότητα του Υ2 προσθέτουμε επιπλέον 25 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 75 mL και σε αυτό ισχύει: [ΗΔ] = 100·[$Δ^-$]. Να υπολογιστεί η τιμή της συγκέντρωσης c του διαλύματος Υ1 καθώς και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του οξέος ΗΧ. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

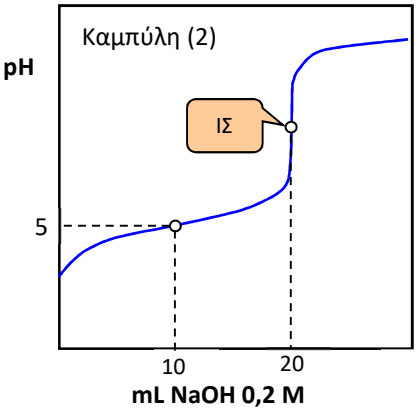
16.55. Οι καμπύλες (1) και (2) παριστάνουν τις καμπύλες ογκομέτρησης ίσων όγκων ενός διαλύματος CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) 0,2 M και ενός διαλύματος οξέος HCOOH με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M.

α) Ποια καμπύλη αντιστοιχεί στο CH_3COOH και ποια στο HCOOH;

β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος του HCOOH καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του.

γ) Να υπολογίσετε το pH στο ισοδύναμο σημείο (ΙΣ) κατά την ογκομέτρηση του HCOOH. Τα διαλύματα είναι σε θερμοκρασία θ=25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.





16.56. Το ξίδι είναι αραιό διάλυμα οξικού οξέος (CH_3COOH) και παρασκευάζεται με οξική ζύμωση του κρασιού. Η συγκέντρωση του ξιδιού του εμπορίου σε οξικό οξύ εκφράζεται σε βαθμούς που δηλώνουν την % w/v περιεκτικότητά του. Για να προσδιορίσουμε τους βαθμούς ξιδιού του εμπορίου εκτελούμε τα εξής πειράματα.

<u>1. Παρασκευή πρότυπου διαλύματος NaOH 0,1 M</u>. Διαθέτουμε διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης. Ογκομετρούμε 10 mL από το διάλυμα αυτό με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Παρατηρούμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν ακριβώς 12,5 mL από το πρότυπο διάλυμα. α) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH; β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε κάποια ποσότητα του διαλύματος NaOH, ώστε να προκύψουν 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M;

<u>2. Προσδιορισμός των βαθμών δείγματος ξιδιού.</u> Παίρνουμε 10 mL ακριβώς από το δείγμα του ξιδιού και τα αραιώνουμε με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 mL. 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα ογκομετρούνται με το πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M που παρασκευάσαμε στο βήμα 1. Παρατηρούμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν ακριβώς 8 mL από το πρότυπο διάλυμα. γ) Ποια η συγκέντρωση του αραιωμένου δείγματος ξιδιού σε CH_3COOH; δ) Πόσους βαθμούς είναι το αρχικό δείγμα ξιδιού; Να θεωρήσετε ότι το μόνο οξύ που υπάρχει στο διάλυμα είναι το αιθανικό οξύ.

Χημεία και… τέρατα: «Πισίνες και . . . δείκτες»

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται στις χλωριωμένες πισίνες για τον εύκολο έλεγχο του pH. Το καλύτερο pH είναι περίπου 7,4, έτσι ώστε και να μην ευνοείται η ανάπτυξη μυκήτων και να μην καταστρέφονται τα υδραυλικά μέρη. Χρησιμοποιείται π.χ. το κόκκινο της φαινόλης, που αλλάζει χρώμα μεταξύ 6-8 (από κίτρινο σε κόκκινο). Αν η τιμή του pH ανέβει πάνω από την επιθυμητή τιμή (έντονο κόκκινο χρώμα) ρυθμίζεται με την προσθήκη υδροχλωρικού ή θειικού οξέος, μέχρις ότου το χρώμα να επανέλθει στα επιθυμητά επίπεδα.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 16

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-11 να σημειώσετε απλά τη σωστή απάντηση (4x11 = 44 μονάδες).

1. Δείκτης ΗΔ έχει σταθερά ιοντισμού $K_a = 10^{-5}$. Σε pH < 4 το χρώμα είναι κόκκινο, ενώ σε pH > 6 το χρώμα του είναι κίτρινο. Τι από τα παρακάτω ισχύει για διαλύματα του δείκτη αυτού;
Α) Ο δείκτης εμφανίζει κόκκινο χρώμα όταν $[HΔ] / [Δ^-] = 1/10$
Β) Όταν $[HΔ] / [Δ^-] > 100$ το διάλυμα θα έχει pH = 4
Γ) Ο δείκτης εμφανίζει κίτρινο χρώμα όταν $[HΔ] / [Δ^-] > 10$
Δ) Δεν ισχύει τίποτε από τα παραπάνω

2. Ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου έχει: $K_a(HΔ) = 10^{-5}$. Η όξινη μορφή του δείκτη έχει χρώμα κόκκινο, ενώ η βασική μορφή του, κίτρινο. Αν ο δείκτης αυτός προστεθεί σε άχρωμο ουδέτερο διάλυμα, το χρώμα το διαλύματος θα:
Α) παραμείνει άχρωμο Β) γίνει κόκκινο
Γ) γίνει πορτοκαλί Δ) γίνει κίτρινο

3. Δύο φιάλες Α και Β περιέχουν δύο διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης. Στη φιάλη Α περιέχονται 25 mL διαλύματος NaOH και στη φιάλη Β, 25 mL διαλύματος NH_3. Τα δύο διαλύματα ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Τα δύο διαλύματα Α και Β έχουν το ίδιο αρχικό pH
Β) Τα δύο διαλύματα απαιτούν τον ίδιο όγκο του πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο
Γ) Στο ισοδύναμο σημείο και των δύο ογκομετρήσεων ισχύει: pH = 7
Δ) Στο ισοδύναμο σημείο και των δύο ογκομετρήσεων ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$

4. Για να βρούμε με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια το ισοδύναμο σημείο κατά την εξουδετέρωση διαλύματος $HClO_4$ με πρότυπο διάλυμα KOH, ποιον από τους παρακάτω δείκτες (Α, Β, Γ, Δ) πρέπει να χρησιμοποιήσουμε;
Α) το δείκτη Α με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 8,3-10,0
Β) το δείκτη Β με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 6,0-7,6
Γ) το δείκτη Γ με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 3,9-5,7
Δ) το δείκτη Δ με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 9,1-11,2

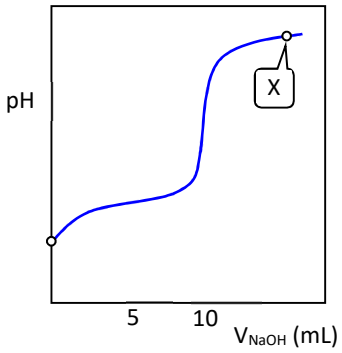
5. Ογκομετρούμε υδατικό διάλυμα CH_3COOH (με σταθερά ιοντισμού K_a) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M, παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (περιοχή αλλαγής χρώματος 8,2-10, από άχρωμο σε κόκκινο), μέχρις ότου εμφανιστεί κόκκινο χρώμα στο διάλυμα. Στο σημείο αυτό το pH είναι:
Α) ίσο με pK_a
Β) πολύ κοντά στην τιμή 7
Γ) ίσο με 10 ή λίγο μεγαλύτερο
Δ) ίσο με 13

6. Διάλυμα HOCl ($K_a = 10^{-8}$) συγκέντρωσης 0,2 M ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι ο πλέον κατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή (σε παρένθεση η τιμή της σταθεράς pK_a του αντίστοιχου δείκτη);
Α) Θυμολοφθαλεΐνη (9,9)
Β) Κυανού της βρωμοθυμόλης (7,1)
Γ) Πράσινο της βρωμοκρεσόλης (4,7)
Δ) Κυανού της βρωμοφαινόλης (3,8)

7. 50 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω πληροφορίες δεν μπορούμε να πάρουμε από την καμπύλη ογκομέτρησης που θα προκύψει;
Α) Την σταθερά pK_a του ΗΑ
Β) Τη σχετική μοριακή μάζα του ΗΑ
Γ) Την τιμή της c
Δ) Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος που θα σχηματιστεί όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα της βάσης σε σχέση με το ισοδύναμο σημείο

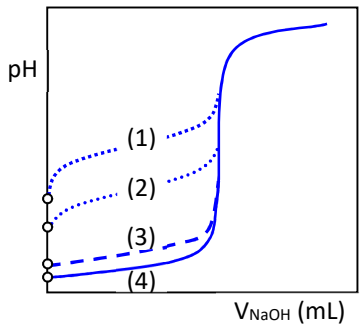
8. Μία ειδική κόλλα stick έχει ροζ χρώμα όταν βρίσκεται στο σωλήνα που περιέχει την κόλλα, αλλά γίνεται άχρωμη όταν εφαρμόζεται σε μία επιφάνεια. Περιέχει το δείκτη φαινολοφθαλεΐνη και μικρή ποσότητα βάσης, ο συνδυασμός των οποίων παράγει το ροζ χρώμα. Σε χαμηλότερα pH ο δείκτης γίνεται άχρωμος. Ποια από τις παρακάτω ουσίες του αέρα είναι πιθανόν να μετατρέπει την κόλλα σε άχρωμη;
Α) N_2 Β) O_2 Γ) He Δ) CO_2

9. Το διάγραμμα που ακολουθεί αντιστοιχεί στην καμπύλη ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH.



Στο σημείο που απεικονίζεται με το Χ, τι υπάρχει στο διάλυμα της ογκομέτρησης;
Α) Μόνο το CH_3COOH
Β) Μόνο το CH_3COONa
Γ) CH_3COONa και NaOH
Δ) CH_3COONa και CH_3COOH

10. Ογκομετρούμε τέσσερα διαφορετικά διαλύματα που περιέχουν τα οξέα ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ και ΗΔ ίσου όγκου με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH. Λαμβάνουμε έτσι, αντίστοιχα, τις καμπύλες (1), (2), (3) και (4).



Για τις ογκομετρήσεις αυτές ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν ισχύει;
Α) Το πιο ισχυρό είναι το οξύ ΗΔ
Β) Σε όλες τις περιπτώσεις στο ισοδύναμο σημείο ισχύει pH = 7
Γ) Σε όλες τις περιπτώσεις το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι το ίδιο
Δ) Για τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ισχύει: $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$

11. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται δεδομένα για τρεις δείκτες, I, II και III.
Δείκτης I: Μπλε της βρωμοθυμόλης
Δείκτης II: Μπλε της θυμόλης
Δείκτης III: Πορτοκαλί του μεθυλίου

Δείκτης	Χρωματική αλλαγή	Περιοχή pH
I	Κίτρινο - μπλε	6,2 - 7,6
II	Κόκκινο - κίτρινο	1,2 - 2,8
III	Κόκκινο - κίτρινο	3,1 - 4,4

Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH και οι τρεις δείκτες εμφανίζουν κίτρινο χρώμα;
Α) 1,9
Β) 2,9
Γ) 4,7
Δ) 8,7

12. Κατά τη διάρκεια μιας ογκομέτρησης αλκαλιμετρίας παρατηρήθηκε μικρή απώλεια πρότυπου διαλύματος, λόγω διαρροής του από την προχοΐδα.
α) Πώς θα επηρεαστεί το ισοδύναμο και πώς το τελικό σημείο της ογκομέτρησης;
β) Η συγκέντρωση του ογκομετρούμενου διαλύματος θα βρεθεί μεγαλύτερη ή μικρότερη της πραγματικής;
Να δικαιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **4 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

13. Να αναφέρετε 3 λόγους που μπορεί να προκαλέσουν σφάλμα σε μία ογκομέτρηση. **3 μονάδες**

.....

.....

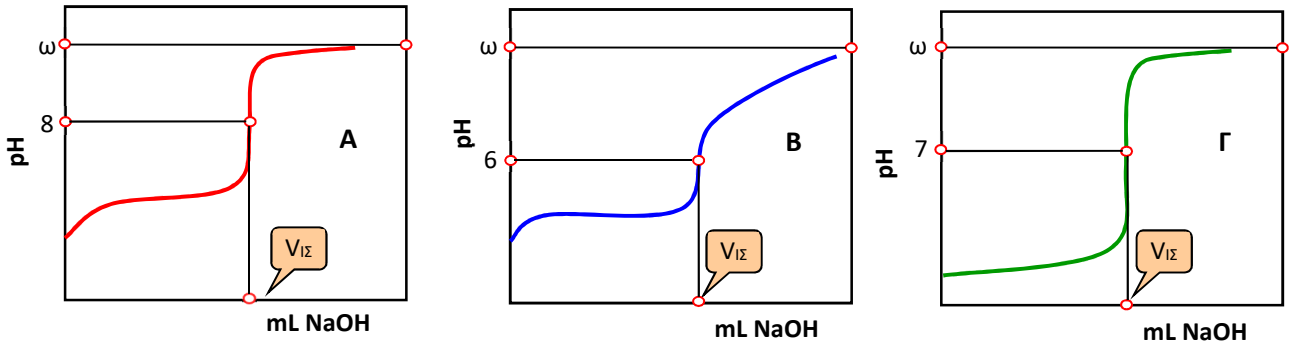
.....

.....

14. Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες.
Α) Όσο πιο κοντά είναι το ισοδύναμο σημείο με το τελικό σημείο τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.
Β) Τόσο σε μία αλκαλιμετρία όσο και σε μία οξυμετρία, το τελικό σημείο θα πρέπει να βρίσκεται στο πεδίο pH αλλαγής χρώματος του πρωτολυτικού δείκτη που χρησιμοποιείται.
Γ) Η αλκαλιμετρία και η οξυμετρία είναι ογκομετρήσεις που στηρίζονται σε αντιδράσεις εξουδετέρωσης μεταξύ της όξινης και της βασικής μορφής ενός δείκτη.
Δ) Η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας μέσω της μέτρησης του όγκου πρότυπου διαλύματος που αντιδρά πλήρως με την ουσία αυτή ονομάζεται ογκομέτρηση.
Ε) Σε μια ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ, το ογκομετρούμενο διάλυμα εμφανίζει στο ισοδύναμο σημείο pH < 7.

5 μονάδες

15. Δίνονται οι παρακάτω καμπύλες τιτλοδότησης μονοπρωτικού οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH 10^{-3} M:



α) Να εξηγήσετε ποια από τις τρεις καμπύλες είναι λανθασμένη.
β) Να εξηγήσετε ποια από τις τρεις καμπύλες αντιστοιχεί στην τιτλοδότηση ενός ασθενούς οξέος.
γ) Να υπολογίστε την τιμή του ω στους 25°C. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

16. Δύο μαθητές Α και Β ογκομέτρησαν, ξεχωριστά ο καθένας, 25 mL του ίδιου αγνώστου διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Ο μαθητής Α χρησιμοποίησε ως δείκτη φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2-10 και προσδιόρισε τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα ίση με c_A. Ο μαθητής Β χρησιμοποίησε ως δείκτη κόκκινο του μεθυλίου με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4,7-6,2 και προσδιόρισε τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα ίση με c_B.
α) Ποιος μαθητής προσδιόρισε ακριβέστερα τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα;
β) Ποια από τις συγκεντρώσεις c_A και c_B είναι μεγαλύτερη;
γ) Να αναφέρετε δύο παράγοντες που γενικότερα επηρεάζουν το κατακόρυφο τμήμα μιας καμπύλης ογκομέτρησης οξυμετρίας ή αλκαλιμετρίας.
Να αιτιολογήσετε όλες τις απαντήσεις σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ] **10 μονάδες**

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

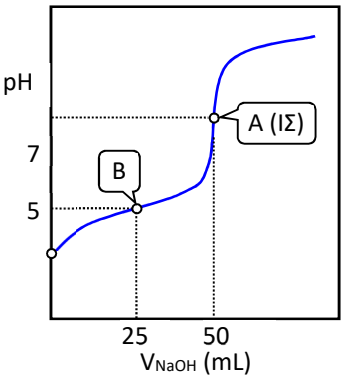
.....

.....

.....

.....

17. Υδατικό διάλυμα Δ_1 περιέχει ασθενές οξύ ΗΑ. 50 mL του διαλύματος Δ_1 ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα Δ_2 NaOH συγκέντρωσης 0,2 M. Στο διπλανό σχήμα δίνεται η καμπύλη της ογκομέτρησης:



Για την πλήρη εξουδετέρωση του ΗΑ απαιτούνται 50 mL του διαλύματος Δ_2.

1. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του οξέος ΗΑ στο διάλυμα Δ_1.

2. α) Στο σημείο Β της καμπύλης ογκομέτρησης έχουν προστεθεί 25 mL του προτύπου διαλύματος Δ_2 και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι 5. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος ΗΑ.

β) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

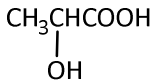
3. Υδατικό διάλυμα Δ_3 ασθενούς οξέος ΗΒ 0,1 M έχει pH = 2,5. Ποιο από τα δύο οξέα ΗΑ, ΗΒ είναι το ισχυρότερο;

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

20 μονάδες [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18. Το γαλακτικό οξύ (Γ.Ο.) με τον ακόλουθο συντακτικό τύπο,



απαντά σε πολλά τρόφιμα. Η %w/w περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ είναι ένας δείκτης ποιότητας των τροφίμων. Από ένα γιαούρτι λαμβάνουμε δείγμα 10 g τα οποία διαλύονται σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 30 mL (διάλυμα Δ1). Στη συνέχεια ογκομετρούμε το Δ1 με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,05 M. Για το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 20 mL προτύπου διαλύματος.

α) Να υπολογίσετε το pH στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης (το οποίο θεωρούμε και ως ισοδύναμο σημείο).

β) Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε γαλακτικό οξύ.

Για το γαλακτικό οξύ, $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$ στους 25ºC. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

5 μονάδες [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2019]

17

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΕΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ pH - ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Γενικά, όταν αναμιγνύουμε ένα διάλυμα που περιέχει μια διαλυμένη ουσία με ένα άλλο διάλυμα που περιέχει άλλη διαλυμένη ουσία διακρίνουμε 2 βασικές περιπτώσεις:

Προσοχή: Η σχέση της ανάμιξης $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_{τελ} \cdot V_{τελ}$ δεν ισχύει αν οι διαλυμένες ουσίες στα δύο αρχικά διαλύματα είναι διαφορετικές.

Περίπτωση 1. Οι δύο ουσίες <u>δεν</u> αντιδρούν. Εκτελούμε συνήθως τα εξής βήματα:

i. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ουσιών στο τελικό διάλυμα (π.χ. με τύπους αραίωσης διαλυμάτων ή με βάση τον ορισμό της συγκέντρωσης).

ii. Αναγνωρίζουμε την περίπτωση που έχουμε (Ε.Κ.Ι., ρυθμιστικό διάλυμα, διάλυμα άλατος, διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη). Και φυσικά από εκεί και πέρα στους ιοντισμούς ή τις διαστάσεις θα εργαστούμε, όπως πάντα, με συγκεντρώσεις.

Στις ενότητες 7-10 συναντήσαμε τις εξής βασικές περιπτώσεις προβλημάτων:

- Διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων (ενότητα 7)
- Διαλύματα ασθενών οξέων ή ασθενών βάσεων (ενότητα 8)
- Διαλύματα αλάτων - Αντίδραση εξουδετέρωσης (ενότητα 9).

Από την ενότητα 9 και μετά αντιμετωπίσαμε περιπτώσεις στις οποίες αναμιγνύουμε διαλύματα <u>διαφορετικών</u> διαλυμένων ουσιών. Στην ενότητα αυτή θα συνοψίσουμε τις παραπάνω περιπτώσεις.

Περίπτωση 2. Οι δύο διαλυμένες ουσίες αντιδρούν, με αντίδραση κατά Arrhenius, δηλαδή εξουδετέρωσης ή διπλής αντικατάστασης. Στις περιπτώσεις αυτές εκτελούμε συνήθως τα εξής βήματα:

i. Γράφουμε την εξίσωση της αντίδρασης και υπολογίζουμε ή συμβολίζουμε τις αρχικές ποσότητες σε mol.

ii. Εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς σε mol.

iii. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των σωμάτων που μένουν μετά την αντίδραση διαιρώντας με τον όγκο του <u>τελικού</u> διαλύματος.

iv. Αναγνωρίζουμε την περίπτωση που έχουμε (Ε.Κ.Ι., ρυθμιστικό διάλυμα, διάλυμα άλατος, διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη). Από εκεί και πέρα στους ιοντισμούς ή τις διαστάσεις θα εργαστούμε, όπως πάντα, με συγκεντρώσεις.

Βασικές περιπτώσεις αντιδράσεων

α) Αντιδράσεις εξουδετέρωσης

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ $\qquad$ $2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$

$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$ (R: $C_νH_{2ν+1}-$, $ν \geq 0$)

$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4$ (R: $C_νH_{2ν+1}-$, $ν \geq 0$)

$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ $\qquad$ $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$ $\qquad$ $RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl$ (R: $C_νH_{2ν+1}-$, $ν \geq 1$)

$B + HNO_3 \rightarrow BHNO_3$

$CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3COO(CH_3NH_3)$

β) Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης

$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

$NaA + HCl \rightarrow HA + NaCl$ (HA: ασθενές οξύ)

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$

$RNH_3Cl + NaOH \rightarrow RNH_2 + H_2O + NaCl$ (R: $C_\nu H_{2\nu+1}-$, $\nu \geq 1$)

Προβλήματα στα οποία απαιτείται διερεύνηση με βάση το pH

Υπάρχουν περιπτώσεις ανάμιξης διαλυμάτων κατά τις οποίες υπάρχει αντίδραση μεταξύ των διαλυμένων ουσιών (εξουδετέρωση, διπλή αντικατάσταση κτλ.), αλλά κάποια από τις δύο αρχικές ποσότητες δεν είναι γνωστή. Για να υπολογίσουμε την άγνωστη ποσότητα κάνουμε συνήθως διερεύνηση με βάση τη δοσμένη τιμή του pH του τελικού διαλύματος. Για να μην εξαντληθούμε από τις διάφορες περιπτώσεις θα δούμε μόνο μερικά βασικά παραδείγματα.

Κάποια από τις δύο ουσίες που αντιδρούν μπορεί να προστεθεί σε αέρια ή στερεή μορφή σε διάλυμα της άλλης, οπότε η μεταβολή όγκου του διαλύματος θεωρείται συνήθως αμελητέα.

Παράδειγμα: Η «εύκολη» περίπτωση !

Σε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M, όγκου 100 mL, προσθέτουμε n mol NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος και το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 5. Θα υπολογίσουμε την ποσότητα του NaOH(s) που προσθέσαμε. θ = 25°C. $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$.

Έστω n (mol) η ποσότητα του NaOH που προσθέσαμε.

$n(CH_3COOH) = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01$ mol

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	$\rightarrow CH_3COONa$	$+ H_2O$
Αρχικά	0,01	n		

Περίπτωση 1: n = 0,01 mol. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε πλήρη εξουδετέρωση, οπότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει αποκλειστικά μόνο το άλας (CH_3COONa) και βέβαια το pH θα είναι βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων CH_3COO^-. Καθώς το τελικό διάλυμα έχει pH = 5, η περίπτωση αυτή απορρίπτεται.

Καθώς δε γνωρίζουμε ποια από τις δύο αρχικές ποσότητες είναι σε περίσσεια, κάνουμε διερεύνηση με βάση τη γνωστή τιμή pH για το τελικό διάλυμα

Περίπτωση 2: n > 0,01 mol. Η βάση είναι σε περίσσεια, οπότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει το άλας CH_3COONa, καθώς και την περίσσεια της βάσης, οπότε το pH θα είναι και πάλι βασικό (δεν ισχύει). Δεν απομένει, λοιπόν, παρά η περίπτωση 3:

Περίπτωση 3: n < 0,01 mol, δηλαδή να έχουμε περίσσεια του ασθενούς οξέος (σχηματισμός ρυθμιστικού διαλύματος):

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	$\rightarrow CH_3COONa$	$+ H_2O$
Αρχικά	0,01	n		
Μεταβολές	− n	− n	n	
Τελικά	0,01 − n	−	n	

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις των δύο συστατικών και εργαζόμαστε κατά τα γνωστά (με Ε.Κ.Ι. ή τη γνωστή σχέση των ρυθμιστικών).

Στο προηγούμενο παράδειγμα τα πράγματα ήταν σχετικά εύκολα, καθώς η τιμή του pH στο τελικό διάλυμα απέκλειε τις δύο από τις τρεις περιπτώσεις στη διερεύνηση, οπότε ακολουθούμε υποχρεωτικά την τρίτη. Τι θα συνέβαινε, όμως, αν δεν μπορούσαμε με την πρώτη «ματιά» να βγάλουμε άκρη;

Παράδειγμα 2: Η «δύσκολη» περίπτωση !

Σε διάλυμα NH_4Cl 0,1 M όγκου 110 mL, προσθέτουμε ποσότητα NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Αν γνωρίζουμε ότι το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 10, ποια η ποσότητα του NaOH(s) που προσθέσαμε; θ=25°C. $K_b(NH_3)= 10^{-5}$.

$n(NH_4Cl) = 0,1\cdot 0,11 = 0,011$ mol

mol	NH_4Cl +	$NaOH$ →	NH_3 +	$NaCl$ +	H_2O
Αρχικά	0,011	n			

<u>Περίπτωση 1:</u> n = 0,011 mol. Στην περίπτωση αυτή έχουμε πλήρη αντίδραση, οπότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει μόνο NH_3 (το NaCl δεν συμμετέχει στον καθορισμό του pH του διαλύματος) και βέβαια το pH θα είναι βασικό.
<u>Περίπτωση 2:</u> n > 0,011 mol. Στην περίπτωση αυτή το NaOH είναι σε περίσσεια, οπότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3, καθώς και την περίσσεια του NaOH, οπότε το pH θα είναι και πάλι βασικό.
<u>Περίπτωση 3:</u> n < 0,011 mol. Στην περίπτωση αυτή το τελικό διάλυμα θα περιέχει την περίσσεια του NH_4Cl και τη σχηματιζόμενη NH_3 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Έστω n = 0,011 mol (πλήρης αντίδραση).

mol	NH_4Cl +	$NaOH$ →	NH_3 +	$NaCl$ +	H_2O
Αρχικά	0,011	0,011			
Μεταβολές	− 0,011	− 0,011	0,011		
Τελικά	–	–	0,011		

$$c(NH_3) = \frac{0,011\,\text{mol}}{0,11\,\text{L}} = 0,1\,\text{M}$$

mol/L	NH_3 +	H_2O ⇌	NH_4^+ +	OH^-
Ισορροπία	0,1 – x		x	x

Θεωρώντας την προσέγγιση 0,1 – x ≈ 0,1, έχουμε κατά τα γνωστά:

$$K_b = 10^{-5} = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]},\ [OH^-] = x = 10^{-3},\ pOH = 3,\ pH = 11$$

Δηλαδή, αν προσθέσουμε 0,011 mol NaOH(s) θα προκύψει διάλυμα με pH μεγαλύτερο από αυτό που θέλουμε (11 > 10). Επομένως, θα πρέπει να ισχύει: ω < 0,011 mol. Δηλαδή, ισχύει η περίπτωση 3:

mol	NH_4Cl +	$NaOH$ →	NH_3 +	$NaCl$ +	H_2O
Αρχικά	0,011	ω			
Μεταβολές	− ω	− ω	ω		
Τελικά	0,011 – ω	–	ω		

Από τη γνωστή σχέση για το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει, έχουμε:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o},\ 10^{-4} = 10^{-5} \cdot \frac{c_\beta}{c_o},\ c_\beta = 10 \cdot c_o$$

$$\frac{\omega}{0,11} = 10 \cdot \frac{0,011 - \omega}{0,11},\ \omega = 0,01 \text{ mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα NH_3 0,2 M **με ένα άλλο διάλυμα** HCl 0,2 M**, ώστε να προκύψει διάλυμα με:**

α) pH = 9 **β)** pH = 5 **γ)** pH = 1

Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 έχει τιμή $K_b = 10^{-5}$**.** $K_w = 10^{-14}$**.** θ = 25ºC**. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Έστω V_1 ο όγκος του διαλύματος της NH_3 και V_2 ο όγκος του διαλύματος του HCl. Τα mol της NH_3 και του HCl θα είναι:

$$n(NH_3) = n_1 = 0,2 \cdot V_1 \text{ mol} \quad \text{και } n(HCl) = n_2 = 0,2 \cdot V_2 \text{ mol}$$

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_2$		–

i. Αν $n_1 = n_2$, τότε στο τελικό διάλυμα θα έχουμε μόνο NH_4Cl και το pH θα είναι μικρότερο του 7 (απορρίπτεται).

ii. Αν $n_1 < n_2$, τότε στο τελικό διάλυμα θα έχουμε την περίσσεια του HCl καθώς και την ποσότητα του σχηματιζόμενου NH_4Cl. Και στην περίπτωση αυτή, pH < 7 (απορρίπτεται).

iii. Επομένως, $n_1 > n_2$ (σχηματισμός ρυθμιστικού διαλύματος):

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_2$		–
Μεταβολές	$-0,2 \cdot V_2$		$-0,2 \cdot V_2$		$0,2 \cdot V_2$
Τελικά	$0,2 \cdot (V_1 - V_2)$		–		$0,2 \cdot V_2$

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει περιέχει NH_3 και NH_4Cl σε συγκεντρώσεις:

$$c_\beta = \frac{0,2 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1 + V_2} \quad (1) \qquad c_o = \frac{0,2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch και τις (1) και (2), έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ 9 = 9 + \log\frac{0,2 \cdot (V_1 - V_2)}{0,2 \cdot V_2}$$

$$0,2 \cdot (V_1 - V_2) = 0,2 \cdot V_2,\ V_1 - V_2 = V_2 \text{ και επομένως, } \frac{V_1}{V_2} = 2$$

β) Υπολογίζουμε το pH του διαλύματος στην περίπτωση που $n_1 = n_2$ (και άρα $V_1 = V_2$):

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2\cdot V_1$		$0,2\cdot V_1$		–
Μεταβολές	$-0,2\cdot V_1$		$-0,2\cdot V_1$		$0,2\cdot V_1$
Τελικά	–		–		$0,2\cdot V_1$

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο NH_4Cl σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{0,2\cdot V_1}{2V_1} = 0,1\,M$$

Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν: $[NH_4^+] = 0,1$ M και $[Cl^-] = 0,1$ M. Το ιόν NH_4^+ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

	NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
Ισορροπία	$0,1 - x$				x		x

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος NH_4^+ είναι ίση με 10^{-9} (γιατί;), οπότε θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση, έχουμε:

$$[H_3O^+]^2 = 10^{-10},\quad [H_3O^+] = 10^{-5},\quad pH = 5$$

Επομένως, για να προκύψει διάλυμα με pH = 5 θα πρέπει τα δύο διαλύματα να αναμιχθούν με αναλογία όγκων 1 : 1. Γιατί, αν $V_1 > V_2$ (και άρα $n_1 > n_2$) θα ίσχυε pH > 5, ενώ αν $V_1 < V_2$ (και άρα $n_1 < n_2$) θα ίσχυε pH < 5.

γ) Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει: $n_1 < n_2$.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2\cdot V_1$		$0,2\cdot V_2$		–
Μεταβολές	$-0,2\cdot V_1$		$-0,2\cdot V_1$		$0,2\cdot V_1$
Τελικά	–		$0,2\cdot(V_2 - V_1)$		$0,2\cdot V_1$

Στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει η περίσσεια του HCl καθώς και το σχηματιζόμενου NH_4Cl. Αν οι συγκεντρώσεις τους είναι c_1 και c_2, αντίστοιχα, θα ισχύει:

$$c_1 = \frac{0,2\cdot(V_2 - V_1)}{V_1 + V_2}\ (1) \qquad c_2 = \frac{0,2\cdot V_1}{V_1 + V_2}\ (2)$$

mol/L	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
	c_2		c_2		c_2

mol/L	HCl	+	H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	c_1				c_1		c_1

mol/L	NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
	$c_2 - y$				y		y

$$[H_3O^+] = c_1 + y \approx c_1 = 0,1\ M\ (pH = 1)$$

$$\frac{0,2\cdot(V_2 - V_1)}{V_1 + V_2} = 0,1\ ,\ \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{3}$$

Είδαμε ότι, όταν έχουμε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος και πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα βάσης, π.χ. NaOH, ώστε το pH να πάρει μία ορισμένη τιμή, κάνουμε διερεύνηση. Αν μπορούν να ισχύουν, αρχικά, περισσότερες από μία περιπτώσεις, λύνουμε την περίπτωση της πλήρους αντίδρασης. Τι θα γίνει αν το pH βγει ακριβώς αυτό που θέλουμε; Θα εξετάσουμε και τις άλλες περιπτώσεις; Όχι, βέβαια… Και να γιατί!

2. Ένα διάλυμα του ασθενούς οξέος HA**, έχει συγκέντρωση** 0,1 M **και όγκο** 1 L**. Να υπολογιστεί η ποσότητα του** NaOH(s) **(σε mol) που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει** pH = 10**.**
$K_a(HA) = 10^{-7}$**. Η θερμοκρασία των δύο διαλυμάτων είναι θ=25°C, όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**
Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

ΛΥΣΗ
Με την προσθήκη του στερεού NaOH(s) η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται, οπότε οι ισορροπίες που περιέχουν OH^- μετατοπίζονται προς την κατεύθυνση που τείνει να εξουδετερώσει την μεταβολή (αρχή Le Châtelier). Καθώς η μεταβολή δεν εξουδετερώνεται πλήρως, η $[OH^-]$ παραμένει μεγαλύτερη. Επομένως το pH είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaOH, άρα υπάρχει <u>μία και μοναδική τιμή της συγκέντρωσης του NaOH για ένα συγκεκριμένο pH</u>.

Κατά την προσθήκη του NaOH αρχικά έχουμε περίσσεια HA έως ότου γίνει η πλήρης εξουδετέρωση και κατόπιν περάσουμε σε περίσσεια NaOH. Επομένως το pH του διαλύματος κατά την πλήρη εξουδετέρωση είναι μεγαλύτερο από το pH του διαλύματος με περίσσεια HA και μικρότερο από το pH του διαλύματος με περίσσεια NaOH.

Έστω ότι έχουμε προσθέσει την απαιτούμενη για την εξουδετέρωση ποσότητα NaOH. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης βλέπουμε ότι για το σκοπό αυτό πρέπει να προσθέσουμε 0,1 mol NaOH:

mol	HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
Αρχικά	0,1	0,1		
Μεταβολές	− 0,1	− 0,1	0,1	
Τελικά	–	–	0,1	

mol/L	NaA	→ Na^+	+ A^-
	0,1 M		0,1 M

mol/L	A^-	+ H_2O	⇌ HA	+ OH^-
Ισορροπία	0,1 – x		x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: 0,1 – x ≈ 0,1 M.

$$K_b = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0,1} = 10^{-7},\ [OH^-] = x = 10^{-4},\ pOH = 4,\ pH = 10.$$

Η παραπάνω ποσότητα του NaOH (0,1 mol) που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση θα είναι και η ζητούμενη, αφού το pH του διαλύματος είναι 10 και η λύση είναι μοναδική (δηλαδή, δεν είναι απαραίτητο να ελέγξουμε τις περιπτώσεις της περίσσειας HA ή NaOH). Απλά, πρέπει να τονίσουμε ότι αν βάλουμε μεγαλύτερη ποσότητα NaOH, το pH θα είναι μεγαλύτερο, ενώ αν βάλουμε μικρότερη το pH θα βγει μικρότερο!

Σημείωση: Βέβαια επειδή η τιμή του pH προέκυψε με προσέγγιση ίσως και να έχουμε μια «ελαχιστότατη» περίσσεια HA ή NaOH, που δεν αλλάζει όμως σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα.

3. Σε δύο διαφορετικά δοχεία περιέχονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα στους 25° C:
$Δ_1$: NaOH 1 M
$Δ_2$: NH_4Cl 1 M
α) Να υπολογίσετε το pH **των παραπάνω διαλυμάτων.**
β) 50 mL **του διαλύματος $Δ_1$ αραιώνονται με προσθήκη νερού, έως τελικού όγκου** 200 mL **(διάλυμα $Δ_3$).** 100 mL **του διαλύματος $Δ_2$ αραιώνονται με προσθήκη νερού, έως τελικού όγκου** 800 mL **(διάλυμα $Δ_4$). Τα διαλύματα $Δ_3$ και $Δ_4$ αναμιγνύονται σχηματίζοντας το διάλυμα $Δ_5$. Ποιο είναι το** pH **του $Δ_5$;**
γ) 0,15 mol NaOH(s) **διαλύονται στο διάλυμα $Δ_5$ χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, σχηματίζοντας διάλυμα $Δ_6$. Ποιο είναι το** pH **του διαλύματος $Δ_6$;**
Να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα δεδομένα του προβλήματος. $K_w = 10^{-14}$**,** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$**.** θ=25°C**.**

ΛΥΣΗ

α) *mol/L*

NaOH	→	Na^+	+	OH^-
1		1		1

pOH = −log1 = 0, pH = 14

mol/L	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
1 M	1 M		1 M		

mol/L

NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
1 – x				x		x

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-9}$$

Θεωρώντας τις γνωστές προσεγγίσεις:

$$K_a = [H_3O^+]^2 = 10^{-9}, \quad [H_3O^+] = 10^{-4,5}, \quad pH = 4,5$$

β) Τα 50 mL του $Δ_1$ (αλλά και τα 200 mL του $Δ_3$) θα περιέχουν: 1·0,05 = 0,05 mol NaOH. Τα 100 mL του διαλύματος $Δ_2$ (αλλά και τα 800 mL του $Δ_4$) θα περιέχουν: 1·0,1 = 0,1 mol NH_4Cl. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,1		0,05				
Μεταβολές	−0,05		−0,05		0,05		
Τελικά	0,05		–		0,05		

Το τελικό διάλυμα περιέχει NH_4Cl 0,05 M και NH_3 0,05 M και είναι ρυθμιστικό. Έτσι, με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch, έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + 0 = 9$$

γ) Με τη διάλυση της επιπλέον ποσότητας NaOH στο Δ_5, έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,05		0,15		0,05		
Μεταβολές	− 0,05		− 0,05		0,05		
Τελικά	−		0,1		0,1		

Το Δ_6, επομένως, θα περιέχει NaOH 0,1 M και NH_3 0,1 M (επίδραση κοινού ιόντος):

mol/L	NaOH	→	Na^+	+	OH^-
	0,1		0,1		0,1

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	0,1 – ω				ω		0,1 + ω

Στο διάλυμα αυτό θα ισχύει:

$[OH^-] = 0,1 + \omega \approx 0,1$ M, pOH = log0,1 = 1, pH = 13.

4. Διάλυμα όγκου 500 mL **περιέχει δύο ασθενή οξέα, το** HA **σε συγκέντρωση** 0,4 M **και το** HB **σε συγκέντρωση** 0,2 M**. Ποιος όγκος διαλύματος** NaOH 0,6 M **πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό ώστε το** pH **του διαλύματος που προκύπτει είναι:**
α) pH = 11,5**.**
β) pH = 13**.**
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού: $K_a(HA) = 2,5\cdot 10^{-10}$ **και** $K_a(HB) = 5\cdot 10^{-10}$**. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι ίση με 25ºC, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Με την προσθήκη του διαλύματος NaOH μπορούν να συμβούν οι εξής περιπτώσεις:
1. Το NaOH δεν επαρκεί για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων.
2. Το NaOH επαρκεί ακριβώς για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων.
3. Το NaOH είναι σε περίσσεια (εξουδετερώνει και τα δύο οξέα και περισσεύει).

Εξετάζουμε την περίπτωση 2.

mol	HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
Αρχικά	0,2	0,6·V		
Μεταβολές	−0,2	−0,2	0,2	
	—	0,6V – 0,2	0,2	

mol	HB	+ NaOH	→ NaB	+ H_2O
Αρχικά	0,1	0,6·V – 0,2		
Μεταβολές	−0,1	−0,1	0,1	
	—	0,6V – 0,3	0,1	

Για την πλήρη εξουδετέρωση και των δύο οξέων θα ισχύει: 0,6V – 0,3 = 0, V = 0,5 L. Επομένως το τελικό διάλυμα θα έχει όγκο ίσο με 1 L και θα περιέχει το άλας NaA σε συγκέντρωση 0,2 M και το άλας NaB σε συγκέντρωση 0,1 M.

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $\qquad$ $NaB \rightarrow Na^+ + B^-$

0,2 M $\qquad$ 0,2 M $\qquad$ 0,1 M $\qquad$ 0,1 M

mol/L	A^- + H_2O	⇌ HA	+ OH^-
	0,2 – x ≈ 0,2 M	x	x
mol/L	B^- + H_2O	⇌ HB	+ OH^-
	0,1 – y ≈ 0,1 M	y	y

Στην ιοντική ισορροπία θα έχουμε:

$$[A^-] \approx 0{,}2\ M,\ [HA] = x,\ [OH^-] = x + y,\ [B^-] \approx 0{,}1\ M,\ [HB] = y$$

$$K_b(A^-) = \frac{10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{-5} \qquad K_b(B^-) = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$4 \cdot 10^{-5} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{x(x+y)}{0{,}2}\ ,\quad x(x+y) = 8 \cdot 10^{-6}\ \ (1)$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{[HB] \cdot [OH^-]}{[B^-]} = \frac{y(x+y)}{0{,}1}\ ,\quad y(x+y) = 2 \cdot 10^{-6}\ \ (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) με πρόσθεση κατά μέλη προκύπτει:

$$(x + y)^2 = 10^{-5},\ x + y = 10^{-2,5},\ \ pOH = 2{,}5\ ,\ pH = 11{,}5$$

Επομένως, για να προκύψει pH = 11,5 θα πρέπει να προσθέσουμε 500 mL διαλύματος NaOH 0,6 M, καθώς αν προσθέσουμε περισσότερο θα έχουμε pH > 11,5, ενώ αν προσθέσουμε λιγότερο θα έχουμε pH < 11,5.

β) Έστω ότι πρέπει να προσθέσουμε V(L) διαλύματος NaOH 0,6 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 13. Με βάση το προηγούμενο ερώτημα, το NaOH θα πρέπει να είναι σε περίσσεια.

mol	HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
Αρχικά	0,2	0,6·V		
Μεταβολές	−0,2	−0,2	0,2	
	—	0,6V – 0,2	0,2	

mol	HB	+ NaOH	→ NaB	+ H_2O
Αρχικά	0,1	0,6·V – 0,2		
Μεταβολές	−0,1	−0,1	0,1	
	—	0,6V – 0,3	0,1	

Το τελικό διάλυμα θα περιέχει το άλας NaA, το άλας NaB και την περίσσεια του NaOH.
Οι συγκεντρώσεις των τριών συστατικών θα είναι, αντίστοιχα:

$$c_1 = \frac{0,2}{0,5+V} \qquad c_2 = \frac{0,1}{0,5+V} \qquad c_3 = \frac{0,6V-0,3}{0,5+V}$$

$$\underset{c_1}{NaA} \rightarrow Na^+ + \underset{c_1}{A^-}$$

$$\underset{c_2}{NaB} \rightarrow Na^+ + \underset{c_2}{B^-}$$

$$\underset{c_3}{NaOH} \rightarrow Na^+ + \underset{c_3}{OH^-}$$

mol/L	A^- +	H_2O ⇌	HA +	OH^-
	$c_1 - \omega \approx c_1$		ω	ω
mol/L	B^- +	H_2O ⇌	HB +	OH^-
	$c_2 - \varphi \approx c_2$		φ	φ

Στην ιοντική ισορροπία θα έχουμε:

$[OH^-] = c_3 + \omega + \phi \approx c_3$

pH = 13, $[OH^-]$ = 0,1 M

$c_3 = \frac{0,6V-0,3}{0,5+V} = 0,1$, V = 0,7 L ή 700 mL.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΕ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

17.1. Πόσα mol NaOH(s) πρέπει να προστεθούν σε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5; Με την προσθήκη του NaOH(s) δε μεταβάλλεται αισθητά ο όγκος του διαλύματος. Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC.

17.2. Πόσα mol αερίου HI πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9; Με την προσθήκη του HI δε μεταβάλλεται αισθητά ο όγκος του διαλύματος. θ=25ºC. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.3. 0,01 mol NH_4I(s) διαλύεται σε H_2O και σχηματίζεται διάλυμα Υ1 όγκου 100 mL. Πόσα mol στερεού NaOH πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα Υ1, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα Υ2 με pH = 9;
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2017]

17.4. 2 mol CH_3COOH διαλύονται σε νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Χ όγκου 20 L.
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Χ.
β) Με πόσα L νερού πρέπει να αραιωθούν 200 mL το διάλυμα Χ για να μεταβληθεί το pH κατά 0,5; Ποια η σχέση των βαθμών ιοντισμού του CH_3COOH (α_1/α_2) πριν και μετά την αραίωση;
γ) Με ποια αναλογία πρέπει να αναμιχθούν το διάλυμα Χ με διάλυμα NaOH 0,2 M, για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
Για το CH_3COOH: $K_a = 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

17.5. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα. Ένα διάλυμα HCOOH 0,1 M (διάλυμα Χ), ένα διάλυμα HCOONa 0,1 M (διάλυμα Υ) και ένα διάλυμα NaOH 0,1 M (διάλυμα Ζ).
α) Να υπολογιστεί το pH των διαλυμάτων Χ, Υ και Ζ.
β) Πόσα mL διαλύματος Υ πρέπει να προσθέσουμε σε 500 mL διαλύματος Χ, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5;
γ) Πόσα mL διαλύματος Ζ πρέπει να προσθέσουμε σε 500 mL διαλύματος Χ, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5;
Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Όλα τα διαλύματα είναι σε θ=25ºC. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.6. Υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ (διάλυμα Δ_1) έχει $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-2}$ M και όγκο 300 mL. Σε 100 mL από το διάλυμα αυτό προσθέτουμε ποσότητα άλατος NaA(s), χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_2) που έχει επίσης $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-2}$ M.
α) i. Να εξηγήσετε γιατί το ΗΑ είναι ισχυρό οξύ και υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1.
ii. Ποσότητα από το διάλυμα Δ_1 όγκου 100 mL αραιώνεται με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 200 mL. Ποια μεταβολή θα παρουσιάσει ο βαθμός ιοντισμού α του ΗΑ; Ποιο το pH του διαλύματος Δ_3;
β) Άλλα 100 mL από το διάλυμα Δ_1 προστίθενται σε 100 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΒ 0,2 M, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος αυτού, καθώς και ο βαθμός ιοντισμού α του ΗΒ.
γ) Τα 200 mL του Δ_3 αναμιγνύονται με 100 mL διαλύματος του άλατος NaB 0,04 M. Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;
Η σταθερά ιοντισμού του ΗΒ έχει τιμή $K_a = 10^{-5}$. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

17.7. Υδατικό διάλυμα NH_3 παρουσιάζει pH ίσο με 11 και βαθμό ιοντισμού α = 0,01.
α) Να υπολογιστεί η συγκέντρωση και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της NH_3.
β) Πόσα mL αερίου HCl (μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλύσουμε σε 500 mL του διαλύματος αυτού, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Με τη διάλυση του HCl δεν παρατηρήθηκε μεταβολή του όγκου του διαλύματος.
γ) Στο παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα προσθέτουμε 50 mL διαλύματος HCl 0,5 M και αραιώνουμε σε τελικό όγκο 5 L. Να υπολογιστεί το pH του αραιωμένου διαλύματος.
Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.8. Δίνονται δύο υδατικά διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
Διάλυμα Δ_1: HCl 1 M.
Διάλυμα Δ_2: ασθενής βάση Β 0,5 M με pH = 11,5.
α) Να υπολογίσετε i. το pH του διαλύματος Δ_1 και ii. τη σταθερά ιοντισμού της βάσης Β.
β) Αναμειγνύουμε 100 mL του διαλύματος Δ_1 με 200 mL του διαλύματος Δ_2 και αραιώνουμε με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 500 mL. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Αναμειγνύουμε 200 mL του διαλύματος Δ_1 με 600 mL του διαλύματος Δ_2, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4 όγκου 800 mL. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_4.
Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

17.9. Πόσα mol HCl πρέπει να προστεθούν σε 100 mL διαλύματος CH_3COONa 0,1 M, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, ώστε να προκύψει διάλυμα με ίσο με:
α) pH = 5 β) pH = 3 γ) pH = 1.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.10. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα NH_4Cl 0,2 M (διάλυμα $Δ_1$) και ένα διάλυμα NaOH 0,2 M (διάλυμα $Δ_2$). Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ ώστε να προκύψει διάλυμα ($Δ_3$) με:
α) pH = 10.
β) pH = 12.
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.11. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα CH_3COOH 0,2 M με ένα διάλυμα NaOH 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με:
α) pH = 5.
β) pH = 9.
γ) pH = 13.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ=25ºC. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.12. Διάλυμα ($Δ_1$) του ασθενούς οξέος ΗΑ έχει pH = 2,5. Σε ένα άλλο υδατικό διάλυμα HCOOH 2 M (διάλυμα $Δ_2$) ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH είναι ίσος με 0,01.
α) i. Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του HCOOH;
ii. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα $Δ_4$ που προκύπτει με την προσθήκη 900 mL νερού σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$;
iii. Να συγκριθούν ως προς την ισχύ τους τα δύο οξέα ΗΑ και HCOOH.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ ώστε να μεταβληθεί το pH του κατά 0,5;
γ) Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε άλλα 110 mL του διαλύματος $Δ_1$ ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 6;
Για το ΗΑ: $K_a = 10^{-5}$. Σε όλες τις περιπτώσεις, για την απλούστευση των υπολογισμών να γίνουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις που υποδεικνύονται στη θεωρία. θ=25ºC.

17.13. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ ($Δ_1$) όγκου 200 mL έχει pH = 3 .
α) Σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ προστίθεται νερό μέχρι να προκύψει διάλυμα ($Δ_2$) δεκαπλάσιου όγκου. Να υπολογίσετε το λόγο $α_2/α_1$, όπου $α_2$ και $α_1$ ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στα διαλύματα $Δ_2$ και $Δ_1$ αντίστοιχα.
β) Στα υπόλοιπα 100 mL του $Δ_1$ προστίθενται 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1 L (διάλυμα $Δ_3$). Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
γ) Αναμιγνύονται τα διαλύματα $Δ_2$ και $Δ_3$. Να υπολογίσετε το pH του νέου διαλύματος.
$K_a(HA) = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

17.14. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα CH_3NH_2, το $Δ_1$ και το $Δ_2$. Το $Δ_1$ έχει συγκέντρωση 1 M και pH = 12. Για το διάλυμα $Δ_2$ ισχύει: $[OH^-] = 10^8 \cdot [H_3O^+]$.
α) i. Να υπολογίσετε την K_b της CH_3NH_2. ii. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της μεθυλαμίνης στο διάλυμα $Δ_2$.
β) Όγκος V_1 του διαλύματος $Δ_1$ αναμιγνύεται με όγκο V_2 του διαλύματος $Δ_2$ και προκύπτει διάλυμα $Δ_3$ με pH = 11,5.
i. Να υπολογίσετε την αναλογία όγκων V_1/V_2. ii. Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα $Δ_3$.
γ) Να υπολογίσετε τα mol HCl(g) που πρέπει να προστεθούν σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ (χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος) ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5.
Για όλα τα διαλύματα θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

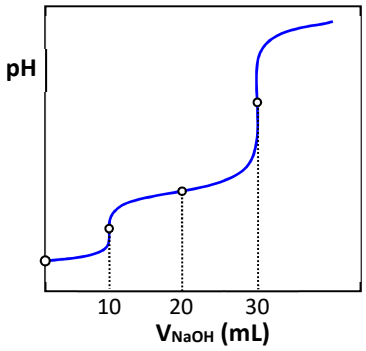
17.15. Διαθέτουμε δύο διαλύματα HCOOH, τα $Δ_1$ και $Δ_2$. Το διάλυμα $Δ_1$ έχει συγκέντρωση 1 M και pH = 2. Το διάλυμα $Δ_2$ έχει pH = 3.
α) i. Να υπολογίσετε i. τη σταθερά K_a του HCOOH και ii. τη συγκέντρωση του HCOOH στο διάλυμα $Δ_2$.
β) Όγκος V_1 του διαλύματος $Δ_1$ αναμιγνύεται με όγκο V_2 του διαλύματος $Δ_2$ και προκύπτει διάλυμα $Δ_3$ με pH = 2,5. Να υπολογίσετε την αναλογία όγκων V_1:V_2.
γ) Να υπολογίσετε τα mol NaOH(s) που πρέπει να προστεθούν σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ (χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος) ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

17.16. Διαθέτουμε διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c (διάλυμα $Δ_1$). Για την εξουδετέρωση 20 mL από το $Δ_1$ απαιτήθηκαν 60 mL διαλύματος NaOH 0,1 M.
α) i. Ποια η συγκέντρωση c του $Δ_1$; ii. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα της εξουδετέρωσης, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9;
β) i. Πήραμε άλλα 20 mL του $Δ_1$ και σε αυτά προσθέσαμε 20 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
ii. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προσθέσουμε σε άλλα 20 mL του $Δ_1$, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 7;
γ) Πήραμε άλλα 100 mL του $Δ_1$ και προσθέσαμε 500 mL διαλύματος NaOH 0,06 M. Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
$K_a(HA) = 5 \cdot 10^{-6}$. θ=25ºC. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.17. Διάλυμα (Α), περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και έχει pH = 3. Άλλο διάλυμα (Β) περιέχει το ασθενές οξύ ΗΒ 1 M στο οποίο το ΗΒ παρουσιάζει ποσοστό ιοντισμού 1%.
α) i. Να υπολογίσετε το ποσοστό ιοντισμού του ΗΑ και τη σταθερά ιοντισμού του ΗΒ. ii. Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) Πόσα mL του διαλύματος Α πρέπει να αραιωθούν για να παρασκευαστούν 20 L διαλύματος με pH = 5; Ποιο το ποσοστό ιοντισμού του ΗΑ στο αραιωμένου διάλυμα;
γ) Πόσα mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ 0,05 M πρέπει να προστεθούν σε 110 mL του διαλύματος Β, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
$K_a(HA) = 10^{-5}$. θ = 25ºC. $K_w = 10^{-14}$.

17.18. Σε 100 mL διαλύματος οξέος ΗΑ με pH = 3 ($Δ_1$) διαλύουμε 0,01 mol άλατος NaA και παίρνουμε 100 mL διαλύματος $Δ_2$ με pH = 3. Σε 100 mL διαλύματος οξέος ΗΒ με pH = 3 ($Δ_3$) διαλύουμε 0,01 mol άλατος NaB και παίρνουμε 100 mL διαλύματος $Δ_4$ με pH = 5.
α) Να συγκριθεί η ισχύς των οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) 50 mL του $Δ_3$ απαιτούν για την πλήρη εξουδετέρωσή τις 25 mL διαλύματος $Δ_5$ που περιέχει NaOH 0,20 M. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του $Δ_3$ και η σταθερά ιοντισμού K_a του ΗΒ.
γ) Πόσα mL διαλύματος $Δ_5$ πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL $Δ_3$ για να μεταβληθεί το pH του $Δ_3$ κατά 2;
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. [Π.Μ.Δ.Χ.]

17.19. Υδατικό διάλυμα περιέχει HCl και CH_3COOH σε άγνωστες συγκεντρώσεις. Ποσότητα από το διάλυμα αυτό όγκου 10 mL ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M και λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί:



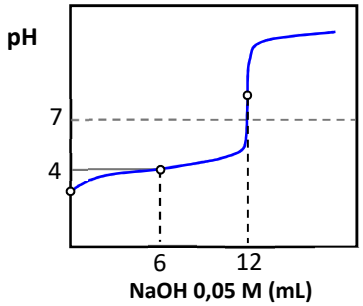
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των δύο οξέων στο αρχικό διάλυμα.
β) Ποιο το pH στο αρχικό διάλυμα των δύο οξέων;
γ) Ποιες οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα που προκύπτει με την προσθήκη 20 mL από το πρότυπο διάλυμα;
θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για το CH_3COOH, $K_a = 2·10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.20. Η ένωση $M(OH)_x$ είναι υδροξείδιο μετάλλου Μ και λειτουργεί ως ισχυρή βάση κατά Arrhenius (x ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος με το 1). Διαθέτουμε 100 mL διαλύματος $M(OH)_x$, σε συγκέντρωση 0,02 M και το αναμειγνύουμε με 100 mL διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,02 M οπότε προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 12. Να προσδιοριστεί η τιμή του x.
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5.}$ Τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.21. Σε ορισμένη ποσότητα νερού διαλύονται 0,025 mol του υδροξειδίου $M(OH)_2$ (ισχυρή βάση, Μ: μέταλλο) και 0,2 mol NH_3 και το διάλυμα αραιώνεται σε όγκο 500 mL (διάλυμα $Δ_1$).
α) Να υπολογιστούν: i. η τιμή του pH του $Δ_1$ στους 25ºC και ii. ο βαθμός ιοντισμού της NH_3.
β) Στο διάλυμα διαβιβάζονται 0,15 mol αερίου HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, και προκύπτει τελικά διάλυμα $Δ_2$. Να υπολογιστεί η τιμή του pH του $Δ_2$ στους 25ºC.
γ) Το διάλυμα $Δ_2$ εξουδετερώνεται πλήρως με διάλυμα HCl 0,5 M και στη συνέχεια αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 2 L. i. Ποιος ο όγκος του διαλύματος HCl που απαιτήθηκε για την εξουδετέρωση; ii. Ποιος από τους παρακάτω δείκτες αλλάζει χρώμα πιο κοντά στο σημείο της πλήρους εξουδετέρωσης;
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού των δεικτών: φαινολοφθαλεΐνη, pK_a = 9,5, ερυθρό της κρεσόλης, pK_a = 8,4, ερυθρό του μεθυλίου, pK_a = 5. Να θεωρήσετε ότι όλοι οι δείκτες αλλάζουν χρώμα σε μία περιοχή pH δύο μονάδων. $pK_b(NH_3)$ = 5. Τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

17.22. Πόσα mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης 0,02 M πρέπει να αναμείξουμε με 100 mL διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,02 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5.}$ Τα διαλύματα έχουν θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

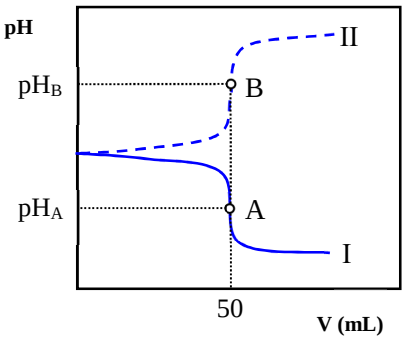
17.23. **Πρόκληση !** Το φρέσκο γάλα δεν περιέχει γαλακτικό οξύ. Με την πάροδο του χρόνου, όμως, το γάλα αλλοιώνεται, καθώς το σάκχαρο λακτόζη που υπάρχει σε αυτό μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ (μονοπρωτικό οξύ που στη συνέχεια θα αναφέρεται ως ΗΑ). Το μέγιστο αποδεκτό όριο γαλακτικού οξέος στο γάλα είναι 1,8 g/L. Θα προσδιορίσουμε ογκομετρικά την περιεκτικότητα ενός «ύποπτου» δείγματος γάλακτος σε γαλακτικό οξύ, θεωρώντας ότι το γαλακτικό οξύ είναι το μόνο οξύ που υπάρχει στο γάλα. Για το σκοπό αυτό, ογκομετρούνται 20 mL γάλακτος χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα NaOH $5·10^{-2}$ M. Η καμπύλη στο σχήμα μας δίνει το pH ως συνάρτηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος.



α) i. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης που γίνεται στην ογκομέτρηση. ii. Ποιος όγκος πρότυπου διαλύματος αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης; iii. Το γαλακτικό οξύ (ΗΑ) είναι ασθενές ή ισχυρό; Αιτιολογήστε την απάντησή σας με βάση τα δεδομένα της καμπύλης αντίδρασης. iv. Χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, ποια η κατά προσέγγιση τιμή της σταθεράς K_a του γαλακτικού οξέος (ΗΑ) που προκύπτει με βάση την παραπάνω καμπύλη;
β) i. Ποια η περιεκτικότητα του γάλακτος σε γαλακτικό οξύ (σε $g·L^{-1}$); ii. Να εκτιμήσετε την ποιότητα του δείγματος με τη θεώρηση ότι στο φρέσκο γάλα η περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 1,8 $g·L^{-1}$.
Για το γαλακτικό οξύ: M_r = 90.

17.24. Διαθέτουμε διάλυμα ($Δ_1$) ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης 0,2 Μ με pH = 3,5. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε διάλυμα άλλου ασθενούς οξέος ΗΒ συγκέντρωσης 0,2 Μ, ίσου όγκου με το διάλυμα $Δ_1$, οπότε προκύπτει διάλυμα ($Δ_2$) στο οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 2,5\cdot 10^{-4}$ Μ.
α) Να υπολογιστούν οι τιμές των σταθερών ιοντισμού των οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του $Δ_2$, ώστε το pH του διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 4;
γ) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του $Δ_2$, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να διπλασιαστεί;
δ) Πόσα mol $Ba(OH)_2(s)$ πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του $Δ_2$, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH του διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 12;
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

17.25. Διάλυμα (Δ) περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και το άλας του NaA σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. 50 mL από το διάλυμα Δ ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 Μ. Άλλα 50 mL από το διάλυμα Δ ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 Μ. Λαμβάνονται έτσι οι δύο καμπύλες ογκομέτρησης Ι και ΙΙ που εμφανίζονται στο διπλανό σχήμα.
Να αποδειχθεί ότι για τα pH στα ισοδύναμα σημεία Α και Β των δύο ογκομετρήσεων θα ισχύει: $pH_B - pH_A = 6$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$.



17.26. Δίνονται τα υδατικά διαλύματα:
Διάλυμα Υ1: ΗΑ 1 Μ ($K_a = 10^{-6}$).
Διάλυμα Υ2: ΗΑ 0,01 Μ ($K_a = 10^{-6}$).
Διάλυμα Υ3: $M(OH)_x$ 0,005 Μ (ισχυρή βάση κατά Arrhenius).
Δ1. α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Υ1.
β) Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ1.
γ) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα Υ1.
δ) Ποιος όγκος H_2O πρέπει να προστεθεί σε 150 mL του διαλύματος Υ1, έτσι ώστε ο βαθμός ιοντισμού του νέου διαλύματος να είναι δεκαπλάσιος από τον βαθμό ιοντισμού του Υ1;
Δ2. Σε 100 mL του διαλύματος Υ2 προστίθενται 50 mL του διαλύματος Υ3. Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 6.
α) Να υπολογιστεί η τιμή του x για τη βάση $M(OH)_x$.
β) Να βρείτε τον όγκο του διαλύματος Υ3 που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL του διαλύματος Υ2.
γ) Το διάλυμα που προκύπτει από την πλήρη εξουδετέρωση 100 mL του διαλύματος Υ2 με την απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος Υ3, αραιώνεται με H_2O μέχρι όγκου 1000 mL. Να υπολογίσετε το pH του αραιωμένου διαλύματος.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

17.27. Δίνονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα:
Διάλυμα Υ1: HCl 0,1 Μ.
Διάλυμα Υ2: CH_3COONa 0,1 Μ με pH = 9.
Δ1. α) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ1. β) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του CH_3COOH.
Δ2. Αναμειγνύονται 100 mL του διαλύματος Υ1 με 100 mL του διαλύματος Υ2 και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1 L, οπότε προκύπτει διάλυμα Υ3.
Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ3.
Δ3. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμειχθεί το διάλυμα Υ1 με το διάλυμα Υ2 , ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα Υ4 με pH = 5;
Δ4. Σε 100 mL του διαλύματος Υ4 προστίθενται 100 mL υδατικού διαλύματος NaCl. Ποια θα είναι η επίδραση της παραπάνω προσθήκης στην τιμή του pH του διαλύματος Υ4 (αυξάνεται, μειώνεται ή παραμένει σταθερή); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

17.28. ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ Η αμμωνία (NH_3) παρασκευάζεται σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.
Σε δοχείο όγκου 8 L, σε θερμοκρασία θ_1 εισάγονται 5 mol N_2 και 11 mol H_2. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας διαπιστώνεται ότι η ποσότητα της αμμωνίας είναι 2 mol.
Δ1. α) Να υπολογίσετε την απόδοση (με μορφή κλασματικού αριθμού) της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας.
β) Να υπολογίσετε την σταθερά χημικής ισορροπίας K_c της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας στη θερμοκρασία θ_1.
γ) Αν η θερμοκρασία του μίγματος ισορροπίας γίνει θ_2, όπου $\theta_2 > \theta_1$, τότε τα συνολικά mol του μίγματος ισορροπίας γίνονται 15. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση σχηματισμού της NH_3 ως ενδόθερμη ή εξώθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας.
Δ2. Από το παραπάνω μίγμα ισορροπίας λαμβάνονται 0,02 mol NH_3, τα οποία διαλύονται σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα Υ1, όγκου 200 mL, με pH = 11. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.
Δ3. Πόσα mol HCl πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα Υ1, ώστε να δημιουργηθεί διάλυμα Υ2 ίδιου όγκου, το pH του οποίου θα διαφέρει από το pH του Υ1 κατά δύο μονάδες;
Δ4. Στο διάλυμα Υ2 προστίθενται μερικές σταγόνες του δείκτη ερυθρό της φαινόλης με $pK_a = 8$. Ο ιοντισμός του δείκτη παριστάνεται από την εξίσωση: $H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$.
α) Να υπολογίσετε το λόγο $[\Delta^-] / [H\Delta]$.
β) Αν η όξινη μορφή του δείκτη έχει χρώμα κίτρινο και η βασική μορφή έχει χρώμα κόκκινο, τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα Υ2 μετά την προσθήκη του δείκτη;
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Όλα τα διαλύματα είναι υδατικά. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ=25ºC, εκτός αν καθορίζεται διαφορετικά στην εκφώνηση. $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του θέματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2016]

17.29. ΟΛΟ ΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ! Δίνονται ποσότητες από τα εξής διαλύματα Α, Β, Γ, Δ και Ε που περιγράφονται στη συνέχεια.
Διάλυμα Α: ΗΑ (ασθενές οξύ) 0,1 M, $K_a(HA) = 10^{-5}$.
Διάλυμα Β: HCl 0,2 M.
Διάλυμα Γ: NaOH 0,2 M.
Διάλυμα Δ: CH_3NH_3Cl 0,2 M.
Διάλυμα Ε: CH_3NH_2 0,2 M, $K_b(CH_3NH_2) = 10^{-4}$.
α) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού του ασθενούς οξέος ΗΑ και να εξηγήσετε το ρόλο όλων των σωματιδίων που εμπλέκονται, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry.
β) Να υπολογίσετε:
i. Το pH του διαλύματος Α. ii. Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του διαλύματος Α, ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1.
iii. Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του διαλύματος Γ, ώστε το τελικό pH να γίνει ίσο με 13.
γ) Να υπολογιστεί το pH των δύο διαλυμάτων που προκύπτουν ύστερα από τις εξής αναμίξεις:
i. 100 mL διαλύματος Δ με 100 mL διαλύματος Γ.
ii. 100 mL διαλύματος Ε με 50 mL διαλύματος Β.
δ) Σε 25 mL του διαλύματος Β προσθέτονται 25 mL νερό. Το διάλυμα που προκύπτει ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα το Γ και παρουσία δείκτη ΗΔ, για τον οποίο ισχύει: $K_a(H\Delta) = 10^{-8}$.
Να προσδιοριστούν:
i. Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο.
ii. Το pH στο ισοδύναμο σημείο.
ε) 50 mL του διαλύματος Α ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα το διάλυμα Γ.
i. Πόσα mL του Γ απαιτούνται μέχρι το ισοδύναμο σημείο;
ii. Ποιο το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος, όταν σε αυτό έχουν προστεθεί 12,5 mL του διαλύματος Γ;
iii. Να εξηγήσετε αν ο δείκτης ΗΔ είναι κατάλληλος ή όχι για την ογκομέτρηση αυτή.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Χημεία και… τέρατα: «Η… απόλυτη λύση!»

Είδαμε ότι αν σε διάλυμα ασθενούς οξέος προσθέσουμε άγνωστη ποσότητα βάσης, π.χ. NaOH, ώστε να προκύψει συγκεκριμένη τιμή pH, κάνουμε διερεύνηση. Αν με βάση τη διερεύνηση αυτή δεν προκύψει μία μόνο παραδεκτή περίπτωση, εξετάζουμε αρχικά την περίπτωση της πλήρους αντίδρασης (βλέπε λυμένα παραδείγματα στην ενότητα αυτή).

Ας δούμε, εδώ, την απόλυτη λύση: Χωρίς διερεύνηση, χωρίς αρχικές προσεγγίσεις. Απολαύστε τη!

Άσκηση: *Διάλυμα του ασθενούς οξέος ΗΑ, έχει συγκέντρωση 0,1 Μ και όγκο 1 L. Να υπολογιστεί η ποσότητα του NaOH(s) (σε mol) που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει pH = 10.*
$K_a(HA) = 10^{-7}$. Η θερμοκρασία των δύο διαλυμάτων είναι θ=25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Έστω ότι προστίθεται n mol NaOH. Γράφουμε απλά τη διάσταση του NaOH και τον ιοντισμό του ΗΑ:

mol/L	$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
	n n n

mol/L	$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$
	0,1 – y y y

Εδώ έχουμε την εξουδετέρωση: Τα H_3O^+ από το ΗΑ αντιδρούν με τα OH^- από το NaOH (πρακτικά μονόδρομη αντίδραση):

mol/L	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$
	ω ω

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]},\ 10^{-7} = \frac{10^{-10}\cdot y}{0,1-y},\quad y = \frac{100}{1001}\ \text{mol}$$

Στο τελικό διάλυμα θα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-10} = y - \omega$ και $[OH^-] = n - \omega$.

$$\omega = (\frac{100}{1001} - 10^{-10})\ \text{mol}$$

$$n = (\frac{100}{1001} + 10^{-4} - 10^{-10})\ \text{mol}$$

Επομένως: n ≈ 0,1 mol.

Σημείωση: Επειδή n > 0,1, το NaOH είναι σε μικρή (ασήμαντη) περίσσεια.

Περισσότερες ασκήσεις με διερεύνηση… χωρίς διερεύνηση, στο site μας: *Chemistrytopics.xyz*

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (5)
ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α4 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Στην ιοντική ισορροπία: $HSeO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + SeO_4^{2-}$, ποιο από τα παρακάτω ζεύγη χαρακτηρίζεται ως συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης;

Α) NH_4^+ and SeO_4^{2-} Β) $HSeO_4^-$ και NH_3 Γ) NH_4^+ και NH_3 Δ) $HSeO_4^-$ και NH_4^+

[3 μόρια]

Α2. Σε 1 L διαλύματος HCl 0,1 M προστίθεται 0,1 mol HBr, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Το διάλυμα που θα προκύψει θα έχει:

Α) pH = 1 Β) pH = 2 Γ) pH < 1 Δ) 1 < pH < 2

[3 μόρια]

Α3. Το μεθανικό οξύ, HCOOH, έχει $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$, ενώ το αιθανικό οξύ, CH_3COOH, έχει $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Αν διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα CH_3COOH 0,1 M (διάλυμα Α) και ένα άλλο HCOOH 0,1 M (διάλυμα Β) ποιο από τα δύο διαλύματα έχει το μεγαλύτερο pH;

Α) Το διάλυμα Β, γιατί το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH

Β) Το διάλυμα Α, γιατί το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH

Γ) Το διάλυμα Β, γιατί το CH_3COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το HCOOH

Δ) Το διάλυμα Α, γιατί το CH_3COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το HCOOH [3 μόρια]

Α4. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2) είναι ασθενής βάση με $K_b = 10^{-4}$ στους 25ºC. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή για ένα διάλυμα CH_3NH_2 στους 25ºC;

Α) Η $[H_3O^+]$ αυξάνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα υπό σταθερή θερμοκρασία

Β) Ο βαθμός ιοντισμού της CH_3NH_2 μειώνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα

Γ) Σε ένα διάλυμα CH_3NH_2 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του είναι μεγαλύτερος από 0,1

Δ) Η σταθερά ιοντισμού του K_b μειώνεται, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος

[5 μόρια]

Α5. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*

α) Σε θερμοκρασία 25°C, τα υδατικά διαλύματα του NH_4Cl έχουν pH μικρότερο από τα υδατικά διαλύματα του NaCl.

β) Απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση διαλύματος NH_3 με pH = 12 παρά για την εξουδετέρωση διαλύματος NaOH με το ίδιο pH.

γ) Το ουδέτερο pH αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

δ) Η μεθανόλη, CH_3OH, με τιμή $K_a < 10^{-14}$, δεν αντιδρά με το H_2O (δεν ιοντίζεται).

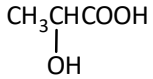
ε) Διάλυμα που περιέχει H_2S και Na_2S είναι ρυθμιστικό. [5 μόρια]

Α6. Τι είναι το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος; Να αναφερθεί ένα παράδειγμα αναφέροντας και τις επιπτώσεις που έχει το φαινόμενο αυτό. [6 μόρια]

Θέμα Β

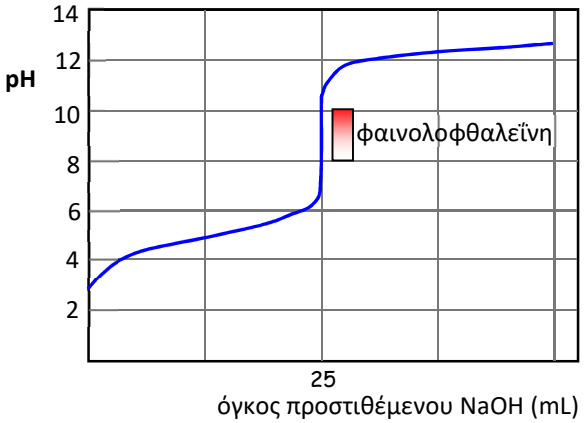
Β1. Δύο διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ περιέχουν, αντίστοιχα, μία ασθενή μονόξινη βάση Β (διάλυμα $Δ_1$) και μία ασθενή μονόξινη βάση Γ (διάλυμα $Δ_2$) σε ίσες συγκεντρώσεις.
α) Αν το διάλυμα της Β έχει το μεγαλύτερο pH, τότε η βάση Β είναι ισχυρότερη. Σωστό ή λανθασμένο;
β) 1 L από καθένα από τα παραπάνω διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ εξουδετερώνεται με την απαιτούμενη ποσότητα HNO_3, χωρίς μεταβολή όγκου. Από τα δύο διαλύματα εξουδετέρωσης, ποιο παρουσιάζει το μεγαλύτερο pH;
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Σε όλες τις περιπτώσεις η θερμοκρασία είναι η ίδια. [10 μόρια]

Β2. Το γαλακτικό οξύ έχει τον τύπο που ακολουθεί:



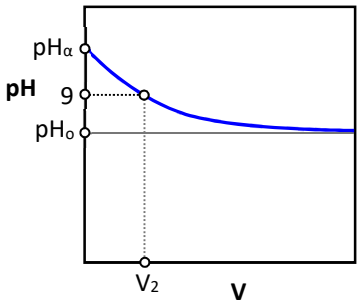
α) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού του οξέος αυτού στα υδατικά του διαλύματα.
β) Να συγκρίνετε τη σταθερά ιοντισμού του γαλακτικού οξέος με τη σταθερά ιοντισμού του προπανικού οξέος καθώς επίσης και τη σταθερά ιοντισμού του 3-υδροξυπροπανικού οξέος ($HOCH_2CH_2COOH$). [5 μόρια]

Β3. Ένα μονοπρωτικό οξύ ΗΑ συγκέντρωσης 0,1 Μ όγκου 25 mL ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 Μ, με τη βοήθεια δείκτη φαινολοφθαλεΐνη και λαμβάνεται η διπλανή καμπύλη ογκομέτρησης.
α) Ποιος όγκος του πρότυπου διαλύματος απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο;
β) Να εξηγήσετε αν πρόκειται για ισχυρό ή ασθενές οξύ και γιατί το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι μεγαλύτερο του 7.
γ) Να περιγράψετε μία μέθοδο προσδιορισμού της σταθεράς K_a του οξέος ΗΑ μόνο με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης και χωρίς κανένα υπολογισμό. [10 μόρια]



Θέμα Γ

Διάλυμα ($Δ_1$) περιέχει NH_3 1 Μ και NH_4Cl 0,2 Μ. Σε ποσότητα από το διάλυμα αυτό όγκου 100 mL προσθέτουμε συνεχώς ένα άλλο διάλυμα ($Δ_2$) που περιέχει NH_3 0,1 Μ και NH_4Cl 2 Μ. Η γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που προκύπτει σαν συνάρτηση του όγκου V του διαλύματος $Δ_2$ απεικονίζεται στο διπλανό διάγραμμα.



Γ1. Να υπολογιστούν:
α) Το pH του διαλύματος $Δ_1$ ($pH_α$).
β) Ο όγκος V_2 του διαλύματος $Δ_2$ που έχει προστεθεί στο $Δ_1$ για να προκύψει διάλυμα με pH = 9.
γ) Η οριακή τιμή του pH ($pH_ο$) του διαλύματος που προκύπτει με την συνεχή προσθήκη διαλύματος $Δ_2$ στο διάλυμα $Δ_1$.
Γ2. Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,1 Μ πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του $Δ_1$ ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9;

Γ3. Ποιος όγκος διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προστεθεί σε άλλα 100 mL του $Δ_1$ ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;
Για την NH_3, $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ=25ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [25 μόρια]

Θέμα Δ

Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$.
Διάλυμα $Δ_1$: HCOOH 1 M.
Διάλυμα $Δ_2$: CH_3COOH 1 M.
Σε 100 mL του διαλύματος $Δ_1$ προσθέτονται 0,1 mol NaOH και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται με νερό ώστε τελικά να προκύψει διάλυμα ($Δ_3$) όγκου 1 L με pH = 8,5. Επίσης, σε 100 mL του διαλύματος $Δ_2$ προσθέτονται 0,1 mol NaOH και προκύπτει διάλυμα ($Δ_4$) όγκου 100 mL το οποίο στη συνέχεια αραιώνεται με νερό και τελικά προκύπτει διάλυμα ($Δ_5$) 1 L με pH = 9.
Δ1. Να υπολογιστούν οι τιμές των σταθερών ιοντισμού των οξέων HCOOH και CH_3COOH καθώς και τα pH των διαλυμάτων $Δ_1$ και $Δ_2$.
Δ2. Ποσότητες από τα διαλύματα $Δ_3$ και $Δ_4$ όγκων V (L) και V΄ (L), αντίστοιχα, αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα ($Δ_6$) με pH = 9. Ποια η τιμή του λόγου (V΄/V); Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. $K_w = 10^{-14}$. [25 μόρια]

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (6)
ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α4 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Η συζυγής βάση και το συζυγές οξύ του ιόντος HSO_4^- είναι, αντίστοιχα:
Α) H_3O^+ και OH^- Β) H_3O^+ και SO_4^{2-} Γ) H_2SO_4 και OH^- Δ) SO_4^{2-} και H_2SO_4
[5 μόρια]

Α2. Για ένα υδατικό διάλυμα με pH = 9, ισχύει ότι:
Α) $[H_3O^+] = 10^4 \cdot [OH^-]$ Β) $[H_3O^+] = 10^{-4} \cdot [OH^-]$
Γ) $[H_3O^+] = 10^2 \cdot [OH^-]$ Δ) $[H_3O^+] = 10^{-2} \cdot [OH^-]$ [5 μόρια]

Α3. Το σμάλτο των δοντιών αποτελείται από υδροξυαπατίτη, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, που είναι ουσία ελάχιστα διαλυτό στο σάλιο, σύμφωνα με την ισορροπία:

$$Ca_5(PO_4)_3(OH)(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$

Η μείωση του pH του σάλιου με την κατανάλωση όξινων φρούτων και ποτών μετατοπίζει την παραπάνω ισορροπία:
Α) προς τα αριστερά και επομένως ευνοεί την υγεία των δοντιών
Β) προς τα αριστερά και επομένως ευνοεί την καταστροφή του σμάλτου
Γ) προς τα δεξιά και επομένως ευνοεί την υγεία των δοντιών
Δ) προς τα δεξιά και επομένως ευνοεί την καταστροφή του σμάλτου [5 μόρια]

Α4. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης ενός ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH, ο δείκτης που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να αλλάζει χρώμα:
Α) σε pH μικρότερα από 7
Β) γύρω από τη περιοχή pH ίσο με το pK_a του ασθενούς οξέος
Γ) σε pH μεγαλύτερα από 7
Δ) σε pH κοντά με εκείνο του πρότυπου διαλύματος [5 μόρια]

Α5. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*
α) Ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμο φαινόμενο και επομένως, η τιμή της σταθεράς του γινομένου των ιόντων του, K_w, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
β) Ο βαθμός ιοντισμού μιας ασθενούς βάσης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία.
γ) Στα υδατικά τους διαλύματα, το KOH διίστανται και το HBr ιοντίζεται.
δ) Αν δύο υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ ίδιας θερμοκρασίας περιέχουν αντίστοιχα NH_3 και CH_3NH_2 της ίδιας συγκέντρωσης c και το $Δ_1$ έχει pH = 11, ενώ το $Δ_2$ έχει pH = 11,5, τότε στην ίδια θερμοκρασία θα ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_a(CH_3NH_3^+)$.
ε) Προσθήκη στερεού KOH σε διάλυμα NH_3, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας του διαλύματος, προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης του NH_4^+. [5 μόρια]

Θέμα Β

Β1. Διαθέτουμε τα εξής δύο διαλύματα των ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ:
Διάλυμα Α: ΗΑ 0,1 Μ, όγκου 100 mL
Διάλυμα Β: ΗΒ 0,01 Μ όγκου 1 L.
Στα δύο διαλύματα τα οξέα ΗΑ και ΗΒ παρουσιάζουν το ίδιο βαθμό ιοντισμού α.
α) Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων.
β) Να συγκρίνετε τα pH των δύο διαλυμάτων Α και Β. [6 μόρια]

Β2. Δίνονται τρία υδατικά διαλύματα NH_3, HCl, NH_4Cl.
α) Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε ρυθμιστικό διάλυμα με δυο διαφορετικούς τρόπους, χρησιμοποιώντας δύο μόνο από τα διαλύματα κάθε φορά. Σε όποιες περιπτώσεις απαιτείται να αναγραφούν οι κατάλληλες χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ώστε να προκύψει το ρυθμιστικό διάλυμα.
β) Να γράψετε τη σχέση που εκφράζει την $[OH^-]$ του ρυθμιστικού διαλύματος σε συνάρτηση με τη σταθερά K_b της βάσης και τις συγκεντρώσεις (c_o, c_β) των ουσιών του διαλύματος.
[7 μόρια]

Β3. Για ένα πρωτολυτικό δείκτη ΗΔ ισχύουν τα εξής:
i. Όταν $[HΔ] > 10\cdot[Δ^-]$, τότε επικρατεί το όξινο χρώμα του δείκτη.
ii. Όταν $[Δ^-] > 10\cdot[HΔ]$, τότε επικρατεί το βασικό χρώμα του δείκτη.
α) Για το δείκτη αυτό να δείξετε ότι: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)}$
β) Για τον ίδιο δείκτη να αποδείξετε ότι η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι 2 μονάδες της κλίμακας του pH. [6 μόρια]

Β4. Να εξηγήσετε γιατί η σταθερά ιοντισμού (K_a) στα υδραλογόνα ακολουθεί τη σειρά: $K_a(HCl) < K_a(HBr) < K_a(HI)$, ενώ στα οξέα του τύπου HOX (X: αλογόνο) ακολουθεί τη σειρά: $K_a(HOCl) > K_a(HOBr) > K_a(HOI)$. [6 μόρια]

Θέμα Γ

Σε τρία δοχεία περιέχονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα, τα οποία όλα έχουν την ίδια συγκέντρωση (c).
$Δ_1$: Διάλυμα HCl με pH = 0.
$Δ_2$: Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ με pH = 3.
$Δ_3$: Διάλυμα άλατος ΚΑ.
Γ1. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των διαλυμάτων $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$ και το pH του διαλύματος $Δ_3$.
Γ2. Αναμιγνύουμε 100 mL από το διάλυμα $Δ_2$ και 100 mL από το διάλυμα $Δ_3$, οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_4$. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_4$.
Γ3. Στο διάλυμα $Δ_4$ προσθέτουμε 50 mL από το διάλυμα $Δ_1$. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση όλων των ιόντων στο διάλυμα που προκύπτει.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25ºC, $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [25 μόρια]

Θέμα Δ

Δ1. Διάλυμα Δ όγκου 50 mL έχει pH = 5 και περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c_1 και το άλας του NaA σε συγκέντρωση 0,1 M. Το διάλυμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν 50 mL του πρότυπου διαλύματος.
Να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση του ΗΑ και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του ΗΑ.
β) Το pH στο ισοδύναμο σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης.
γ) Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που είχε προστεθεί όταν pH = 6.
δ) Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που πρέπει να προστεθεί ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12.
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ=25ºC. [20 μόρια]

Δ2. Ποσότητα οξέος του τύπου $HClO_x$ μάζας 10,05 g διαλύεται σε νερό και σχηματίζει διάλυμα όγκου 500 mL. 25 mL από το διάλυμα απαιτούν για την εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος ΚΟΗ 0,1 M. Να προσδιοριστεί ο τύπος του οξέος (η τιμή του x). Ποιο το pH του διαλύματος της ογκομέτρησης στο ισοδύναμο σημείο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. θ=25ºC. [5 μόρια]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (7)
ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α5 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Σε δοχείο εισάγουμε 2 mol H_2 και 1 mol I_2. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),$$

η ποσότητα του HI θα είναι:

Α) ίση με 1 mol

Β) ίση με 2 mol

Γ) μικρότερη από 2 mol

Δ) μεγαλύτερη από 2 mol αλλά μικρότερη από 4 mol [5 μόρια]

Α2. Σε ένα υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία που ακολουθεί:

$$\mathbf{CrO_3(s)} + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons CrO_4^{2-}(aq) + H_2O(\ell)$$

Αν στο διάλυμα αυτό διαλύσουμε ποσότητα NaOH(s), πως θα μεταβληθεί η ποσότητα του $CrO_3(s)$;

Α) Δεν θα μεταβληθεί καθώς το CrO_3 είναι στερεό και η ισορροπία δεν μετατοπίζεται

Β) Δεν θα μεταβληθεί καθώς η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά αλλά η ποσότητα του στερεού δεν αλλάζει

Γ) Θα μειωθεί

Δ) Θα αυξηθεί [5 μόρια]

Α3. Ποια από τα παρακάτω ιόντα ή μόρια είναι η συζυγής βάση του ιόντος $H_2PO_4^-$;

Α) OH^- Β) H_2O Γ) HPO_4^{2-} Δ) H_3PO_4 [5 μόρια]

Α4. Στο χημικά καθαρά νερό στους 5ºC ισχύει: $[OH^-] = 4\cdot 10^{-8}$ M. Η σταθερά K_w και το pH του νερού στους 5ºC θα έχουν τιμές, αντίστοιχα:

Α) 10^{-14} και 7 Β) 10^{-14} και 6,6 Γ) $1,6\cdot 10^{-15}$ και 7,4 Δ) $1,6\cdot 10^{-15}$ και 7

[5 μόρια]

Α5. Στα υδατικά τους διαλύματα το υδροκυάνιο, HCN, λειτουργεί ως ασθενές οξύ ($K_a = 10^{-10}$), ενώ η αμμωνία, NH_3, ως ασθενής βάση ($K_b = 10^{-5}$). Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, ένα διάλυμα του άλατος NH_4CN, στους 25ºC, θα έχει pH:

Α) όξινο, βασικό ή ουδέτερο, ανάλογα με τη συγκέντρωσή του

Β) όξινο Γ) ουδέτερο Δ) βασικό [5 μόρια]

Θέμα Β

Β1. Να περιγράψετε τους όρους: **α)** δυναμική χημική ισορροπία και **β)** ετερογενής χημική ισορροπία. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε κατάλληλα παραδείγματα. [5 μόρια]

Β2. Το αμινοξύ γλυκίνη έχει δομή H_2NCH_2COOH. Η σταθερά pK_a του καρβοξυλίου της γλυκίνης έχει τιμή $pK_a = 2,3$, αρκετά μικρότερη από την αντίστοιχη σταθερά pK_a του αιθανικού οξέος (CH_3COOH) που είναι ίση με 4,8.

α) Πως μπορεί να εξηγηθεί το γεγονός αυτό;

Α) Η αμινομάδα παρουσιάζει −Ι επαγωγικό φαινόμενο

Β) Η αμινομάδα παρουσιάζει +Ι επαγωγικό φαινόμενο

Γ) Ο δεσμός Ο−Η του καρβοξυλίου γίνεται ισχυρότερος παρουσία της αμινομάδας

Δ) Το Ο του δεσμού Ο−Η του καρβοξυλίου αποκτά περισσότερο αρνητικό φορτίο παρουσία της αμινομάδας

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [5 μόρια]

Β3. Η λεγόμενη σκληρότητα του νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} και δημιουργεί προβλήματα στους σωλήνες ύδρευσης, λόγω εναπόθεσης αλάτων στο εσωτερικό τους. Η εναπόθεση αλάτων ασβεστίου σχετίζεται με την ισορροπία, $Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^- \rightleftharpoons \mathbf{CaCO_3(s)} + CO_2(g) + H_2O(\ell)$ και επιδεινώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Για το λόγο αυτό είναι πιο έντονη στους βραστήρες νερού.

α) Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση προς τα δεξιά είναι:

Α) εξώθερμη και επομένως έχει $\Delta H > 0$ Β) ενδόθερμη και επομένως έχει $\Delta H > 0$

Γ) εξώθερμη και επομένως έχει $\Delta H < 0$ Δ) ενδόθερμη και επομένως έχει $\Delta H < 0$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [5 μόρια]

Β4. Για το διπρωτικό οξύ H_2A δίνεται η ισορροπία (1):

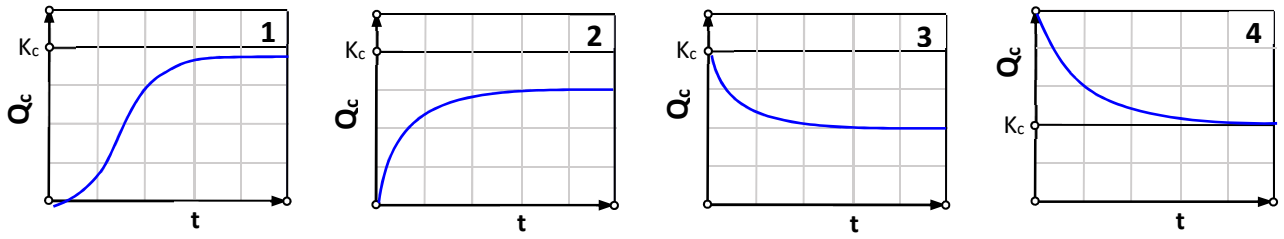
$$H_2A(aq) + 2H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + A^{2-}(aq) \quad (1)$$

Αν οι διαδοχικές σταθερές ιοντισμού του H_2A έχουν τιμές 10^{-3} (K_{a1}) και $2\cdot10^{-6}$ (K_{a2}), ποια η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (1); Στη σταθερά (K_c) της ισορροπίας (1) δεν συμπεριλαμβάνεται η $[H_2O]$ η οποία θεωρείται σταθερή. [5 μόρια]

Β5. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$O_2(g) + 2SO_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή του πηλίκου αντίδρασης από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [5 μόρια]

Θέμα Γ

Γ1. Υδατικό διάλυμα έχει όγκο 250 mL και περιέχει τη διαλυμένη ουσία Α(aq) σε συγκέντρωση 0,12 M. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με ένα άλλο διάλυμα όγκου 250 mL που περιέχει τη διαλυμένη ουσία Β(aq) σε συγκέντρωση 0,12 M, οπότε αμέσως μετά την ανάμιξη αρχίζει η αντίδραση:

$$2A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons \mathbf{\Gamma(s)} + 2\Delta(aq),\ \Delta H > 0$$

Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας βρέθηκε ότι: [Δ(aq)] = 0,04 M.

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης καθώς και η σταθερά K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

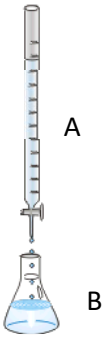
β) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος της ισορροπίας. Να εξετάσετε πως θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή):

i. Η ποσότητα (mol) του Γ(s).

ii. Η σταθερά K_c της ισορροπίας.

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

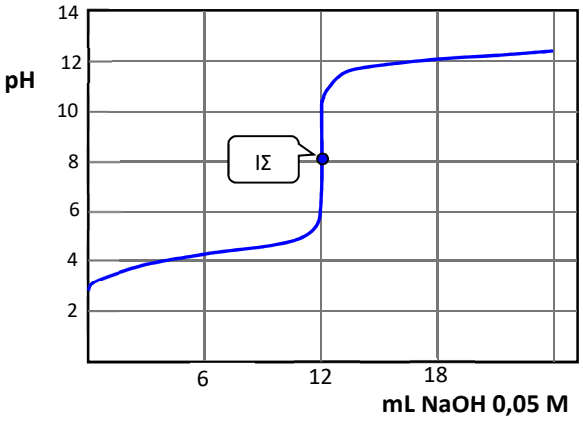
γ) Αυξάνουμε την εξωτερική πίεση του διαλύματος. Να εξετάσετε αν θα μεταβληθεί και πως η θέση της χημικής ισορροπίας. [12 μόρια]



Γ2. Το γαλακτικό οξύ, ένα οργανικό οξύ που υπάρχει στο γάλα, έχει τύπο $CH_3CH(OH)COOH$ και σχετική μοριακή μάζα $M_r = 90$. Για να είναι κατάλληλο το γάλα δεν πρέπει το γαλακτικό οξύ να είναι σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ M. Δείγμα όγκου 20 mL από ένα γάλα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,05 M με τη χρήση της συσκευής που απεικονίζεται στο διπλανό σχήμα.

α) Να χαρακτηρίσετε την ογκομέτρηση ως οξυμετρία ή αλκαλιμετρία και να ονομάσετε τα γυάλινα σκεύη Α και Β. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης που συμβαίνει κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης.

Κατά την παραπάνω ογκομέτρηση λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί.



β) Να δώσετε τον ορισμό του ισοδύναμου σημείο και να γράψετε τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης.

γ) Από την καμπύλη ογκομέτρησης να προσδιορίσετε γραφικά (χωρίς υπολογισμούς) την τιμή της σταθεράς K_a του γαλακτικού οξέος.

δ) Να προσδιορίσετε την περιεκτικότητα του γάλατος (σε g/L) σε γαλακτικό οξύ και να εξηγήσετε αν είναι κατάλληλο ή όχι.

ε) Επαναλαμβάνουμε την παραπάνω ογκομέτρηση αφού αραιώσουμε την ποσότητα του γάλατος με νερό ώστε ο τελικός όγκος να γίνει 50 mL. Αυτή τη φορά προσδιορίζουμε το τελικό σημείο της ογκομέτρησης με τη βοήθεια δείκτη. Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι ο καταλληλότερος για την περίπτωση αυτή;

Δείκτης	**Περιοχή pH χρωματικής αλλαγής**	**Χρωματική αλλαγή**
Ηλιανθίνη	3,1 - 4,0	κόκκινο - κίτρινο
Ναφθολοφθαλεΐνη	7,5 – 8,6	ροζ - πράσινο
Φαινολοφθαλεΐνη	8,2 - 10	άχρωμο - κόκκινο

Ποιο το χρώμα του (καταλληλότερου) δείκτη: i. Στην έναρξη της ογκομέτρησης και ii. στο τελικό σημείο; [13 μόρια]

Θέμα Δ

Δ1. Σε 40 mL διαλύματος NaOH 1 M (διάλυμα $Δ_1$) προσθέτονται 110 mL H_2O, οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_2$. Σε όλη την ποσότητα του $Δ_2$ προσθέτουμε συγχρόνως 25 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 0,8 M (διάλυμα $Δ_3$) και 25 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΒ 0,8 M (διάλυμα $Δ_4$), οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_5$.

α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_1$, καθώς και το pH του διαλύματος $Δ_4$.

β) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_5$.

γ) Στο διάλυμα $Δ_5$ προσθέτουμε 0,06 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος μετά την προσθήκη του HCl.

Δίνονται: $K_a(HA) = 5\cdot 10^{-5}$, $K_a(HB) = 1,25\cdot 10^{-5}$, θ=25ºC, $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. [20 μόρια]

Δ2. Σε διάλυμα ΗΑ συγκέντρωσης c = 0,1 M βρέθηκε ότι στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει: $[HA] = 4\cdot[A^-]$. Να υπολογίσετε το ποσοστό ιοντισμού του οξέος ΗΑ καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του. [5 μόρια]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΚΑΙ ΩΣΜΩΣΗ

1. ΔΙΑΜΟΡΙΑΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ

1.1. Β. Στο μόριο του H_2O εμφανίζονται δύο απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί O−H.

1.2. Α. Σε ένα μόριο του τύπου X−Y (X ≠ Y) υπάρχει διαφορά ηλεκτραρνητικότητας και επομένως το μόριο εμφανίζει διπολική ροπή. Άρα είναι δίπολο.

1.3. Γ. Στο μόριο του H_2O οι δεσμοί O−H είναι πολικοί και σχηματίζουν γωνία με αποτέλεσμα οι επιμέρους διπολικές ροπές να μην αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δίπολο.

1.4. Γ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς το μόριο είναι ευθύγραμμο οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δεν εμφανίζει διπολική ροπή, δηλαδή δεν είναι δίπολο.

1.5. Γ. Το μόριο της NH_3 εμφανίζει σχήμα πυραμίδας και οι δεσμοί N−H είναι πολικοί. Έτσι, οι επιμέρους διπολικές ροπές δίνουν συνισταμένη $\mu_{ολ} \neq 0$ αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι είναι δίπολο.

1.6. Δ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς το μόριο είναι ευθύγραμμο οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και το μόριο είναι δεν εμφανίζει διπολική ροπή, δηλαδή δεν είναι δίπολο.

1.7. Α. Τα μόρια CH_4 και CCl_4 έχουν σχήμα τετραέδρου και οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται με αποτέλεσμα η συνισταμένη ροπή να είναι $\mu_{ολ} = 0$. Άρα, τα μόρια αυτά δεν είναι δίπολα. Στα μόρια CH_3Cl, CH_2Cl_2, και $CHCl_3$ που επίσης έχουν σχήμα τετραέδρου οι επιμέρους διπολικές ροπές δεν αλληλοαναιρούνται καθώς δεν είναι όλες ίσες μεταξύ τους. Έτσι, τα μόρια αυτά εμφανίζονται ως δίπολα.

1.8. Δ. Στο μόριο του CO_2 οι δεσμοί C=O είναι πολικοί αλλά καθώς δεν εμφανίζει διπολική ροπή θα πρέπει οι επιμέρους διπολικές ροπές να αλληλοαναιρούνται και επομένως θα πρέπει να εμφανίζει ευθύγραμμη γεωμετρία. Αντίθετα, στο μόριο του SO_2 που υπάρχει διπολική ροπή οι επιμέρους δεσμοί θα πρέπει να σχηματίζουν γωνία.

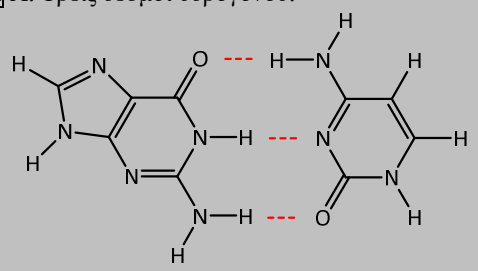
1.9. Α. Το μόριο του F_2 είναι μη πολικό και επομένως μεταξύ των μορίων εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London.

1.10. Α. Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς αυξάνεται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας (M_r) και όσο πιο ευθύγραμμο εναι το μόριο.

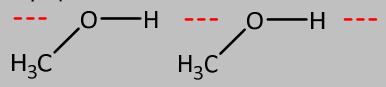
1.11. Α. Το μόριο του HCl είναι δίπολο μόριο καθώς το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H. Έτσι, μεταξύ των μορίων του HCl εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις διπόλου - διπόλου.

1.12. Δ. Στην περίπτωση των μορίων HCl, HBr, HI που είναι δίπολα μόρια εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London, ενώ στην περίπτωση του HF εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου.

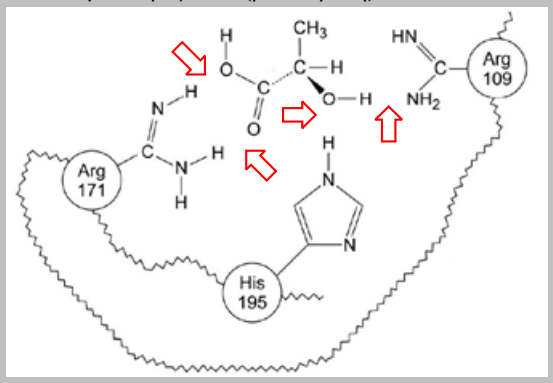
1.13. Α. Τρείς δεσμοί υδρογόνου:



1.14. Δ. Στο μόριο της μεθανόλης εμφανίζεται ομοιοπολικός δεσμός O−H και επομένως μεταξύ των μορίων εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου:

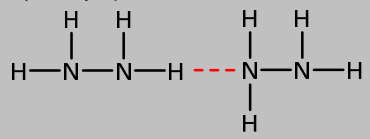


1.15. Γ. 4 δεσμοί υδρογόνου (βλ. τα βέλη):



1.16. Α. Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ενδομοριακός και είναι πολύ ισχυρότερος από τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, ισχυρότερες από τις οποίες είναι ο δεσμός υδρογόνου.

1.17. Β. Στην υδραζίνη ($H_2N−NH_2$) στην οποία εμφανίζεται ομοιοποικός δεσμός N−H και επομένως διαμοριακά εμφανίζει δεσμό υδρογόνου:



1.18. Β.Στο Na^+Cl^- εμφανίζονται οι ισχυρές αλληλεπιδράσεις Coulomb ιόντος - ιόντος που είναι πολύ ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις.

1.19. Γ. Στο O_2 (μη δίπολο μόριο) εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London, στο CO (δίπολο μόριο) εμφανίζονται δυνάμεις διπόλου - διπόλου, ενώ στο HF δεσμός υδρογόνου που είναι ισχυρότερος από όλες τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις.

1.20. Δ. Το σημείο βρασμού μιας ένωσης αυξάνεται με την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων και με την αύξησης της μοριακής της μάζας.

1.21. Δ. Το Br_2 είναι μη δίπολο μόριο και εμφανίζει δυνάμεις διασποράς ή London, ενώ το ICl είναι δίπολο μόριο και εμφανίζει δυνάμεις διπόλου - διπόλου που είναι ισχυρότερες με αποτέλεσμα το σημείο βρασμού να είναι μεγαλύτερο.

1.22. Β. Στο H_2O εμφανίζονται δεσμός υδρογόνου που είναι ισχυρή διαμοριακή δύναμη με αποτέλεσμα το σημείο βρασμού να είναι ιδιαίτερα υψηλό για το μοριακή του μάζα.

1.23. Γ. Στη μεθανόλη εμφανίζεται διαμοριακός δεσμός υδρογόνου που είναι ισχυρή διαμοριακή αλληλεπίδραση και το σημείο βρασμού είναι υψηλότερο.

1.24. Γ. Τα μόρια F_2 και Br_2 είναι μη δίπολα και σε αυτά εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London που αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας (το Br_2 εμφανίζει πολύ υψηλότερη σχετική μοριακή μάζα).

1.25. Γ. Γενικά, οι πολικοί διαλύτες διαλύουν πολικές ενώσεις ενώ οι μη πολικές ενώσεις προτιμούν να διαλυθούν σε μη πολικούς διαλύτες.

1.26. Α. Το εξάνιο ($CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) είναι μη πολική ένωση και δεν διαλύεται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης.

1.27. Δ. Ο CCl_4 είναι μη πολική ουσία καθώς οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς C−Cl αλληλοαναιρούνται. Αντίθετα, ενώ το H_2O είναι πολική ένωση στην οποία οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς O−H δεν αλληλοαναιρούνται καθώς σχηματίζουν γωνία. Έτσι, δεν διαλύονται η μία στην άλλη.

1.28. Στο μόριο Α ο δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται ενδομοριακά και δεν απαιτείται η διάσπασή του ώστε το μόριο να περάσει στην αέρια φάση. Αντίθετα, στο μόριο Β ο δεσμός υδρογόνου σχηματίζεται διαμοριακά με άλλα μόρια της Β και για να περάσει στην αέρια φάση θα πρέπει αυτοί να διασπαστούν με αποτέλεσμα την αύξηση του σημείου βρασμού.

1.29. Α-β, Β-γ, Γ-α. Δ-δ, Ε-β, Ζ-δ.

1.30. Α-γ, Β-δ, Γ-ε. Δ-β, Ε-ζ, Ζ-α.

1.31. α) Λ. β) Λ. γ) Σ.

1.32. α) Σ. β) Σ. γ) Λ. δ) Σ.

1.33. α) Λ. β) Λ. γ) Σ.

1.34. Στην CH_3CH_2OH εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου που είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς διπόλου - διπόλου.

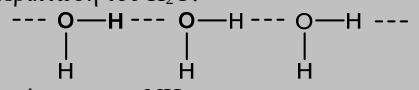
1.35. Α-1, Β-5, Γ-4, Δ-2. Ε-3.

1.36. α) Οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους 4 δεσμούς C − H αλληλοαναιρούνται λόγω του σχήματος του μορίου.
β) Δυνάμεις διασποράς.
γ) Οι δυνάμεις διασποράς αυξάνονται με την αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας.

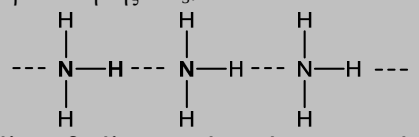
1.37. α) Το δεύτερο σχήμα. β) Οι δεσμοί B – F είναι μεταξύ διαφορετικού είδους ατόμων και επομένως είναι πολικοί δεσμοί. Εφόσον το μόριο έχει μ = 0 οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους επιμέρους δεσμούς θα πρέπει να αλληλοαναιρούνται ώστε να δίνουν συνισταμένη 0 και αυτό συμβαίνει μόνο στο τριγωνικό σχήμα.

1.38. Το Cl_2 έχει σημαντικά μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα.

1.39. α) Παρουσιάζουν δεσμό υδρογόνου.
β) Στην περίπτωση του HF: … H – F … H – F … H – F ….
Στην περίπτωση του H_2O:



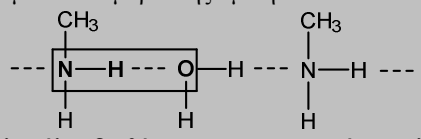
Στην περίπτωση της NH_3:



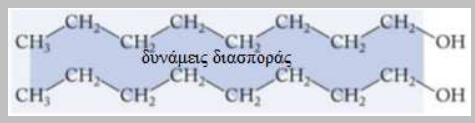
γ) Διπόλου - διπόλου. Γιατί μικρότερη σχετική μοριακή μάζα.

1.40. Οι δύο ενώσεις είναι ισομερείς και επομένως έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Και στις δύο περιπτώσεις η βασική διαμοριακή δύναμη είναι ο δεσμός υδρογόνου. Παράλληλα, όπως σε όλα τα μόρια αναπτύσσονται και δυνάμεις διασποράς που είναι ισχυρότερες στην περίπτωση της 1-πεντανόλης ως ευθύγραμμο μόριο. Έτσι, παρουσιάζει καλύτερη επαφή με άλλα μόρια, σε σχέση με τη 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη που έχει λόγω των δύο διακλαδώσεων πιο σφαιρικό σχήμα.

1.41. α) $CH_3CH_2CH_3$ (μη πολική ένωση) < $CH_3CH_2CH_2Cl$ (πολική ένωση) < $CH_3CH_2CH_2OH$ (πολική ένωση, δυνατότητα σχηματισμού δεσμού Η με το νερό) < $HOCH_2CH_2CH_2OH$ (πολική ένωση, μεγαλύτερη δυνατότητα σχηματισμού δεσμού Η με το νερό λόγω των δύο −OH).
β) Η μεθυλαμίνη, CH_3NH_2 έχει δεσμό N−H και μπορεί να σχηματίσει δεσμό Η με μόρια νερού διευκολύνοντας τη διείσδυσή του ανάμεσα στα μόρια της αμίνη.



γ) Οι αλκοόλες διαθέτουν το −OH που είναι πολική ομάδα και αυξάνει τη διαλυτότητα της ένωσης στο νερό σχηματίζοντας με αυτό δεσμούς υδρογόνου. Αντίθετα, τα αλκύλια (R−) είναι μη πολικές ομάδες και η παρουσία τους μειώνουν τη διαλυτότητα της ένωσης στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Με την αύξηση του μεγέθους του αλκυλίου η ένωση γίνεται όλο και λιγότερο πολική και τα αλκύλια συνδέονται μεταξύ τους με όλο και ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς. Έτσι, η διαλυτότητα στο νερό μειώνεται μέχρι που πρακτικά μηδενίζεται.



1.42. α) Επιλογή Β. Οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς P – Cl στον κάθετο άξονα είναι ίσες και αντίθετες και αλληλοαναιρούνται. Επίσης, αλληλοαναιρούνται και οι τρεις διπολικές ροπές P – Cl στο ίδιο επίπεδο. Έτσι, τελικά το μόριο εμφανίζεται ως μη πολικό (μ = 0). Σημείωση: Οι επιμέρους διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους δεσμούς P – Cl δεν είναι ίσες καθώς οι αποστάσεις P – Cl δεν είναι όλες ίσες.

1.43. α) Η μεθανόλη σχηματίζει διαμοριακά δεσμούς υδρογόνου, λόγω του δεσμού O−H που διαθέτει. Αντίθετα, τα αλκάνια είναι μη πολικές ενώσεις και σχηματίζουν αποκλειστικά διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London που είναι πολύ ασθενέστερες. Καθώς το σημείο βρασμού αυξάνεται με την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων η μεθανόλη θα έχει πολύ υψηλότερο σημείο βρασμού από το μεθάνιο.
β) Με την αύξηση των ατόμων C στο μόριο αυξάνεται και η ισχύς των δυνάμεων διασποράς που εμφανίζονται τόσο στα αλκάνια ως αποκλειστικές διαμοριακές δυνάμεις όσο και στις αλκοόλες οι οποίες για το λόγο αυτό γίνονται όλο και λιγότερο πολικές με την αύξηση της μοριακής τους μάζας. Έτσι, τα σημεία βρασμού αυξάνονται.
γ) Η 1-προπανόλη είναι πολική ένωση και διαλύεται πολύ στο νερό που είναι πολικός διαλύτης. Αντίθετα, το βουτάνιο είναι μη πολική ένωση και δεν διαλύεται στο νερό.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

1. Β. **2.** Β. **3.** Α. **4.** Α. **5.** Α. **6.** Β. **7.** Δ. **8.** Α. **9.** Α. **10.** Δ. **11.** Δ. **12.** Α. **13.** Α. **14.** Γ. **15.** Β. **16.** Α. **17.** Β.

18. α) Επιλογή Α. Είναι ισομερές με τα τρία άλλα μόρια αλλά είναι πιο γραμμικό και επομένως παρουσιάζει ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς και άρα υψηλότερο σ.β.
β) Το δεύτερο σχήμα. Οι δεσμοί N – H είναι μεταξύ διαφορετικού είδους ατόμων και επομένως είναι πολικοί δεσμοί. Εφόσον το μόριο παρουσιάζει διπολική ροπή, οι διπολικές ροπές που αντιστοιχούν στους επιμέρους δεσμούς δεν θα πρέπει να αλληλοαναιρούνται. Στο τριγωνικό σχήμα του μορίου οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοαναιρούνται και δίνουν συνισταμένη 0.

19. I < IV < III < II. Η ένωση II έχει περισσότερες δυνατότητες για δεσμούς Η σε σχέση με την III.
20. α) Επιλογή Β.
β) Τα μόρια των αλκανίων θεωρούνται μη πολικά μόρια και επομένως σε αυτά εμφανίζονται δυνάμεις διασποράς ή London. Η ισχύς των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από το σχήμα του μορίου (εδώ δεν αλλάζει, καθώς τα αλκάνια διαθέτουν ευθύγραμμη αλυσίδα) και από το μέγεθός του, που σχετίζεται με τη σχετική μοριακή μάζα.
γ) Τα αλκάνια είναι μη πολικές ενώσεις και δεν διαλύονται στο νερό που είναι πολικός διαλύτης.

2. ΩΣΜΩΣΗ - ΩΣΜΩΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ

2.1. Δ. Το φαινόμενο της ώσμωσης στηρίζεται στην ύπαρξη ημιπερατών μεμβρανών που επιτρέπουν τη δίοδο μορίων διαλύτη αλλά όχι και μορίων διαλυμένης ουσίας.
2.2. Β. Βλ. περιγραφή του φαινομένου της ώσμωσης.
2.3. Α. Τα μόρια νερού οδεύουν από το υποτονικό διάλυμα ($Δ_2$) προς το υπερτονικό διάλυμα ($Δ_1$) μέχρι είτε να γίνει εξίσωση των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων είτε με την ανάπτυξη κατάλληλης υδροστατικής πίεσης. Και στις δύο περιπτώσεις εξισώνονται οι ταχύτητες με τις οποίες τα μόρια του νερού περνούν από τις δύο πλευρές της ημιπερατής μεμβράνης.
2.4. Δ. Το διάλυμα της γλυκόζης είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα της ουρίας καθώς έχει μικρότερη συγκέντρωση, λόγω της μεγαλύτερης σχετικής μοριακής μάζας. Έτσι, αν προστεθί κατάλληλη ποσότητα γλυκόζης στο διάλυμα Δ1 τα δύο διαλύματα μπορούν να γίνουν ισοτονικά και άρα το φαινόμενο της ώσμωσης να μην εξελιχθεί.
2.5. Δ. Με την αραίωση το διάλυμα αποκτά μικρότερη συγκέντρωση και άρα μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση, σύμφωνα με το νόμο του van't Hoff ($Π = c·R·T$). Σύμφωνα όμως με τον ίδιο νόμο η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ωσμωτική πίεση, οπότε δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί συμπέρασμα για την τελική ωσμωτική πίεση.
2.6. Δ. Το διάλυμα της γλυκόζης έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από το διάλυμα της ζάχαρης καθώς η γλυκόζη έχει μικρότερη σχετική μοριακή μάζα και σε αυτή αντιστοιχούν περισσότερα mol στην ίδια μάζα. Έτσι το διάλυμα της γλυκόζης είναι υπερτονικό και με το φαινόμενο της ώσμωσης ο όγκος του αυξάνεται.
2.7. Α. Για την ανάμιξη ισχύει: $0,1·V + 0,2·V + 0,3·V = c_{τελ}·3V$, $c_{τελ} = 0,2$ M. Επομένως, το τελικό διάλυμα είναι ισοτονικό με το διάλυμα Β, καθώς έχει την ίδια συγκέντρωση με αυτό.
2.8. Β. Όπως προκύπτει από τη σχέση ανάμιξης διαλυμάτων της ίδιας διαλυμένης ουσίας, $c_1·V + c_2·V = c_{τελ}·2V$, ο διάλυμα (Δ) έχει συγκέντρωση 0,3 M και επομένως είναι ισοτονικό σε σχέση με διάλυμα γλυκόζης 0,3 M της ίδιας θερμοκρασίας.
2.9. Α. Ισοτονικά είναι τα διαλύματα με την ίδια ωσμωτική πίεση (Π). Δεν είναι απαραίτητο να έχουν την ίδια (αρχική) συγκέντρωση (c) καθώς μπορεί να σχηματίζουν ιόντα.
2.10. Β. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει γλυκόζη σε συγκέντρωση 0,1 M και ζάχαρη σε συγκέντρωση 0,1 M. Οι δύο ουσίες είναι μοριακές και καθώς η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα η ωσμωτική πίεση του διαλύματος θα διπλασιαστεί.
2.11. Γ. Από τη σχέση αραίωσης προκύπτει ότι η τελική συγκέντρωση θα υποπενταπλασιαστεί και επομένως η ωσμωτική πίεση θα υποπενταπλασιαστεί επίσης.
2.12. Δ. Η τελική συγκέντρωση θα είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις. Το ίδιο και η ωσμωτική πίεση.
2.13. Β. Το NaCl διίσταται σε ιόντα Na^+ και Cl^- και καθώς η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα θα παρουσιάζει μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση.
2.14. Γ. Από το νόμο του van't Hoff ($Π = c·R·T$) προκύπτει ότι η ωσμωτική πίεση αυξάνει με την αύξηση της απόλυτης θερμοκρασίας του διαλύματος σε περίπτωση ίδιας συγκέντρωσης. Επομένως: $Π_B > Π_A$.
2.15. Α. Εφόσον τα **ε**ρυθρά κύτταρα βυθίζονται σε υπερτονικό διάλυμα σε σχέση με το ενδοκυτταρικό υγρό μόρια του νερού εξέρχονται από τα κύτταρα προς το υπερτονικό διάλυμα και τελικά συρρικνώνονται.
2.16. α) Λ. Με την ανάμιξη δύο διαλυμάτων π.χ. της ίδιας διαλυμένης ουσίας η τελική συγκέντρωση είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις, οπότε η ωσμωτική πίεση του διαλύματος που προκύπτει δεν είναι το άθροισμα των αρχικών ωσμωτικών πιέσεων.
β) Λ. Αντίστροφα.
γ) Λ. Αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων.
δ) Λ. Παρουσιάζουν και μάλιστα μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση από διαλύματα μοριακών ουσιών της ίδια συγκέντρωσης καθώς σε αυτά είναι μεγαλύτερος ο αριθμός των διαλυμένων σωματιδίων.
ε) Σ. Στο διάλυμα NaCl 0,1 M εμφανίζονται με τη διάσταση Na^+ σε συγκέντρωση 0,1 M και Cl^- σε συγκέντρωση 0,1 M. Επομένως, το διάλυμα αυτό θα έχει ωσμωτική πίεση μεγαλύτερη από την ωσμωτική πίεση διαλύματος μοριακής ουσίας 0,1 M στην ίδια θερμοκρασία.
στ) Λ. Το φαινόμενο της ώσμωσης εμφανίζεται σε οποιοδήποτε διαλύτη.
ζ) Λ. Τα ερυθρά αιμοσφαίρια όταν βρεθούν σε υπερτονικό περιβάλλον συρρικνώνονται.
2.17. Α, Β, Δ, Γ, Ε.
2.18. 12,3 atm.
2.19. 334.
2.20. 0,055 M.
2.21. α) 256, β) 8.
2.22. 100 mL.
2.23. α) 3,28 atm, β) 14 mL.
2.24. 444,19 g.
2.25. 49,2 atm.
2.26. α) Τα μόρια του νερού κινούνται προς το δεξιό τμήμα του δοχείου και εφόσον η μεμβράνη είναι κινητή θα πρέπει αυτή να κινηθεί προς τα αριστερά ώστε το δεξιό τμήμα να αυξήσει τον όγκο του εις βάρος του αριστερού.
β) Θα πρέπει οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων να εξισωθούν με μεταβολή του όγκου τους και όχι της διαλυμένης ουσίας. Αν V_1' και V_2' οι τελικοί όγκο θα ισχύει: $V_1' + V_2' = 0,06$ (1). $0,012/ V_1' = 0,024/ V_2'$ και άρα $V_2' = 2V_1'$ (2). Από (1) και (2): $V_1' = 20$ mL και $V_2' = 40$ mL.
2.27. Από 9 g.
2.28. α) 8 atm, β. 1,5 L, γ. $V_2/V_1 = 2$.
2.29. α) 1,23 atm, β) 5,4 g.

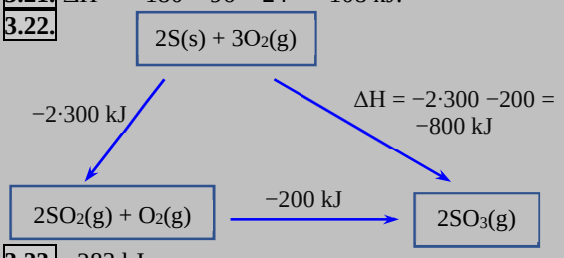
2.30. α) 4,92 atm και 14,86 atm, β) 9,84 atm.
2.31. α) 60.000, β) 2143 μόρια (περίπου).
2.32. α) 12,3 atm, β) 24,6 atm, γ) 50%.
2.33. α) Το διάλυμα $Δ_2$, β) 1,23 atm και 4,92 atm, γ) στο διάλυμα $Δ_2$, 1,5 L, δ) 200 mL και 100 mL.
2.34. α) Το διάλυμα μηδενικής συγκέντρωσης (καθαρό νερό) είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα το εσωτερικό των κυττάρων με αποτέλεσμα να εισέρχεται νερό σε αυτά και τελικά την αύξηση της μάζας του δείγματος. Αντίθετα, το διάλυμα συγκέντρωσης 1 M είναι υπερτονικό σε σχέση με το διάλυμα το εσωτερικό των κυττάρων και η ροή του νερού να είναι αντίθετη οπότε η μάζα του δείγματος μειώνεται.
β) Προφανώς, υπάρχει μία συγκέντρωση ζάχαρης που να αντιστοιχεί σε ισοτονικό διάλυμα σε σχέση με το εσωτερικό των κυττάρων και οι ταχύτητες εισόδου - εξόδου νερού στα κύτταρα να εξισώνονται και η μεταβολή της μάζας να είναι 0. Η συγκέντρωση αυτή είναι 0,3 M.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

1. Α **2.** Δ **3.** Γ **4.** Α **5.** Β **6.** Γ
7. α) Στο δοχείο Β. Παρατηρείται μετακίνηση μέσω του μορίου του νερού, τόσο προς τα δοχείο Α όσο και προς το δοχείο Γ.
β) Στα διαλύματα Α και Γ βρίσκονται τα δύο διαλύματα ζάχαρης. Στο δοχείο Γ η στάθμη του νερού είναι υψηλότερη από εκείνη στο δοχείο Α. Επομένως, υπάρχει εντονότερο το φαινόμενο της ώσμωσης προς το δοχείο Γ και άρα το διάλυμα αυτό έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ζάχαρης.
8. α) Το διάλυμα $Δ_2$. β) υποτονικό είναι το διάλυμα $Δ_1$. γ) Στο διάλυμα $Δ_2$. δ) Με τη διάλυση επιπλέον ποσότητας γλυκόζης ή άλλης ουσίας, ή με τη συμπύκνωση του διαλύματος με εξάτμιση διαλύτη ή και με αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. ε) Στο διάλυμα $Δ_2$.
9. α) 4,92 atm, 9,84 atm. β) i. Στο διάλυμα της γλυκόζης, ii. 1 L νερό στο διάλυμα της γλυκόζης. γ) 7,38 atm.

3. ΘΕΡΜΟΧΗΜΕΙΑ

3.1. Δ. Η ενθαλπία (Η) ενός συστήματος είναι, γενικά, μη μετρήσιμο μέγεθος. Μόνο οι μεταβολές της ενθαλπίας (ΔΗ) μπορούν να μετρηθούν και στην περίπτωση που η μεταβολή γίνεται υπό σταθερή πίεση αντιστοιχεί στο ποσό θερμότητας που ανταλλάσσεται με το περιβάλλον.
3.2. Γ. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει ΔΗ < 0 και επομένως $H_{προϊόντων} < H_{αντιδρώντων}$.
3.3. Β. Πράγματι (βλ. θεωρία) οι αντιδράσεις καύσης και οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι εξώθερμες.
3.4. Δ. Η αντίδραση Ι είναι αντίδραση καύσης, η αντίδραση ΙΙ είναι εξουδετέρωση, ενώ η μετατροπή $H_2O(g) \rightarrow H_2O(ℓ)$ είναι εξώθερμη καθώς η αντίστροφη απαιτεί ποσό θερμότητας για να πραγματοποιηθεί.
3.5. Δ. Δες τη θεωρία για τον ορισμό της ενθαλπίας.
3.6. Α. Η μετατροπή είναι ενδόθερμη και απορροφά ποσό θερμότητας (από το νερό) για να πραγματοποιηθεί με αποτέλεσμα η θερμοκρασία του νερού να μειώνεται.
3.7. Γ. Πράγματι, η ενθαλπία είναι καταστατική ιδιότητα ενός συστήματος.
3.8. Β. Δες τη θεωρία για τον ορισμό της πρότυπης ενθαλπίας.
3.9. Β. Η μετατροπή είναι ενδόθερμη και η τελική κατάσταση (O_3) έχει μεγαλύτερη ενθαλπία από την αρχική (O_2) με αποτέλεσμα το O_2 είναι σταθερότερη μορφή από το O_3.
3.10. Γ. Η μεταβολή της ενθαλπίας σε μία αντίδραση ακολουθεί τη στοιχειομετρία της. Ετσι, από τη θερμοχημική εξίσωση, $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$, $ΔH^o = -296,1$ kJ προκύπτει για κάθε 1 mol S(s) που αντιδρά ελευθερώνεται ποσό θερμότητας ίσο με 296,1 kJ.
3.11. Β. Στην αντίδραση 4 mol Fe_2O_3 με 1 mol Al, σύμφωνα με την εξίσωση: $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$, το Fe_2O_3 είναι σε περίσσεια καθώς το 1 mol Al απαιτεί για πλήρη αντίδραση 0,5 mol Fe_2O_3. Αν αντιδράσουν 2 mol Al αλευθερώνονται 850 kJ και επομένως αν αντιδράσει 1 mol Al θα ελευθερωθούν 425 kJ.
3.12. Γ. Σύμφωνα με το νόμο (αρχή) Lavoisier - Laplace η αντιστροφή μιας χημικής μεταττροπής έχει ως αποτέλεσμα η ενθαλπία να αλλάζει πρόσημο. Επίσης, ο υποδιπλασιασμό των συντελεστών υποδοπλασιάζει την ενθαλπία.
3.13. Β. Νόμος του Hess: Αντιστροφή της 2ης εξίσωσης και πρόσθεση.
3.14. Γ. Νόμος του Hess: Αντιστροφή της 1ης εξίσωσης και πρόσθεση.
3.15. Δ. Νόμος του Hess: Αντιστροφή και διπλασιασμός και των δύο αντιδράσεων και πρόσθεση.
3.16. Β. Σαν την πρόσθεση διανυσμάτων.
3.17. α) Λ, β) Λ, γ) Λ, δ) Σ, ε) Λ, στ) Σ, ζ) Σ.
3.18. α) Σ, β) Λ.
3.19. Α-α, Β-β, Γ-γ, Δ-ζ.
3.20. Νόμος (αρχή) Lavoisier - Laplace.
3.21. ΔΗ = −180 + 96 − 24 = −108 kJ.
3.22.



3.23. −283 kJ.
3.24. ΔΗ = −204 kJ.
3.25. +38 kJ.
3.26. −1270 kJ.
3.27. $ΔH_4$ = +76 kcal, $ΔH_5$ = +111 kcal, $ΔH_6$ = +35 kcal.
3.28. −2200 kJ.
3.29. α) 28,6 kJ. β) 57,2 kJ.
3.30. 2,5 L, 28,5 kJ.
3.31. α) −222 kJ. β) −283 kJ.
3.32. 5 kJ.
3.33. α) 900 kJ. β) 4 g.
3.34. $ΔH_1$ = −394 kJ, $ΔH_3$ = −568 kJ.
3.35. α) 90 MJ. β) 4,5 kg.
3.36. α) Από 0,2 mol. β) 490 kJ. γ) ΔΗ = −3120 kJ.
3.37. α) −15 kJ. β) Εκλύονται 75 kJ.
3.38. α) −1530 kJ. β) 306 kJ.
3.39. 30% w/w σε C.
3.40. α) Έστω x mol $H_2(g)$ και y mol $Cl_2(g)$ στο αρχικό μίγμα. Ισχύει: x + y = 11,2/22,4 = 0,5 (1). Από την αντίδραση περισσεύουν 2,24/22,4 = 0,1 mol $H_2(g)$. Με βάση τη στοιχειομετρία

της αντίδρασης (κατασκευάζουμε τον πίνακα της αντίδρασης), θα ισχύει: x – y = 0,1 (1). Από τις (1) και (2) προκύπτει: x = 0,3 mol και y = 0,2 mol και άρα η αναλογία mol είναι 3:2.
β) Από τη δεδομένη θερμοχημική εξίσωση προκύπτει ότι το ποσό θερμότητας που παράχθηκε είναι: 0,2·44 = 8,8 kcal.
γ) Από την πρώτη αντίδραση προέκυψαν 0,4 mol HCl από την εξουδετέρωση των οποίων παράχθηκαν 5,6 kcal. Επομένως, κατά την εξουδετέρωση 1 mol HCl θα παραγόταν 14 kcal. Άρα, ΔH = −14 kcal.

3.41. α) −1079 kJ.
β) Έστω x mol N_2H_4 (M_r = 32), και x mol N_2O_4(M_r = 92). Ισχύει: 32x + 92x = 12,4 και επομένως: x = 0,1 mol από το κάθε συστατικό. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (1) προκύπτει ότι το N_2O_4 είναι σε περίσσεια και επομένως αντιδρά όλη η ποσότητα της N_2H_4. Όταν αντιδράσουν 2 mol N_2H_4 ελευθερώνονουν 1079 kJ και επομένως τα 0,1 mol N_2H_4 θα ελευθερώσουν (αναλογικά) 53,95 kJ.
γ) 53,5 kJ.

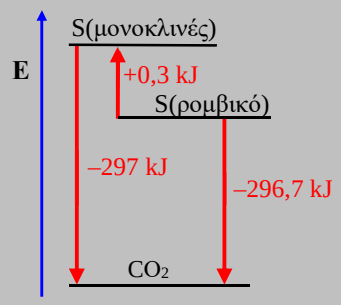
3.42. Θα εφαρμόσουμε το νόμο του Hess σχηματίζοντας π.χ. την 1η εξίσωση από τις άλλες τρεις. C_5H_{12}.

3.43. 3 mol HCl, 10,8 mol HI.

3.44. Ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας στο μεγάλο αντιδραστήρα είναι 150·0,05/3 = 2,5 kJ·min^{-1}. Στο μικρό αντιδραστήρα απορροφάται θερμότητα με ρυθμό 0,8·2,5 = 2 kJ·min^{-1}. Άρα, το Z πρέπει να παράγεται με ρυθμό 2·2/250 = 0,016 mol·min^{-1}.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

1. Δ **2.** Γ **3.** Β **4.** Α **5.** Α
6. α) Αρνητικοί. Οι αντιδράσεις είναι αντιδράσεις καύσεις και επομένως εξώθερμες (ΔH < 0). β) Α-4, Β-2, Γ-1, Δ-3.
7. Δες τη θεωρία.
8. α) Λ. Εκλύεται η απορροφάται κατά τη σύνθεση, απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση. β) Σ.
9. α) +0,3 kJ.



10. α) Εκλύονται 46 kJ, εκλύονται 285 kJ. β) ΔH = −1526 kJ.
γ) Εκλύονται 305,2 kJ.
Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ1.

ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ

4. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (1): ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

4.1. Δ. Δες θεωρία για τα θέματα που σχετίζονται με τη χημική κινητική.

4.2. Α. Το ενεργοποιημένο σύμπλοκο είναι ένα σωματίδιο που σχηματίστηκε από τη σύγκρουση των αντιδρώντων με την κατάλληλη ενέργεια και το σωστό προσανατολισμό, ο οποίος να διευκολύνει την ταυτόχρονη σχάση των δεσμών στα αντιδρώντα και το σχηματισμό των δεσμών στα προϊόντα.

4.3. Α. Η ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ενέργεια που πρέπει να απορροφήσουν τα αντιδρώντα μόρια ώστε να σχηματιστεί το ενεργοποιημένο σύμπλοκο, ένα μεταβατικό σωματίδιο αλλά απαραίτητο για το σχηματισμό των προϊόντων. Κατά συνέπεια εμφανίζεται τόσο στις ενδόθερμες όσο και στις εξώθερμες αντιδράσεις.

4.4. Β. Η ενθαλπία της αντίδρασης (ΔH) αντιστοιχεί στη μεταβολή της ενέργειας από τα αντιδρώντα στα προϊόντα ενώ η ενέργεια ενεργοποίηση(E_a) αντιστοιχεί στη μεταβολή ενέργειας από τα αντιδρώντα στο ενεργοποιημένο σύμπλοκο (μέγιστο της ενέργειας του συστήματος).

4.5. Β. Δες τη θεωρία μεταβατικής κατάστασης.

4.6. Δ. Θεωρητικά, η ενέργεια ενεργοποίησης παίρνει θετικές τιμές.

4.7. Γ. Η συγκέντρωση του Β ελαττώνεται με διπλάσιο ρυθμό από τη συγκέντρωση του Α καθώς το σώμα Β έχει διπλάσιο συντελεστή από το Α (το Α είναι σε περίσσεια και η συγκέντρωσή του στο τέλος της αντίδρασης δεν μηδενίζεται).

4.8. Α. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στην αρχή της αντίδρασης η [Α] μεταβάλλεται απότομα και έτσι η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη.

4.9. Α. Ο λόγος του ρυθμού μείωσης της συγκέντρωσης του N_2O_5 προς το ρυθμό αύξησης της της συγκέντρωσης του NO_2 ακολουθεί την αναλογία των συντελεστών στην εξίσωση της αντίδρασης.

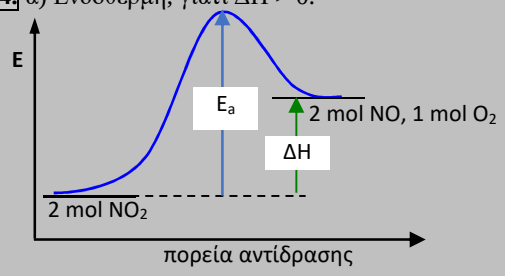
4.10. Γ. Το Α είναι στερεό σώμα και θεωρούμε σταθερή τη συγκέντρωσή του.

4.11. Α. Η ταχύτητα κατανάλωσης του Α είναι τριπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β και επομένως το Α θα έχει τριπλάσιο συντελεστή από το Β. Επίσης, η ταχύτητα σχηματισμού του Γ είναι διπλάσια από την ταχύτητα κατανάλωσης του Β και επομένως το Γ θα έχει διπλάσιο συντελεστή από το Β.

4.12. Α. Θα είναι διπλάσιος γιατί το $NO_2Cl(g)$ έχει διπλάσιο συντελεστή από το $Cl_2(g)$.

4.13. α) Λ. Αυξάνεται η συγκέντρωση του προϊόντος αλλά ο ρυθμός με τον οποίοαυξάνεται μειώνεται.
β) Λ. Γενικά, οι ταχύτητες των χημικών αντιδράσεων μειώνονται με την πάροδο του χρόνου.
γ) Σ. Η ταχύτητα της αντίδρασης έχει και ένα κλάσμα 1/α, όπου α ο συντελεστής του σώματος, αντιδρώντος ή προϊόντος.

4.14. α) Ενδόθερμη, γιατί ΔH > 0.
β)



γ) ΔH΄ = −115 kJ, E_a΄ = 264 − 115 = 149 kJ.
δ) $\upsilon = -\frac{1}{2}\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$

4.15. Σωστές είναι οι προτάσεις δ, ε.

4.16. α = 1, β = 2, γ = 2.

4.17. Πριν από την έναρξη της αντίδρασης: $P_0 \cdot V = x \cdot R \cdot T$. Σε μία δεδομένη χρονική στιγμή κατά την διάρκεια της αντίδρασης στην οποία έχουν αντιδράσει έστω 2y mol του A(g) θα συνυπάρχουν τα εξής αέρια: (x – 2y) mol A(g), λy mol Γ(g) και y

mol Δ(g). Τη χρονική αυτή στιγμή θα είναι: $n_{ολ} = x + (λ − 1)·y$ και $P·V = [x + (λ − 1)y]·R·T$. Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις: 1) Αν λ = 1 τότε $n_{ολ} = x$. Επομένως δεν υπάρχει μεταβολή του αριθμού των mol κατά τη διάρκεια της αντίδρασης και η πίεση δεν μεταβάλλεται. 2) λ > 1, $n_{ολ} > x$. Επομένως, κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης ο συνολικός αριθμός των mol αυξάνεται και η πίεση αυξάνεται επίσης.

4.18. α) $2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g)$, ΔH < 0. β) $υ_2 = 2υ_1$.
γ) Όλες οι αντιδράσεις απαιτούν αρχικά ενέργεια για να πραγματοποιηθούν (ενέργεια ενεργοποίησης). Αν δεν υπάρχει η ενέργεια αυτή η αντίδραση δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί. Ο σπινθήρας παρέχει αρχικά αυτή την ενέργεια ενώ στη συνέχεια παρέχεται από τη θερμότητα που εκλύεται.

4.19. α) λ = μ = 2. β) Μειώνεται, καθώς το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων είναι μεγαλύτερος από το συντελεστή του αερίου προϊόντος. γ) α > β. Η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο επομένως ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.

4.20. Σωστή επιλογή η Β. Ο στιγμιαίος ρυθμός μεταβολής της [Γ] τη χρονική στιγμή t_1 είναι $υ_Γ = d[Γ]/dt$ = εφφ. Η ταχύτητα της αντίδρασης είναι υ = d[Γ]/2dt = εφφ/2.

4.21. 0,01 $M·s^{-1}$.

4.22. α) i. 0,015 $M·s^{-1}$. ii. $υ(N_2O_5)$ = 0,03 $M·s^{-1}$, $υ(NO_2)$ = 0,06 $M·s^{-1}$, $υ(O_2)$ = 0,015 $M·s^{-1}$. β) $[N_2O_5]$ = 0, $[NO_2]$ = 1,2 M, $[O_2]$ = 0,3 M.

4.23. α) Το Β. Από τις καμπύλες αντίδρασης βλέπουμε ότι η καμπύλη Ι αντιστοιχεί στο αντιδρών Β και δεν τελειώνει με το τέλος της αντίδρασης. β) Γ: 0 M → 0,4 M, Δ: 0 M → 0,6 M.
γ) υ = 0,02 $M·s^{-1}$. δ) $υ_A$ = 0,04 $M·s^{-1}$, $υ_B$ = 0,02 $M·s^{-1}$, $υ_Γ$ = 0,04 $M·s^{-1}$, $υ_Δ$ = 0,06 $M·s^{-1}$. ε) Ίση με το 0 (τέλος αντίδρασης).

4.24. α) t_1: 3, 4, 1 mol, t_2: 2, 3, 3 mol, β) 0,2 $M·s^{-1}$, $υ_A = υ_B$ = 0,2 $M·s^{-1}$, $υ_Γ$ = 0,4 $M·s^{-1}$.

4.25. α) $[O_2]$ = 0,95 M, [NO] = 0,2 M, $[H_2O]$ = 0,3 M. β) υ = 0,025 $M·min^{-1}$. γ) $υ(NH_3)$ = 0,1 $M·min^{-1}$, $υ(O_2)$ = 0,125 $M·min^{-1}$, υ(NO) = 0,1 $M·min^{-1}$, $υ(H_2O)$ = 0,15 $M·min^{-1}$.

4.26. α) x = 3.

A(g)	+ 2B(g)	→ 3Γ(g)	+ Δ(g)
0,6	0,4		
–0,2	–0,4		
–	–	0,6	0,2
0,4	–	0,6	0,2

β) $υ_A$ = 0,02 $M·s^{-1}$, $υ_B$ = 0,04 $M·s^{-1}$, $υ_Γ$ = 0,06 $M·s^{-1}$, $υ_Δ$ = 0,02 $M·s^{-1}$, υ = 0,02 $M·s^{-1}$. γ) 0,05 $M·s^{-1}$.

4.27. α) 4 mol. β) 10^{-2} $M·s^{-1}$. γ) 2 M. δ) i. υ = 0, i. [A] = 0, [B] = 2 M, [Γ] = 4 M.

4.28. υ = $5·10^{-5}$ $M·s^{-1}$.

4.29. α) x = 0,2 mol. β) $υ_E$ = $2,5·10^{-3}$ $M·s^{-1}$, υ = $1,25·10^{-3}$ $M·s^{-1}$. γ) $q_1 > q_2$. Με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και επομένως ο ρυθμός παραγωγής θερμότητας μειώνεται επίσης.

4.30. ≈ $3,05·10^{-4}$ $M·s^{-1}$.

4.31. Επιλογή Β. Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α είναι το άθροισμα του ρυθμού παραγωγής του Β και του ρυθμού παραγωγής του Γ (ή του Δ).

4.32. α) Οξειδοαναγωγική. Το Ο οξειδώνεται από −1 σε 0 και επίσης ανάγεται από −1 σε −2.
β) 0-200 min: υ = 10^{-5} $M·min^{-1}$, $υ(H_2O_2)$ = $2·10^{-5}$ $M·min^{-1}$.
800-1000 min: υ = $4,25·10^{-6}$ $M·min^{-1}$, $υ(H_2O_2)$ = $8,5·10^{-6}$ $M·min^{-1}$. Η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με την πάροδο του χρόνου.
γ) $V(O_2)$ = 0,0025·22,4 = 0,056 L = 56 mL.

4.33. α) i. 0,075 $M·min^{-1}$. ii. Μειώνεται συνεχώς μέχρι να μηδενιστεί, καθώς η μείωση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μειώνει την ταχύτητα της αντίδρασης (φαίνεται και από το διάγραμμα σύμφωνα με το οποίο μειώνεται ο ρυθμός παραγωγής του Γ(g) με την πάροδο του χρόνου και επομένως μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης).
β) 0,04 $M·min^{-1}$.
γ) P_2/P_1 = 1,5.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ1

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4

1. Δ **2.** Γ **3.** Δ **4.** Α **5.** Β **6.** Γ **7.** Α **8.**Β **9.** Α **10.** Δ **11.** Δ
12. α) Το διάγραμμα Β. β) Αν x mol η αρχική ποσότητα του A(g) στο τέλος της αντίδρασης θα υπάρχουν x/2 mol B(g) και x/2 mol Γ(s). Η πίεση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου καθώς τα συνολικά mol των αερίων μειώνονται και μάλιστα στο τέλος της αντίδρασης τα mol του μοναδικού αερίου που υπάρχει στο δοχείο, του B(g), είναι τα μισά σε σχέση με τα αρχικά mol του A(g). Από την καταστατική πίεση των αερίων προκύπτει ότι στο τέλος της αντίδρασης η πίεση στο δοχείο θα είναι ίση με $P_0/2$. Επίσης, η μείωση της πίεσης δεν θα έχει σταθερό ρυθμό, καθώς η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται με το χρόνο. Έτσι, στην αρχή η μεταβολή της πίεσης θα είναι μεγαλύτερη, στη συνέχεια μικρότερη μέχρι να σταθεροποιηθεί στο τέλος της αντίδρασης στην τελική τιμή $P_0/2$.
13. α) x = 4 mol. β) υ = 0,01 $M·s^{-1}$, υ(CO) = 0,02 $M·s^{-1}$, $υ(O_2)$ = 0,01 $M·s^{-1}$, $υ(CO_2)$ = 0,02 $M·s^{-1}$. γ) Όχι, γιατί δεν έχει μηδενιστεί η ποσότητα ενός αντιδρώντος. δ) Έχει ολοκληρωθεί γιατί έχει μηδενιστεί η ποσότητα του CO και επομένως υ = 0. δ) Μειώνεται.

5. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (2): ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ

5.1. Δ. Δες θεωρία για τους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Η ταχύτητα εξαρτάται φυσικά και από τη φύση των αντιδρώντων καθώς άλλες αντιδράσεις είναι αργές και άλλες γρήγορες.

5.2. Δ. Η πίεση δεν επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης καθώς δεν υπάρχουν αέρια αντιδρώντα.

5.3. Δ. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω της αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

5.4. Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλύτερο ποσοστό μορίων ξεπερνά το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης και έστι μεγαλύτερο ποσοστό των μορίων μπορεί να δώσει αποτελεσματικές συγκρούσεις.

5.5. Α. Η μεταβολή της πίεσης επηρεάζει την ταχύτητα της αντίδρασης στην οποία συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα καθώς αυτή επηρεάζει τη συγκέντρωση του αερίου αντιδρώντος και άρα και την ταχύτητα της αντίδρασης.

5.6. Β. Κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις αντιδρώντων με αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού των συγκρούσεων άρα και των αποτελεσματικών.

5.7. Δ. Η αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα της αύξηση της κινητικής ενέργειας των αντιδρώντων αλλά και των προϊόντων. Λόγω της αύξησης της κινητικής ενέργειας

των αντιδρώντων έχουμε αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

5.8. Γ. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων επέρχεται αύξηση του ρυθμού των συγκρούσεων μεταξύ των αντιδρώντων μορίων, άρα και αύξηση του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

5.9. Β. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας N_2 επέρχεται αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος αυτού άρα και αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

5.10. Δ. Η μεταβολή της πίεσης παίζει ρόλο στην ταχύτητα μιας αντίδρασης μόνο αν σε αυτή συμμετέχουν αέρια αντιδρώντα.

5.11. Α. Η συγκέντρωση των προϊόντων δεν παίζει ρόλο στην ταχύτητα μιας αντίδρασης.

5.12. Β. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης. Επίσης, η μείωση στον όγκο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων αντιδρώντων και τελικά την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

5.13. Γ. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα μιας αντίδρασης κάνοντας τις καμπύλες αντίδρασης πιο απότομες. Δεν μεταβάλλει όμως τις τελικές συγκεντρώσεις των προϊόντων.

5.14. Το διάγραμμα 1. Καθώς το HCl είναι η περίσσεια η ποσότητα του προϊόντος θα καθορίζεται από την ποσότητα του Mg που είναι η ίδια. Καθώς όμως η συγκέντρωση του HCl είναι μεγαλύτερη στο 2ο πείραμα η αντίδραση θα ολοκληρώνεται ταχύτερα και η καμπύλη θα είναι πιο απότομη.

5.15. Β. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας είτε είναι ενδόθερμη είτε είναι εξώθερμη.

5.16. Α. Η αύξηση της επιφάνειας επαφής σε ένα στερεό αντιδρών αυξάνει το ρυθμό των συγκρούσεων, άρα και των αποτελεσματικών.

5.17. Β. Αν στους 20°C η αρχική ταχύτητα είναι υ, στους στους 30°C θα είναι 2υ, στους στους 40°C θα είναι 4υ και στους στους 50°C θα είναι 8υ.

5.18. Γ. Η παρουσία ενός καταλύτη δίνει έναν άλλο μηχανισμό στην αντίδραση χωρίς αλλαγές στην ενθαλπία των αντιδρώντων και των προϊόντων αλλά μειώνοντας την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης και τελικά αυξάνοντας την ταχύτητά της.

5.19. Δ. Βλ. θεωρία για τους καταλύτες.

5.20. Α. Βλ. θεωρία για τους καταλύτες.

5.21. Δ. Ομογενής κατάλυση: Τα αντιδρώντα και ο καταλύτης στην ίδια φάση.

5.22. Α. Η παρουσία καταλύτη μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης.

5.23. Γ. Η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως αυτοκατάλυση. Με την 1η αντίδραση έχει ήδη παραχθεί ο καταλύτης της αντίδρασης (ιόντα Mn^{2+}) οπότε στη συνέχεια γίνεται ταχύτερα.

5.24. Α. Στη μετατροπή, Α + Β → Δ + Β, η ένωση Β αντιδρά αλλά επανασχηματίζεται, όπως απαιτεί η δράση ενός καταλύτη.

5.25. Α. Το Cl(g) αντιδρά στο 1ο στάδιο της αντίδρασης αλλά αναγεννάται στο 2ο και επομένως είναι ο καταλύτης της αντίδρασης

5.26. α) Σ. Με τη μείωση της θερμοκρασίας η ταχύτητα των αντιδράσεων μειώνεται. β) Λ. Με την εισαγωγή της ποσότητας του HCl υπό σταθερή πίεση θα πρέπει να αυξηθεί ο όγκος του δοχείου, οπότε μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων και επομένως η πίεση μειώνεται.
γ) Λ. Θα αυξηθεί κατά 2^{10} φορές.
δ) Λ. Η αύξηση στην τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης (E_a) επιφέρει μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης.

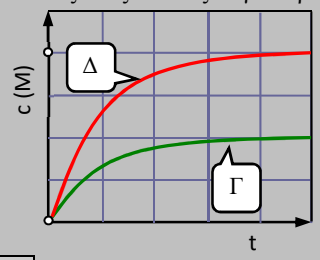
Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ1.

5.27. α) Λ. Η αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης. β) Σ. Αυξάνεται η επιφάνεια επαφής του στερεού. γ) Λ. Δεν υπάρχει αέριο αντιδρών.

5.28. α) Αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης, λόγω αύξησης του ρυθμού των συγκρούσεων.
β) Μείωση της ταχύτητας της αντίδρασης, λόγω μείωσης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων.
γ) Καμία μεταβολή. Η διαλυμένη μορφή του NaI δεν σχετίζεται με τη μορφή των κόκκων του στερεού.

5.29. α) Α + Δ → Ε.
β) Καταλύτης είναι η ουσία Β (χρησιμοποιείται στο 1ο στάδιο και αναγεννάται στο 2ο). Ενδιάμεσο είναι η ουσία Γ που παράγεται στο πρώτο στάδιο, αλλά καταναλώνεται στο δεύτερο. Τόσο ο καταλύτης, όσο και το ενδιάμεσο δεν εμφανίζονται στη συνολική εξίσωση.

5.30. α) Η καμπύλη Ι αντιστοιχεί στο Α και η καμπύλη ΙΙ στο Β.
β) Οι δύο καμπύλες θα είναι πιο απότομες αλλά θα καταλήγουν στις ίδιες τελικές συγκεντρώσεις.
γ)



5.31. α) i. Αύξηση της θερμοκρασίας, ii. αύξηση της συγκέντρωσης του HCl, iii. αύξηση της επιφάνειας επαφής του $CaCO_3(s)$ (πιο λεπτόκοκκο).
β) i. Ι-3, ΙΙ-1, ΙΙΙ-2. ii. Στην περίπτωση Ι έχουμε τη μεγαλύτερη ταχύτητα ενώ η συνολική ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι 0,001x. Στη περίπτωση ΙΙ η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρότερη γιατί έχουμε μικρότερη συγκέντρωση HCl και η ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι μικρότερη (0,0005x). Στη περίπτωση ΙΙΙ η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μικρότερη σε σχέση με την περίπτωση Ι αλλά η ποσότητα του $CO_2(g)$ είναι ίδια (0,001x).

5.32. i. Β. ii. Στο δοχείο Β έχουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2, οπότε η ταχύτητα είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα στο Α. Το δοχείο Γ έχει μεγαλύτερο όγκο, οπότε οι συγκεντρώσεις του H_2 και του I_2 είναι μικρότερες και άρα η ταχύτητα είναι μικρότερη από την ταχύτητα στο Α. Στο δοχείο Δ έχουμε μικρότερη θερμοκρασία, οπότε η ταχύτητα είναι μικρότερη από την ταχύτητα στο Α.

5.33. Προφανώς η υδρόλυση γίνεται αργά και απαιτεί θέρμανση. Η παρουσία καταλύτη (H^+) αυξάνει θεαματικά την ταχύτητα της αντίδρασης.

5.34. α) Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο αριθμός των <u>αποτελεσματικών</u> συγκρούσεων. β) $\upsilon_2/\upsilon_1 = 16$.

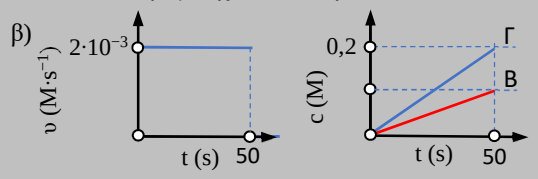
5.35. α) Η αντίδραση έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) και η κινητική ενέργεια της σύγκρουσης είναι πολύ δύσκολο να την ξεπεράσει.

β) i. Το $HCOOH_2^+$ (σχηματίζεται στο 1ο στάδιο) και το HCO^+ (σχηματίζεται στο 2ο στάδιο. ii. Το H^+ (από το θειικό οξύ). Καταναλώνεται στο 1ο στάδιο και αναγεννάται στο 3ο.

5.36. α) Θα αυξηθεί, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης του αντιδρώντος. β) Ετερογενής. γ) Θεωρία της προσρόφησης.

5.37. α) [A] = [B] = [Δ] = 0,025 M. β) $5\cdot10^{-5}$ $M\cdot s^{-1}$. γ) Μικρότερη. Σε μεγαλύτερη θερμοκρασία η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγαλύτερη και επομένως η [A] μειώνεται ταχύτερα.

5.38. α) i. Ο ρυθμός μείωσης της [A] είναι σταθερός με την πάροδο του χρόνου. $\upsilon = 2\cdot10^{-3}$ $M\cdot s^{-1}$, ii. $[B]_{τελ}$ = 0,1 M, $[Γ]_{τελ}$ = 0,2 M. iii. Ετερογενής κατάλυση.



5.39. α) Καθώς το $CaCO_3(s)$ είναι σε περίσσεια, η ποσότητα του $CO_2(g)$ θα καθορίζεται από την ποσότητα του HCl που είναι η ίδια σε όλες τις περιπτώσεις (0,05 mol).
β) Τα πειράματα 2 και 6 στα οποία αλλάζει μόνο η συγκέντρωση του HCl ενώ η επιφάνεια επαφής του στερεού και η θερμοκρασία δεν μεταβάλλονται.
γ) Στο πείραμα 4 (μεγαλύτερη επιφάνεια επαφής, μεγαλύτερη συγκέντρωση HCl, μεγαλύτερη θερμοκρασία).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

1. Ε. **2.** Δ. **3.** Α. **4.** Δ. **5.** Α. **6.** Α. **7.** Δ. **8.** Γ. **9.** Β. **10.** Δ.
11. α) i. Εξώθερμη (ΔΗ < 0). ii. Το διάνυσμα (1).
iii. Ετερογενής. iv. Θεωρία της προσρόφησης.
β) i. Ίδια. ii. Ίδιες. iii. Μειώνεται. iv. Ίδιες. v. Μειώνεται. vi. Αυξάνεται.
12. Επιλογή 2. Με την προσθήκη διαλύματος H_2O_2 0,1 M η συνολική ποσότητα του H_2O_2 αυξάνεται και επομένως αυξάνεται ο συνολικός όγκος του O_2 που παράγεται όπως παρατηρούμε στην καμπύλη Υ. Παράλληλα, η συγκέντρωση του διαλύματος μειώνεται καθώς προσθέτουμε διάλυμα μικρότερης συγκέντρωσης. Έτσι, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται και ολοκληρώνεται σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.
13. α) i. 0,03 $M\cdot min^{-1}$. ii. 0,01 $M\cdot min^{-1}$. Συνήθως με την πάροδο του χρόνου η ταχύτητα μιας αντίδρασης μειώνεται.
β) i. Ομογενής. ii. Η καμπύλη (3). Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης και η μεταβολή της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μειώνεται πιο απότομα (μείωση του χρόνου για την ολοκλήρωση της αντίδρασης).

6. ΧΗΜΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗ (3): ΝΟΜΟΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ

6.1. Β. Η σταθερά ταχύτητας (k) δεν εξαρτάται από συγκεντρώσεις αλλά αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
6.2. Γ. Δεν γνωρίζουμε αν είναι απλή ή όχι.
6.3. Β. Η τάξη της αντίδρασης είναι 1 + 1 = 2, αλλά μπορεί να υπάρχει και άλλο αντιδρών π.χ. στερεό το οποίο δεν εμφανίζεται στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης.
6.4. Δ. Εφόσον η αντίδραση είναι απλή ο νόμος ταχύτητας θα δίνεται από τη σχέση: $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$ και επομένως ο διπλασιασμός των συγκεντρώσεων των δύο αντιδρώντων θα οδηγήσει σε 4πλασιασμό της ταχύτητας της αντίδρασης.
6.5. Η σταθερά ταχύτητας (k) δεν εξαρτάται από συγκεντρώσεις ούτε από την πίεση, αυξάνεται όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας.
6.6. Β. Τα στερεά δεν εμφανίζονται στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης (θεωρούμε ότι έχουν σταθερή συγκέντρωση).
6.7. Δ. Παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται γραμμικά με το χρόνο και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.
6.8. Β. Σε σχέση με το δοχείο Α, στο δοχείο Β η [X] είναι η ίδια΄ενώ η [Y] έχει διπλασιαστεί. Σε σχέση με το δοχείο Α, στο δοχείο Γ και οι δύο συγκεντρώσεις των αντιδρώντων έχουν διπλασιαστεί. Αντικαθιστούμε στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης (ίδια k) και διαιρούμε κατά μέλη.
6.9. Γ. Δες θεωρία: Μηχανισμός αντίδρασης.
6.10. Α. Από τη μονάδα της σταθεράς ταχύτητας (s^{-1}) συμπεραίνουμε ότι η αντίδραση είναι 1ης τάξης.
6.11. Γ. Αν η πίεση τριπλασιαστεί, οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων θα τριπλασιαστούν καθώς ο όγκος θα υποτριπλασιαστεί. Από το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης βλέπουμε ότι η ταχύτητα θα 9πλασιαστεί.
6.12. Β. Από το νόμο ταχύτητας της αντίδρασης βλέπουμε ότι ο διπλασιασμός της [A] έχει ως αποτέλεσμα 4πλασιασμό της ταχύτητας της αντίδρασης.
6.13. Δ. Η απλή αντίδραση γίνεται σε ένα στάδιο και επομένως δεν υπάρχει καθοριστικό στάδιο.
6.14. Β. Η σταθερά ταχύτητας μιας αντίδρασης 2ης τάξης έχει μονάδα το $M^{-1}\cdot s^{-1}$ και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
6.15. Δ. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση έχει καθοριστικό (αργό) στάδιο με τη συμμετοχή ενός ιόντος I^- και ενός ιόντος $S_2O_8^{2-}$ τότε πράγματι ο νόμος ταχύτητας θα μπορούσε να ήταν $\upsilon = k\cdot[I^-]\cdot[S_2O_8^{2-}]$.
6.16. Β. Ο νόμος ταχύτητας μιας αντίδρασης ακολουθεί (υπό προϋποθέσεις) το νόμο ταχύτητας του πιο αργού σταδίου της αντίδρασης.
6.17. α) Λ, β) Σ, γ) Λ, δ) Σ.
6.18. α) Σ, β) Σ, γ) Λ, δ) Λ.
6.19. α) Επιλογή Α. β) Ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι: $\upsilon = k\cdot[A]^2$. Τη χρονική στιγμή t = 0 ισχύει: $\upsilon_0 = k\cdot[A]_0^2$, ενώ τη χρονική στιγμή t = 50 s, ισχύει: $\upsilon_1 = k\cdot[A]_1^2$ (η σταθερά ταχύτητας k δεν μεταβάλλεται καθώς η θερμοκρασία της αντίδρασης είναι σταθερή). Επομένως, ισχύει:

$$\frac{\upsilon_0}{\upsilon_1} = \frac{1}{4} = \frac{[A]_0^2}{[A]_1^2},\ [A]_1 = \frac{[A]_0}{2}$$

6.20. α) Επιλογή Β. β) Η συνάρτηση $\upsilon = f([S_2O_3^{2-}]^2)$ είναι της μορφής y = f(x) και επομένως αντιστοιχεί σε ευθεία γραμμή.
γ) Από την κλίση της ευθείας (k = εφφ).
6.21. α) Επιλογή Δ. β) Η μονάδα της σταθεράς k θα είναι $M\cdot s^{-1}/M = s^{-1}$.
6.22. α) Ο νόμος ταχύτητας είναι $\upsilon = k\cdot[C_{12}H_{22}O_{11}]$. β) i. καμία μεταβολή, ii. αύξηση, iii. αύξηση. γ) Θα μειωθεί.
6.23. Έστω ότι η αντίδραση είναι απλή και επομένως ο νόμος ταχύτητας είναι $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]^2$ (χρονική στιγμή t_1). Άρα, τη χρονική στιγμή t_2 κατά την οποία οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων έχουν υποδιπλασιαστεί θα πρέπει: $\upsilon/4 = k\cdot[A]\cdot[B]^2/8$, που δεν ισχύει. Επομένως, η αντίδραση δεν είναι απλή.

6.24. α) $4HBr(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2Br_2(g)$. Δεν είναι πιθανή η σύγκρουση 5 αντιδρώντων σωματιδίων μαζί.
β) i. Το πιο αργό στάδιο (το 1ο). ii. $\upsilon = k\cdot[HBr]\cdot[O_2]$, 2ης τάξης. Ο νόμος ταχύτητας της όλης αντίδρασης αντιστοιχεί στο πιο αργό στάδιο (καθοριστικό στάδιο).
6.25. α) $\upsilon = k\cdot[B]$, πρώτης τάξης.
β) μονάδες ταχύτητας: $mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, μονάδες k: s^{-1}.
γ) i. Θα αυξηθεί, ii. θα μειωθεί λόγω μείωσης της [B].
6.26. α) $\upsilon = k\cdot[NO_2]^2\cdot[H_2]$, τρίτης τάξης, β) $L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$, γ) 4 φορές, δ) 12 φορές.
6.27. α) $OH^- + HOI \rightarrow H_2O + OI^-$.
β) Το HOCl, το OH^- και το HOI.
6.28. α) $2N_2O(g) \rightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$.
β) Το 1ο (καθοριστικό στάδιο, το πιο αργό).
γ) Ενδιάμεσο: O(g). Καταλύτης: Δεν υπάρχει.
6.29. α) $\upsilon = k\cdot[NO_2]^2$, 2ης τάξης.
β) Στάδιο 1: $NO_2(g) + NO_2(g) \rightarrow E + NO(g)$ αργό, Στάδιο 2 $CO(g) + E \rightarrow CO_2(g) + NO_2(g)$ γρήγορο
6.30. α) i. $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$, ii. 18,75 $L^2\cdot mol^{-2}\cdot min^{-1}$, β) 0,15 $M\cdot min^{-1}$, γ) μηδέν (τέλος αντίδρασης).
6.31. α) $\upsilon = k\cdot[H_2O_2]\cdot[I^-]$, δεύτερης τάξης, β) $1,15\cdot10^{-2}\ M^{-1}\cdot s^{-1}$, γ) $2,3\cdot10^{-6}\ M\cdot s^{-1}$.
6.32. α) $\upsilon = k\cdot[NO]^2\cdot[H_2]$, ο νόμος ταχύτητας καθορίζεται από το αργό στάδιο, β) i. [NO] = 0,1 M, $[H_2]$ = 0,05 M, $[N_2]$ = 0,05M, $[H_2O]$ = 0,1 M, ii. $2\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.
6.33. α) i. $\upsilon_1(N_2O_5) = 2\upsilon_1 = 5,4\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$. ii. $\upsilon_2(N_2O_5) = 4\upsilon_2 = 1,08\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.
β) $\upsilon = k\cdot[N_2O_5]$, 1ης τάξης, k σε s^{-1}.
6.34. α) $1,33\cdot10^{-4}\ L^2\cdot mol^{-2}\cdot s^{-1}$, β) $1,73\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, γ) 0 (τέλος της αντίδρασης).
6.35. α) $0,01\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.
β) i. $1,2\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, $2,4\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, ii. $1,67\cdot10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, iii. 20 kJ, .
γ) $4\cdot10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$.
6.36. α) 2ης τάξης, β. $1,16\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$.
6.37. α) $8\cdot10^{-4}\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$. β) 0,1 M, 0, 0,05 M, 0,15 M.
6.38. α) $0,05\ L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, β) i. $0,8\ mol\cdot L^{-1}\cdot s^{-1}$, ii. 4, 4, 8 mol, iii. 280 kJ. γ) 40%.
6.39. α) Το 1ο στάδιο που έχει πολύ μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης ($E_{a1} > E_{a2}$).
β) $\upsilon = k\cdot[HCl]\cdot[CH_2{=}CH_2]$, 2ης τάξης. Το αργό στάδιο καθορίζει την ταχύτητα της όλης αντίδρασης.
γ) Εξώθερμη, ΔH < 0 (δες το διάγραμμα).
6.40. $\upsilon = k\cdot[CHCl_3]\cdot[Cl_2]^{1/2}$, $k = 3,5\ M^{-1/2}\cdot s^{-1}$.
6.41. α) i. (1): NH_3 και (2): N_2. ii. 0,06 M. iii. Ετερογενής.
β) Σταθερή. Η $[NH_3]$ μειώνεται ανάλογα με το χρόνο.
γ) $\upsilon = k = 2\cdot10^{-4}$.
6.42. Επιλογή Β. Ο ρυθμός κατανάλωσης του Α είναι το άθροισμα του ρυθμού κατανάλωσης του Α στην 1η και τη 2η αντίδραση.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

1. Γ. **2.** Β. **3.** Γ. **4.** Α. **5.** Γ. **6.** Γ. **7.** Δ.
8. α) $\upsilon = k\cdot[A]^2\cdot[B]$. Είναι δύσκολη η ταυτόχρονη σύγκρουση 2 σωματιδίων Α με ένα σωματίδιο Β.
β) i. 1ης τάξης, s^{-1}. ii. Η σταθερά k δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση των αντιδρώντων ενώ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Όπως φαίνεται από τη σχέση, $\upsilon = k\cdot[B]$, το διάγραμμα είναι ευθεία γραμμή και η σταθερά k προκύπτει από την κλίση της ευθείας αυτής (που ισούται με την εφαπτομένη της γωνίας).
δ) Επιλογή Γ. Η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το πιο αργό στάδιο.
9. α) $\upsilon = k\cdot[H_2SeO_3]\cdot[I^-]^3\cdot[H^+]^2$, 1ης, 3ης και 2ης τάξης.
β) $10^6\ M^{-5}\cdot s^{-1}$. γ) $4\cdot10^{-5}\ M\cdot s^{-1}$.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1)

Θέμα Α Α1. Β. Α2. Δ. Α3. Β. Α4. Α. Α5. Α.
Θέμα Β
Β1. α) Επιλογή Β. β) Και στις 2 περιπτώσεις εμφανίζονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς ή London, που εξαρτώνται από τη σχετική μοριακή μάζα (που εδώ είναι ίδια) και από το σχήμα του μορίου. Στο διμεθυλοπροπάνιο το σχήμα είναι μάλλον σφαιρικό και η επαφή μεταξύ των μορίων μικρή με αποτέλεσμα οι δυνάμεις διασποράς να είναι ασθενέστερες και το σημείο βρασμού να είναι μικρότερο.
Β2. α) Επιλογή Β. β) Το διάλυμα Δ2 έχει μικρότερη συγκέντρωση καθώς έχει μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα. Έτσι, το διάλυμα αυτό εμφανίζεται υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Δ1 και τα μόρια του H_2O μετακινούται προς το διάλυμα μεγαλύτερης συγκέντρωσης, δηλαδή προς τα αριστερά. Ως αποτέλεσμα, η στάθμη του διαλύματος Δ1 ανέρχεται και του Δ2 κατέρχεται.
Β3. α) Στο πείραμα 4. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης λόγω της αύξησης των αποτελεσματικών συγκρούσεων με αποτέλεσμα την ταχύτερη ολοκλήρωση της αντίδρασης. β) Η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 1 min είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή t = 2 min καθώς η καμπύλη των συγκεντρώσεων γίνεται λιγότερο απότομη.
Β4. α) Αυξάνεται, λόγω αύξησης του ρυθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων καθώς περισσότερα μόρια περνούν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης.
β) 3^4 φορές.
Θέμα Γ
Γ1. α) $\Delta H^o = 2\cdot92 - 2\cdot180 - 3\cdot484 = -1628$ kJ.
β) Τα 5 mol O_2 αντιδρούν με 4 mol NH_3 και επομένως τα 0,6 mol O_2 αντιδρούν με $(4/5)\cdot0,6 = 0,48$ mol NH_3, έχουμε δηλαδή περίσσεια NH_3. Καθώς όταν αντιδρά 5 mol O_2 παράγονται 1628 kJ τώρα που αντιδρούν 0,6 mol O_2 θα παραχθεί ποσό θερμότητας ίσο με $(0,6/5)\cdot1628 = 195,36$ kJ.
Γ2. α) $[N_2O_5] = 0,01$ M, $[NO_2] = 0,02$ M, $[O_2] = 0,005$ M.
β) $\upsilon = 1,25\cdot10^{-5}\ M\cdot min^{-1}$, $2,5\cdot10^{-5}\ M\cdot min^{-1}$, $5\cdot10^{-5}\ M\cdot min^{-1}$, $1,25\cdot10^{-5}\ M\cdot min^{-1}$.
γ) $[NO_2] = 0,04$ M, $[O_2] = 0,01$ M.
δ) Αυξάνεται, λόγω αύξησης του συνολικού αριθμού mol (από καταστατική εξίσωση).
Γ3. α) Έστω x (mol/L) η συγκέντρωση της σακχαρόζης που διασπάστηκε.
$\Pi = c\cdot R\cdot T$, $1,3\Pi = (c + x)\cdot R\cdot T$. Από τις σχέσεις αυτές, προκύπτει: $1,3c = c + x$, $x = 0,3c$. Το ποσοστό διάσπασης της σακχαρόζης θα είναι: $x/c = 0,3$ (30%).
β) Το τελικό διάλυμα μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης θα περιέχει γλυκόζη σε συγκέντρωση c = 0,2 M και φρουκτόζη σε συγκέντρωση c = 0,2 M. Έτσι, η ωσμωτική πίεση του τελικού διαλύματος θα είναι: $\Pi = 0,4\cdot0,082\cdot300 = 4,92\cdot4 = 19,68$ atm.

Θέμα Δ

Δ1. α) i. Καμπύλη (1): Β, καμπύλη (2): Γ, καμπύλη (3): Α. Η καμπύλη που λείπει αντιστοιχεί στο σώμα Δ.
ii. 0,6 και 0,4 mol, iii. 0,4, 0, 0,2 και 0,6 mol.
β) Εκλύονται 20 kJ.
γ) i. $\upsilon = k\cdot[A]\cdot[B]$, 2ης τάξης, ii. 0,2 $L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$, iii. Όχι.
δ) Το πρώτο.
Δ2. α) Σταθερή. $\upsilon = 4\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$. β) 50 s. Η συγκέντρωση μειώνεται αναλογικά με το χρόνο.

ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

7. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (1): ΑΠΟΔΟΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

7.1. Γ. Μπορεί κάποιο αντιδρών να είναι σε περίσσεια, οπότε και μετά το τέλος της μονόδρομης αντίδρασης η ποσότητά του δεν μηδενίζεται.
7.2. Γ. Δες θεωρία για την κατάσταση χημικής ισορροπίας.
7.3. Δ. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας συνυπάρχουν στο δοχείο ποσότητες από όλα τα αντιδρώντα και τα προϊόντα χωρίς οι ποσότητές του να μεταβάλλονται με το χρόνο.
7.4. Δ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας πραγματοποιούνται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις με την ίδια ταχύτητα.
7.5. Β. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας πραγματοποιούνται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις με την ίδια ταχύτητα.
7.6. i. Γ. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της χημικής ισορροπίας. Αν x (x < 1) είναι η ποσότητα σε mol του N_2 που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, η ποσότητα του NO που σχηματίστηκε είναι 2x < 2.
ii. Β. Σύμφωνα με τον πίνακα της χημικής ισορροπίας οι ποσότητες στη χημική ισορροπία θα είναι 1 − x mol N_2, 2 − x mol O_2 και 2x mol N_2, συνολικά 3 mol.
7.7. Β. Η αντίδραση είναι αμφίδρομη (η ποσότητα του Α δεν μηδενίζεται) και ο συντελεστής του Β είναι διπλάσιος από αυτόν του Α.
7.8. Α. Ορισμός απόδοσης αντίδρασης.
7.9. Α. Το αντιδρών σε έλλειμμα θα αντιδρούσε πλήρως αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.
7.10. Γ. Πριν την αποκατάσταση της ισορροπίας εκδηλώνεται αντίδραση προς τα δεξιά και η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά.
7.11. Γ. Η σχηματιζόμενη ποσότητα του Γ θα πρέπει να είναι τριπλάσια από την ποσότητα του Α που αντέδρασε και επομένως η καμπύλη Ι αντιστοιχεί στο σώμα Α και η ΙΙ στο σώμα Β. Άρα ο συντελεστής στο σώμα Β είναι 2.
7.12. Β. Κάνουμε τον πίνακα της ισορροπίας. Αν x είναι η ποσότητα σε mol του N_2 που αντέδρασε μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας, τότε στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα συνυπάρχουν: (3 – x) mol N_2, (3 – 3x) mol H_2 και 2x mol NH_3. Ισχύει: 3 – x > 3 – 3x.
7.13. Α. Σε σχέση με την εξίσωση της χημικής ισορροπίας εξελίσσεται αντίδραση προς τα αριστερά. Έτσι, αν έχουν αντιδράσει 2x mol Γ θα έχουν παραχθεί x mol Α και 2x mol Β.
7.14. Α. Το O_2 είναι σε περίσσεια ενώ η ποσότητα του SO_2 που αντέδρασε είναι (x – α) mol.
7.15. Γ. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η ποσότητα του Α που αντέδρασε θα πρέπει να είναι ίση με την ποσότητα του Γ που παράχθηκε. Επίσης, η ποσότητα του Β που αντέδρασε θα πρέπει να είναι διπλάσια από την ποσότητα του Α που αντέδρασε,
7.16. α) Λ. Το αν μία αντίδραση είναι αργή ή γρήγορη δεν σχετίζεται με το αν είναι αμφίδρομη ή μονόδρομη.
β) Σ. γ) Λ. δ) Σ. ε) Σ.
7.17. Ομογενείς είναι η 1 και η 4.
7.18. α) Το διάγραμμα Δ.
β) Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της αντίδρασης και μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ο συνολικός αριθμός mol των αερίων μειώνεται. Έτσι, αν x mol η αρχική ποσότητα του CO(g) στη χημική ισορροπία θα συνυπάρχουν (x – 2y) mol CO(g) και y mol CO_2(g) και θα ισχύει: x – 2y > 0 και επομένως y < x/2. Ο συνολικός αριθμός mol των αερίων θα είναι: (x – 2y) + y = x – y > x/2. Από την καταστατική εξίσωση των αερίων:
$P_0\cdot V = x\cdot R\cdot T$ και $P\cdot V = (x - y)\cdot R\cdot T$
Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι στη χημική ισορροπία θα ισχύει: $P_0 > P > P_0/2$.
7.19. α) i. Προς τα δεξιά. ii. I: O_2, II: SO_3, III: SO_2.
β) $[SO_2] = [SO_3] = 0,4$ M, $[O_2] = 0,7$ M.
7.20. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ισορροπίας:

mol	$2SO_2(g)$ +	$O_2(g)$ ⇌	$2SO_3(g)$
Αρχικά	x	y	
Μεταβολές	−2ω	−ω	2ω
Χ.Ι.	x – 2ω	y – ω	2ω

Ισχύει: 2ω/x = 0,8 και επομένως: x = 2,5ω.
Επίσης: ω/y = 0,5 και επομένως: y = 2ω.
Άρα το O_2 είναι σε περίσσεια και η θεωρητική ποσότητα του SO_3(g) είναι ίση με 2,5ω.
α = 2ω/2,5ω = 0,8 (80%).
7.21. α = 0,6.
7.22. α) 6 mol PCl_5, 2 mol PCl_3, 2 mol Cl_2, β) 0,6 M, 0,2 M, 0,2 M.
7.23. 0,68 g NH_3.
7.24. α) 0,1, 0,1 και 0,2 mol, β) 2/3.
7.25. α) λ = 12 mol, μ = 10 mol, β) α = 2/3.
7.26. α) [CO] = 0,96 M, $[H_2]$ = 0,32 M, $[CH_3OH]$ = 0,04 M.
β) 4%.
7.27. α = 0,4 (40%).
7.28. α) [A] = 0,015 M, [B] = 0,005 M. β) α = 0,75 (75%).
7.29. α) 20 atm, β) 30 atm, γ) 22,5 atm.
7.30. α) x = y = 2, β) 0,6 mol, γ) α = 2/3.
7.31. α) 40% v/v NO, 60% v/v Br_2. β) α = 0,5. γ) κ(NO) = 0,5, κ(Br_2) = 1/3.
7.32. α) 3 mol, 13 mol, 2 mol, β) 16,67%, 72,22% και 11,11%, γ) 0,25.
7.33. α) α + β − (αx/4), β) 80%.
7.34. α) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$. β) 750 mol αέρα. γ) 2,29% v/v σε NH_3.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

1. Γ **2.** Γ **3.** Γ **4.** Γ **5.** Α **6.** α) 0,4 και 2,6 mol, β) 50%.
7. α) 50%, β) 4 L.
8. α) Καμπύλη 1: Γ, καμπύλη 2: Β, καμπύλη 3: Α, λ = 3, β) 0,25 mol Β, 0,75 mol Γ, γ) 0,8.

8. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (2): ΑΡΧΗ LE CHÂTELIER

8.1. Γ.
8.2. Γ.
8.3. Γ.
8.4. i. Β, ii. Α.
8.5. Δ.
8.6. Δ.
8.7. Δ.
8.8. Β.
8.9. Β.
8.10. Β.
8.11. Α.
8.12. Β.
8.13. Α.
8.14. Β.
8.15. i. Β, ii. Α.
8.16. Β.
8.17. Β.
8.18. Α.
8.19. Β.
8.20. Δ.
8.21. Α.
8.22. α) Λ, β) Σ, γ) Λ, δ) Λ, ε) Λ, στ) Σ, ζ) Σ.
8.23. n_5, n_3, n_1, n_0, n_2, n_4.
8.24. α) Ετερογενής, I: Α, II: Γ, λ = 2. β) i. Δεξιά, ii. δε θα μεταβληθεί.
8.25. α) Το διάγραμμα Β. β) Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου υπό σταθερή θερμοκρασία η ισορροπία σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier μετακινείται προς τα δεξιά (περισσότερα mol αερίων) με αποτέλεσμα να αυξηθεί η ποσότητα του Β μέχρι την αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας οπότε και σταθεροποιείται.
8.26. Αυξήσαμε τη θερμοκρασία. Από τις μεταβολές στις συγκεντρώσεις των δύο σωμάτων συμπεραίνουμε ότι η επάνω καμπύλη αντιστοιχεί στο N_2O_4 και η κάτω στο NO_2. Επομένως, η ισορροπία μετατοπίστηκε προς τα αριστερά. Καθώς δεν υπάρχει απότομη μεταβολή σε κάποια συγκέντρωση, η μεταβολή οφείλεται σε μεταβολή της θερμοκρασίας και μάλιστα σε αύξηση της θερμοκρασίας (αρχή Le Châtelier).
8.27. α) Καμία μεταβολή. β) Η επιπλέον προσθήκη ή η αφαίρεση ενός στερεού συστατικού μιας χημικής ισορροπίας δεν αλλάζει τη θέση της καθώς δεν υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης.
8.28. α) Α. Με την αύξηση του όγκου του δοχείου οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών των ισορροπίας μειώνονται και επομένως μειώνονται και οι δύο ταχύτητες $υ_1$ και $υ_2$. Όμως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η $υ_1$ θα είναι μεγαλύτερη από τη $υ_2$ μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας στην οποία οι δύο ταχύτητες θα εξισωθούν εκ νέου.
8.29. α) Προσθήκη επιπλέον ποσότητας του Γ(g), 1-Α(g), 2-Β(g), 3-Γ(g). β) i. Προς τα δεξιά, ii. προς τα αριστερά.
8.30. α) i. Δεξιά, ii. δεξιά. β) Εξελίσσεται αντίδραση προς τα δεξιά, μέχρι να αποκατασταθεί χημική ισορροπία.
8.31. α) Με την προσθήκη της επιπλέον ποσότητας του Γ(g) και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα η ποσότητα του Γ(g) να αυξάνεται. Καθώς ο όγκος του δοχείου είναι σταθερός, αυξάνεται και η συγκέντρωση του Γ(g).
β) Αρχικά, το αντιδρών Α(g) είναι σε έλλειμα και η θεωρητική ποσότητα του προϊόντος είναι x mol. Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας του Α(g) η θεωρητική ποσότητα του προϊόντος Γ(g) γίνεται 2x mol. Παράλληλα αυξάνεται και η πρακτική ποσότητα του Γ(g) αλλά προφανώς η αύξηση της πρακτικής ποσότητας του Γ(g) είναι αναλογικά μικρότερη από την αύξηση της θεωρητικής ποσότητας και η απόδοση μειώνεται.
8.32. Επιλογή Γ. Με την απομάκρυνση ποσότητας $I_2(s)$ που διαλύεται στη στιβάδα του βενζολίου, η ισορροπία (1) μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επομένως η συγκέντρωση ιόντων $Cu^{2+}(aq)$ μειώνεται και η ποσότητα CuI(s) αυξάνεται.
8.33. α) Υψηλότερη πίεση και χαμηλότερη θερμοκρασία.
β) Εξώθερμη: Με την αύξηση της θερμοκρασίας η απόδοση σχηματισμού της NH_3 μειώνεται και επομένως η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά (αρχή Le Châtelier).
γ) Με την αύξηση της πίεσης η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα περισσότερα mol αερίων και επομένως οδηγεί στην παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας NH_3 (αρχή Le Châtelier).
δ) i. Μειώνεται καθώς αυξάνονται και οι δύο αντίθετης φοράς αντιδράσεις και η ισορροπία αποκαθίσταται ταχύτερα. ii. Μειώνεται καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά.
8.34. α) Αντίδραση (1): ενδόθερμη και (2): εξώθερμη.
β) i. Αύξηση της επιφάνειας επαφής του Α(s). ii. Θα αυξηθεί.
γ) i. Θα αυξηθούν. ii. Θα μειωθεί.
δ) i. Θα μειωθούν. ii. Θα μειωθεί.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 8

1.Α **2.**Δ **3.**Δ **4.**Δ **5.**Α **6.** Α. **7.** α) Θα μειωθεί, β) θα μειωθεί, γ) καμία μεταβολή, δ) καμία μεταβολή, ε) καμία μεταβολή.
8. α) Με την προσθήκη NaCl(s) στο διάλυμα προκύπτουν ιόντα Cl^- ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων αυτών έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά και το κίτρινο χρώμα ενισχύεται (αρχή Le Châtelier). β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση (αριστερά). Επομένως, η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη (αρχή Le Châtelier).
9. α) Επιλογή Α. β) Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου οι συγκεντρώσεις των Β(g) και Γ(g) διπλασιάζονται (το Α είναι στερεό). Στην συνέχεια, καθώς δεν υπάρχει μεταβολή των mol των αερίων και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία δεν θα μετατοπιστεί και επομένως η συγκέντρωση του Γ(g) θα παραμείνει σταθερή.
10. Β (αρχή Le Châtelier).
11. α) $θ_1 = 25^oC$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η απόδοση της αντίδρασης μειώνεται.
β) Ετερογενής, καθώς ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι σε διαφορετική φάση.
γ) Ο καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά αλλά και την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά με αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Παράλληλα, ο καταλύτης δεν είναι παράγοντας της χημικής ισορροπίας και επομένως δεν έχει καμία επίδραση στη θέση της χημικής ισορροπίας.

9. ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ (3): ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ

9.1. Δ.
9.2. Β.
9.3. Α.
9.4. Β. Εφόσον είναι ομογενής η έκφραση της K_c συμπεριλαμβάνει όλα τα σώματα που συμμετέχουν στην ισορροπία (Α, Β: προϊόντα, Γ, Δ: αντιδρώντα).
9.5. Α. Οι πρακτικά μονόδρομες αντιδράσεις έχουν πολύ μεγάλη τιμή της σταθεράς ισορροπίας.
9.6. Γ. $K_c = 1 / [CO_2]$.
9.7. Δ. Με την αντιστροφή μιας χημικής ισορροπίας αντιστρέφεται η τιμή της σταθεράς K_c.
9.8. i. Β, ii. Γ.
9.9. Γ.
9.10. Γ.
9.11. Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά και η τιμή της K_c μειώνεται.
9.12. Β.
9.13. Α. Έστω ότι εισάγουμε αρχικά x mol Β και και x mol Γ. Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα έχουν αντιδράσεις x mol Γ και θα συνυπάρχουν: (x – y) mol Γ και (x + y) mol Β.
9.14. Α.
9.15. Επιλογή Α. Με την αύξηση του όγκου το δοχείο η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά, η ποσότητα του CO_2 αυξάνεται αλλά η $[CO_2]$ παραμένει σταθερή καθώς θα πρέπει να ισχύει: $K_c = [CO_2]$ = σταθερή, αν δεν αλλάξει η θερμοκρασία.
9.16. α) Λ, β) Λ, γ) Σ, δ) Λ, ε) Σ.
9.17. α) $K_c = [NO_2]^2 / [N_2O_4]$, μονάδα: M
β) $K_c = [H_2]^2 \cdot [S_2] / [H_2S]^2$, μονάδα: M
γ) $K_c = 1 / ([Cl_2]^3 \cdot [I_2])$, μονάδα: M^{-4}
δ) $K_c = [CO]^2 / [CO_2]$, μονάδα: M
ε) $K_c = [Cr^{3+}] / [Ag^+]^3$, μονάδα: M^{-2}
στ) $K_c = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2$, μονάδα: M^3
ζ) $K_c = [CO_2]^2 / [CO]^2$, καθαρός αριθμός
η) $K_c = [Fe(SCN)]^{2+} / ([Fe^{3+}] \cdot [SCN^-])$, μονάδα: M^{-1}
θ) $K_c = [CO_2]/[CO]$, καθαρός αριθμός
ι) $K_c = [CH_3COOCH_3] \cdot [H_2O] / ([CH_3COOH] \cdot [CH_3OH])$, καθαρός αριθμός.
κ) $K_c = [CO_2]/[CO]$, καθαρός αριθμός.
9.18. α) $K_{c_3} = \frac{1}{K_{c_1}^2 . K_{c_2}}$ β) $K_{c3} = 0,55$.
9.19. $\Delta H^o = 500$ kJ > 0 και επομένως με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η σταθερά K_c αυξάνεται.
9.20. Έστω n mol η αρχική ποσότητα της ένωσης Α. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της χημικής ισορροπίας και εκφράζουμε την απόδοση (α) της αντίδρασης. Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς K_c.
9.21. α) Καμπύλη (1): σώμα Δ, καμπύλη (2): σώμα Α. β) Θα αυξηθεί. γ) $\upsilon_Γ/\upsilon_B = 3/2$.
9.22. Με τη μείωση του όγκου του δοχείου και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά και επομένως η ποσότητα του N_2O_4 αυξάνεται και η ποσότητα του NO_2 μειώνεται. Άρα, η $[N_2O_4] = n(N_2O_4)/V$ αυξάνεται. Η σταθερά $K_c = [NO_2]^2/[N_2O_4]$ είναι επίσης σταθερή με τη μεταβολή του όγκου και καθώς η $[N_2O_4]$ αυξάνεται θα πρέπει να αυξηθεί και η $[NO_2]^2$.
9.23. α) Χρόνος για την αποκατάσταση της ισορροπίας. Μεταβολή 1: Μείωση, μεταβολή 2: μείωση, μεταβολή 3: μείωση.
β) Ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Μεταβολή 1: Μείωση και στις 2 αντίθετης φοράς αντιδράσεις, μεταβολή 2: καμία μεταβολή, μεταβολή 3: καμία μεταβολή.
γ) Σταθερά χημικής ισορροπίας (K_c). Μεταβολή 1: Καμία μεταβολή, μεταβολή 2: αύξηση, μεταβολή 3: καμία μεταβολή.
δ) Συγκέντρωση του Γ(g) στην ισορροπία. Μεταβολή 1: καμία μεταβολή 2: αύξηση, μεταβολή 3: αύξηση, καθώς η ποσότητα του Γ αυξάνεται και ο όγκος μειώνεται.
9.24. α) λ = 10 mol, μ = 25 mol, β) 0,6 (60%).
9.25. Από 100 mol το καθένα.
9.26. α) i. 0,2, 0,1 και 0,1 mol, ii. 0,3 mol, β) 1 mol.
9.27. α) 0,05, β) 128 L.
9.28. $K_c = 4 \cdot 10^{-3}$.
9.29. α) 0,3, 0,1, 0,3 και 0,3 mol, β) 3, γ) 0,75.
9.30. α) 2/3, β) 0,4, γ) 20%, 40% και 40% v/v.
9.31. α) 0,6, β) 3,125, γ) H_2: Από 1 M → 0,4 M (ασυμπτωτικά), N_2: από 1 M → 0,8 M (ασυμπτωτικά), NH_3: από 0 M → 0,4 M (ασυμπτωτικά).
9.32. α) 0,25 mol, 75%, β) 0,0675, γ) 0,1 mol.
9.33. α) 0,25. β) 0,4 mol CO_2, 0,4 mol H_2, 0,2 mol CO και 0,2 mol H_2O. γ) Όχι, γιατί δεν ικανοποιείται ο νόμος της χημικής ισορροπίας.
9.34. x/y = 1,8.
9.35. α) 0,6 mol, x = 1. β) α = 0,6 (60%). γ) $K_c = 3$.
9.36. α) α = 0,5, β = 3. β) $K_c = 0,2$.
9.37. α) α = 1, β = 2, γ = 2, β) οι ενώσεις Α και Β από 10 mol η κάθε μία, γ) α = 0,4 και $K_c = 1/9$.
9.38. α) 0,0625, β) αριστερά, γ) ενδόθερμη.
9.39. α) 0,04. β) Δεν μπορεί να ικανοποιηθεί η συνθήκη $K_c = [CO_2] = 0,04$ M, ακόμη και αν διασπαστεί όλη η ποσότητα του $CaCO_3$.
9.40. α) 192, 75%, β) θα μειωθεί.
9.41. α) α = 0,5 (50%).
9.42. α) λ = 4,6 mol, μ = 2,4 mol. β) $K_c = 0,6$, α = 0,75.
γ) i. Προς τα αριστερά, μείωση της K_c.
ii. Προς τα δεξιά, καμία μεταβολή στην K_c.
9.43. α) x = 2, β) $K_c = 8$, γ) δεν ισχύει ο νόμος της ισορροπίας.
9.44. α) 4, β) 2, 2, 4 και 4 mol.
9.45. α) Αυξήθηκε (αρχή Le Châtelier). β) $V_2/V_1 = 1,8$.
9.46. $V_B = 5$ L.
9.47. α) $K_c = 10$. β) λ = 0,26.
9.48. α) $K_c = 4$. β) μειώνεται κατά 8,8 L.
9.49. α) 4, β) 0,8, γ) 3 ή 1/3.
9.50. α) $[Br_2] = 1$ M, $[C_2H_4Br_2] = 1,5$ M. β) 0,6 M. γ) 2,8 mol. δ) Εξώθερμη.
9.51. α) 1 L, β) 2,02 mol, γ) 2 L.
9.52. 8,1 mol.
9.53. α) $[H_2] = [I_2] = 0,02$ M, [HI] = 0,06 M, α = 0,6.
β) $[H_2] = [I_2] = 0,01$ M, [HI] = 0,03 M. γ) x = 0,5 mol.
9.54. α) $K_c = 1$, α = 2/3. β) 3 mol. γ) $[SO_3] = 0,8$ M, [NO] = 0,2 M, $[SO_2] = [NO_2] = 0,4$ M (η ισορροπία δεν αλλάζει θέση, αλλά ο υποδιπλασιασμός του όγκου επιφέρει διπλασιασμό όλων των συγκεντρώσεων).
9.55. α) $\alpha_1 = 2/3$. β) $\alpha_2 = 0,5$. γ) Η ισορροπία πήγε προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier. Αυξήθηκε η πρακτική

ποσότητα του προϊόντος αλλά και η θεωρητική του ποσότητα. Η αύξηση της πρακτικής ποσότητας θα είναι αναλογικά μικρότερη από την αύξηση της θεωρητικής ποσότητας με αποτέλεσμα η απόδοση της αντίδρασης να μειώνεται.

9.56. α) 3 mol N_2O_4 και 6 mol NO_2, β) 24/9, γ) ενδόθερμη, δ) $K_c/K_c' = 15$.

9.57. α) $K_c = 8$, β) α = 5 mol και β = 14 mol, γ) η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα της αντίδρασης προς τα αριστερά, δ) τη χρονική στιγμή t_2 έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία, ε) προς τα δεξιά η αντίδραση είναι εξώθερμη.

9.58. α) α = 2/3, β) 15,75 g, γ) x = 0,125 mol ή x = 0,32 mol.

9.59. α) $K_c = 3$. β) 0,34 mol.

9.60. Δ.

9.61. Β.

9.62. Δ.

9.63. Γ.

9.64. Β.

9.65. α) Επιλογή Α.

β) Υπολογίζουμε την τιμή της K_c και στη συνέχεια την Q_c για το μίγμα:

$$K_c = \frac{4}{V},\ Q_c = \frac{(2+x)^2}{(1+x)\cdot V},\ \frac{(2+x)^2}{(1+x)\cdot V} > \frac{4}{V}$$

Μετά από πράξεις: $x^2 > 0$ (ισχύει).

9.66. Γράφουμε την έκφραση για την K_c και για το Q_c. Επειδή, $Q_c > K_c$ δεν θα έχουμε ισορροπία και θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα αριστερά.

9.67. α) Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς αριστερά και επομένως η ποσότητα του B(s) θα αυξηθεί.

β) Η σταθερά K_c δίνεται από τη σχέση:

$$K_c = \frac{[\Gamma]\cdot[\Delta]^2}{[A]^2} = \frac{n_\Gamma \cdot n_\Delta^2}{n_A^2 \cdot V_1}$$

Αμέσως μετά την αραίωση το πηλίκο της αντίδρασης (Q_c) δίνεται από τη σχέση:

$$Q_c = \frac{n_\Gamma \cdot n_\Delta^2}{n_A^2 \cdot V_2} < K_c$$

Επομένως, η ισορροπία θα οδεύσει προς τα δεξιά.

9.68. α) Προς τα αριστερά, β) 1 L.

9.69. α) 49, β) i. δεξιά, ii. 3, 3 και 21 mol.

9.70. α) 4, β) 1, 1, 2 mol, γ) i. $Q_c < K_c$, 1,5, 1,5 και 3 mol.

9.71. α) x = 2, β) $K_c = 8$, γ) i. $Q_c < K_c$, ii. 0,2, 0,4, 0,8 και 0,4 mol.

9.72. α) i. $\upsilon = 0{,}01\ M\cdot min^{-1}$, $\upsilon(SO_3) = 0{,}02\ M\cdot min^{-1}$, ii. α = 2/3. β) 6,4 g.

9.73. α) 11,2 L NO(g).

β) i. $K_c = 4$, α = 0,8 (80%), ii. $2\cdot10^{-4}\ M\cdot s^{-1}$.

γ) i. Η αύξηση του όγκου δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας, αλλά η $[N_2]$ θα μειωθεί. ii. Η μείωση της θερμοκρασίας πηγαίνει την ισορροπία προς τα δεξιά (αύξηση της $[N_2]$).

δ) λ = 3,5 mol.

9.74. α) $K_c = 4$, α = 2/3, $\upsilon = 5\cdot10^{-3}\ M\cdot s^{-1}$.

β) Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες αυξάνονται και η μεταβολή της [A] γίνεται πιο απότομα όπως φαίνεται από το διάγραμμα. Παράλληλα, αντιδρά μικρότερη ποσότητα από το αντιδρών Α καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει και τη θέση της ισορροπίας. γ) Καθώς η ποσότητα του Α που αντέδρασε στο 2ο πείραμα είναι μικρότερη, η θέση της ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα αριστερά με την αύξηση της θερμοκρασίας και επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η αντίδραση προς τα δεξιά θα είναι εξώθερμη.

9.75. α) α = 0,5, $K_c = 2$. β) 0,35 mol. γ) Όχι. δ) 205.

9.76. α) Κατασκευάζουμε τους πίνακες για τις 2 ισορροπίες:

mol	$PCl_5(g) \rightleftharpoons$	$PCl_3(g)$ +	$Cl_2(g)$
Αρχικά	0,2	–	–
Μεταβολές	–x	x	x

mol	$COCl_2(g) \rightleftharpoons$	$CO(g)$ +	$Cl_2(g)$
Αρχικά	0,2	–	–
Μεταβολές	–y	y	y

Μετά την αποκατάσταση και των δύο ισορροπιών στο δοχείο θα συνυπάρχουν: (0,2 – x) mol PCl_5, x mol PCl_3, (x + y) = 0,15 mol Cl_2, (0,2 – x) mol $COCl_2$, y mol CO. Από την έκφραση της σταθεράς για την 1η ισορροπία, έχουμε:

$$0{,}15 = \frac{x\cdot(x+y)}{0{,}2-x},\ x = 0{,}1\ mol.$$

x + y = 0,15, y = 0,05 mol. Το ποσοστό διάσπασης του $COCl_2$ είναι 25%.

β) $$K_{c2} = \frac{[CO]\cdot[Cl_2]\cdot}{[COCl_2]} = \frac{y\cdot(x+y)}{0{,}2-y} = \frac{0{,}05\cdot0{,}15}{0{,}15} = 0{,}05$$

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9

1.Δ. **2.**Β. **3.**Β. **4.**Β. **5.**Β.

6. α) Η ποσότητα της NH_3 θα μειωθεί και η τιμή της K_c θα μειωθεί. β) Η ποσότητα της NH_3 θα μειωθεί και η τιμή της K_c θα μείνει σταθερή.

7. α) Στο 1ο δοχείο στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα συνυπάρχουν (1 – x) mol PbO(s), (1 – x) mol CO, x mol Pb(ℓ) και x mol CO_2 και ισχύει:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{x}{1-x}\ (1)$$

Στο 2ο δοχείο στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα συνυπάρχουν y mol PbO(s), y mol CO, (1 – y) mol Pb(ℓ) και (1 – y) mol CO_2 και ισχύει:

$$K_c = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{1-y}{y}\ (2)$$

Από τις (1) και (2), μετά από πράξεις, προκύπτει: 1 – x = y και επομένως οι ποσότητες του CO(g) στα δύο δοχεία είναι ίσες.

β) Η προσθήκη της επιπλέον ποσότητας Pb*O(s) δεν θα επηρεάσει τη θέση της χημικής ισορροπίας καθότι στερεό σώμα. Η ισορροπία PbO(s) + CO(g) $\rightleftharpoons$ Pb(ℓ) + CO_2(g) (1) είναι όμως δυναμική και αντιδρούν συνεχώς ποσότητες PbO(s) και CO(g) προς παραγωγή Pb(ℓ) και CO_2(g), αλλά και ποσότητες Pb(ℓ) και CO_2(g) προς παραγωγή PbO(s) και CO(g). Έτσι, το *O θα υπάρχει σε οποιοδήποτε σώμα έχει O, δηλαδή στο PbO(s), στο CO(g) και στο CO_2(g).

8. α) α = 3/11, β) $K_c = 0{,}125$, γ) εξώθερμη.

9. α) Δεν μηδενίζεται η συγκέντρωση κανενός αντιδρώντος, α = γ = 2. β) $K_c = 2{,}5$, α = 0,5. γ) i. Εξώθερμη. ii. $K_c = 30$.

δ) i. Η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά και επομένως η ποσότητα του Δ(s) θα μειωθεί. ii. V = 31,25 L.

10. α) 2,25. β) 0,6 (60%). γ) 0,2, 0,2, 0,3 και 0,3 mol.

11. α) Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η μείωση της θερμοκρασίας ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις και με την ψύξη η απόδοση θα είναι μεγαλύτερη.
β) $K_c = 4$.
γ) Με τη μεταβολή του όγκου του δοχείου η ποσότητα του NO θα γίνει 25 mol και επομένως η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά. Από την έκφραση της σταθεράς $K_c = 4$ υπολογίζουμε το νέο όγκο του δοχείου: V΄ = 1,2 L και επομένως ο όγκος μειώνεται κατά 8,8 L.
δ) Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier με την αύξησης της πίεσης η ισορροπία οδεύει προς τα λιγότερα mol αερίων, εν προκειμένω προς τα δεξιά, οπότε θα ευνοήσει και την παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας HNO_3.
12. Το διάγραμμα Α. Αφού η θερμοκρασία σε όλα τα δοχεία είναι η ίδια, ο λόγος $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ θα πρέπει να είναι ο ίδιος και ίσος με τη σταθερά ισορροπίας K_c, δηλαδή θα ισχύει:

$$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = K_c\,,\ [N_2O_4] = K_c \cdot [NO_2]^2$$

Η εξίσωση είναι της μορφής $y = \alpha x^2$ και αποδίδεται από το διάγραμμα Α.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2)

Θέμα Α Α1. Β. Α2. Β. Α3. Β. Α4. Β. Α5. Α.
Θέμα Β Β1. α) Σ. β) Σ. γ) Σ. δ) Σ.
Β2. α) Με την αύξηση του όγκου του δοχείου και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας του $CaCO_3(s)$ και την αύξηση της ποσότητας του CaO(s).
β) Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας ισχύει: $K_c = [CO_2]$ = σταθερή, καθώς η σταθερά K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Επομένως, με τη μεταβολή του όγκου η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά αλλά η συγκέντρωση του CO_2 παραμένει σταθερή.
Β3. Επιλογή Α. Έστω x mol $SO_2(g)$ και y mol $O_2(g)$ οι αρχικές ποσότητες. Η ποσότητα του $SO_2(g)$ που αντιδρά είναι 2ω = 0,8x (1) ενώ η ποσότητα του $O_2(g)$ που αντιδρά είναι ω = 0,2y (2). Από τη σχέση (1) προκύπτει: x = 2,5ω, ενώ από τη σχέση (2): y = 5ω. Το $SO_2(g)$ είναι σε έλλειμμα και επομένως η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται με βάση το συστατικό αυτό: α = 2ω/x = 0,8 (80%).
Β4. Γράφουμε την έκφραση για την K_c και για το Q_c. Επειδή, $Q_c < K_c$ δεν θα έχουμε ισορροπία και θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα δεξιά.
Θέμα Γ
Γ1. Έστω x mol η αρχική ποσότητα της ουσίας A(g). Για την αρχική κατάσταση ισχύει: P V = x R T (1)
Έστω ότι μέχρι την κατάστασης της ισορροπίας αντιδρούν 2y mol της ουσίας A(g) με y mol της ουσίας B(s) και προκύπτουν 2y mol της ουσίας Γ(g) καθώς και y mol της ουσίας Δ(g). Ο συνολικός αριθμός mol των αερίων στην ισορροπία θα είναι: $n_{ολ}$ = x + y και επομένως θα ισχύει: 1,2P V = (x + y) R T (2)
Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: 0,2x = y. Η απόδοση της αντίδρασης είναι: α = 2y/x = 0,4 (40%).
Γ2. α) α = 0,75 (75%), 0,5 mol NO, 1,25 mol O_2, 1,5 mol NO_2.
β) $K_c = 36$.
Γ3. α) Ισχύει: $Q_c = K_c = 49$.
β) i. $Q_c < K_c$. Άρα, το σύστημα δεν είναι σε χημική και θα εξελιχθεί αντίδραση προς τα δεξιά. ii. 0,7 mol HI.

Θέμα Δ
Δ1. α) α = 2/3. β) 0,1875 mol. γ) x = 0,32 mol ή x = 0,125 mol.
Δ2. α) α = 0,8 (80%). β) α = 2/3. γ) Αυξήθηκε η ποσότητα του προϊόντος αλλά αυξήθηκε και η θεωρητική ποσότητά του, αναλογικά περισσότερο.
Δ3. α) Με την αύξηση του όγκου του διαλύματος δεν έχουμε πια ισορροπία και ισχύει $Q_c < K_c$ και επομένως θα εκδηλωθεί αντίδραση προς τα δεξιά με αποτέλεσμα την αύξηση του ποσοστού διάσπασης του σακχάρου. β) V = 400 mL.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3)

Θέμα Α Α1. Β. Α2. Δ. Α3. Γ. Α4. Β. Α5. Γ.
Θέμα Β
Β1. α) Η περίπτωση αντίδρασης κατά την οποία ένα από τα προϊόντα της λειτουργεί ως καταλύτης.
β) i. Η καμπύλη Γ. ii. Η αντίδραση γίνεται αρχικά με μικρή ταχύτητα λόγω της απουσίας των ιόντων Mn^{2+} που λειτουργούν ως καταλύτης. Στη συνέχεια και λόγω της δημιουργίας $MnSO_4$ η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται. Τέλος, η ταχύτητα της αντίδρασης μειώνεται καθώς η συγκέντρωση των αντιδρώντων έχει μειωθεί σημαντικά.
γ) Αν προστεθούν από την έναρξη της αντίδρασης ιόντα Mn^{2+} (π.χ. $MnSO_4$) η αντίδραση θα ξεκινήσει από την αρχή με μεγάλη ταχύτητα.
Β2. α) A(g): Καμπύλη (2), Δ(g): καμπύλη (1). Η μεταβολή της συγκέντρωσης του A(g) είναι κατ' απόλυτη τιμή ίση με τη μεταβολή της συγκέντρωσης του Δ(g) καθώς έχουν τον ίδιο συντελεστή (1).
β) i. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά (αρχή Le Châtelier) και επομένως η τιμή της σταθεράς ισορροπίας αυξάνεται. ii. Και οι δύο ταχύτητες αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας καθώς αυξάνεται ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων και για τις δύο αντιδράσεις (η ταχύτητα προς τα δεξιά αυξάνεται περισσότερο καθώς η ισορροπία κατευθύνεται προς τα δεξιά).
Β3. α) Η μείωση του όγκου του δοχείου δεν επηρεάζει την ισορροπία καθώς δεν υπάρχει μεταβολή των mol των αερίων. Καθώς όμως η μείωση του όγκου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων, οι δύο αντίθετης φοράς ταχύτητες θα αυξηθούν αλλά θα παραμείνουν ίσες μεταξύ τους ώστε να μην υπάρχει μετατόπιση της θέσης της ισορροπίας.
Β4. +22 kJ.
Θέμα Γ
Γ1. α) $K_c = [Γ]/[A]$ και επομένως $[A] = [Γ]/K_c$, που αντιστοιχεί στη γενική μορφή y = αx (ευθεία γραμμή), όπου $α = 1/K_c$. β) K_c = 1/εφφ = 0,4/0,5 = 0,8.
Γ2. α) 1 mol A, 6 mol Γ. β) 0,1 $M \cdot s^{-1}$. γ) Πολύπλοκης μορφής (σε στάδια). δ) k = 0,2 $M^{-1} \cdot s^{-1}$.
Γ3. α) Έστω c η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος της σακχαρόζης και x (mol/L) η συγκέντρωση που διασπάστηκε μέχρι τη χρονική στιγμή t. Επομένως, τη χρονική στιγμή t στο διάλυμα θα συνυπάρχουν σακχαρόζη σε συγκέντρωση (c – x), γλυκόζη σε συγκέντρωση x και φρουκτόζη σε συγκέντρωση x. Με βάση το νόμο του van't Hoff, θα ισχύουν:
t = 0: 10 = c·R·T. Χρονική στιγμή t: 15 = (c + x)·R·T. 1,5c = (c + x), x = 0,5 c. Άρα διασπάται το 50% της σακχαρόζης.
β) Π = 20 atm.
Θέμα Δ
Δ1. $K_c = [Cl_2] = 1,2$.
β) 0,9 mol NO(g) και 0,1 mol $N_2(g)$.

Δ2. α) i. 2 mol A και 4 mol B, ii. 0,5, β) 8,5 mol, γ) προς τα αριστερά.
Δ3. α) A(g): 0,4 mol·min^{-1}, B(s): 0,2 mol·min^{-1}. β) 0,4 mol·min^{-1}. γ) Συνεχής ροή ψυχρού νερού στο εξωτερικό μέρος του μεγάλου αντιδραστήρα με κατάλληλη ροή και κατάλληλη θερμοκρασία.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4)

Θέμα Α Α1. Α. Α2. Δ. Α3. Δ. Α4. Β. Α5. Α.

Θέμα Β

Β1. α) Επιλογή Β. β) Αν αντιστοιχούσε στο συστατικό Α τότε το Β θα αντιδρούσε πλήρως.
Β2. α) i. Οξειδοαναγωγικές, ii. $IO_3^-(aq) + 5I^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3I_2(aq) + 3H_2O(l)$.
β) Στην αντίδραση (1) τα ιόντα H^+ παίζουν το ρόλο καταλύτη (δεν εμφανίζονται στα αντιδρώντα), ενώ στην αντίδραση (2) είναι αντιδρώντα και αυξάνουν την ταχύτητα της αντίδρασης με την αύξηση της συγκέντρωσής τους.
Β3. α) Διάγραμμα Α. Αρχικά έχουμε απότομη αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων CrO_4^{2-}. Στη συνέχεια με βάση την αρχή Le Châtelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η συγκέντρωση των CrO_4^{2-} μειώνεται ενώ των ιόντων $Cr_2O_7^{2-}$ αυξάνεται διπλάσια.
β) Αυξάνεται, λόγω αύξησης της συγκέντρωσης του CrO_4^{2-}.
Β4. Σε ανοικτό δοχείο το παραγόμενο $CO_2(g)$ διαφεύγει στην ατμόσφαιρα και η ισορροπία σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier οδεύει προς τα δεξιά και αυτό συνεχίζεται μέχρι που η αντίδραση γίνεται μονόδρομη.

Θέμα Γ

Γ1. α) $\upsilon = 4\cdot10^{-4}$ M·s^{-1}. β) Μεγαλύτερη (η ταχύτητα της αντίδρασης συνήθως μειώνεται με την πάροδο του χρόνου).
Γ2. α) i. $\upsilon = [HgCl_2]\cdot[C_2O_4^{2-}]^2$, 3ης τάξης. ii. $k = 8\cdot10^{-3}$ M^{-2}·min^{-1}. iii. Πολύπλοκης μορφής.
β) $\upsilon_{o4} = 3{,}2\cdot10^{-6}$ M·min^{-1}. $\upsilon = 0$ (τέλος αντίδρασης).
γ) $\theta_2 > \theta_1$, γιατί $k_2 > k_1$.
Γ3. $K_c = 2$.
Γ4. 49200.

Θέμα Δ

Δ1. α) α = 4 mol, β = 6 mol, $K_c = 4$, απόδοση = 2/3. β) γ = 12 mol. γ) V΄ = 12 L. δ) εξώθερμη, $K_c = 2/3$.
Δ2. Επιλογή Δ. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι ο ρυθμός αύξησης της συγκέντρωσης του προϊόντος Β παραμένει σταθερός κατά την διάρκεια της αντίδρασης και επομένως η ταχύτητα της αντίδρασης είναι σταθερή.

ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

10. ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ BRÖNSTED - LOWRY

10.1. Δ.
10.2. Γ.
10.3. Δ.
10.4. i. Β, ii. Γ.
10.5. Α. Το $HClO_4$ είναι το μοναδικό από τα 4 οξέα που είναι ισχυρό. Όλα τα άλλα είναι ασθενή.
10.6. Γ.
10.7. Β. Η συζυγής βάση προκύπτει από το συζυγές οξύ με απόσπαση H^+.
10.8. Α. Το ClO_3^- είναι το μοναδικό σωματίδιο από τα 4 που δεν έχει Η. Ακόμη και η NH_3 που στα υδατικά διαλύματα λειτουργεί ως ασθενής βάση, παρουσία ισχυρότερης βάσης μπορεί να λειτουργήσει ως οξύ.
10.9. Γ.
10.10. Α.
10.11. Α.
10.12. Α.
10.13. Γ.
10.14. Ε.
10.15. Δ.
10.16. Δ. Μία ισορροπία κατά Brönsted - Lowry είναι μετατοπισμένη προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση.
10.17. Α) Λανθασμένη. Μπορεί να είναι και ομοιοπολικές.
Β) Λανθασμένη. Στα υδατικά της διαλύματα η NH_3 παίζει το ρόλο της βάσης και προσλαμβάνοντας H^+ μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ (NH_4^+).
Γ) Σωστό. Για να παίξει το ρόλο του οξέος θα πρέπει να αποβάλλει H^+, οπότε θα πρέπει να διαθέτει άτομα Η.
Δ) Λανθασμένη. Ένα οξύ είναι ασθενές όταν ιοντίζεται σε μικρό ποσοστό και άρα απαντάται κυρίως με τη μορφή των μορίων του.
Ε) Σωστό.
ΣΤ) Λανθασμένη. Η συζυγής βάση ενός οξέος μπορεί να είναι ουδέτερο μόριο, ανιόν ή και κατιόν.
Ζ) Λανθασμένη. Βάση είναι ουσία που μπορεί να προσλάβει H^+ (θεωρία Brönsted - Lowry).
Η) Σωστή. Το ιόν $H_2PO_4^-$ μπορεί να αποβάλλει H^+ και να μετατραπεί στη συζυγή του βάση (HPO_4^{2-}), αλλά και να προσλάβει H^+ και να μετατραπεί στο συζυγές του οξύ (H_3PO_4).
Θ) Σωστή. Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ τόσο πιο ασθενής η συζυγής του βάση.
Ι) Σωστή. Όταν μία ουσία είναι οξύ ή βάση κατά Arrhenius (σε υδατικά διαλύματα) θα είναι οξύ ή βάση και κατά Brönsted - Lowry, ενώ ένα οξύ ή μία βάση μπορεί να είναι κατά Brönsted - Lowry αλλά όχι κατά Arrhenius. Η θεωρία Arrhenius περιορίζει τον ορισμό των οξέων και των βάσεων στα υδατικά τους διαλύματα, ενώ η θεωρία Brönsted - Lowry χαρακτηρίζει τα οξέα και τις βάσεις ως δότες ή δέκτες H^+, αντίστοιχα, ανεξάρτητα από το είδος του διαλύτη.
Κ) Λανθασμένη. Το NaCl είναι ιοντική ένωση και με τη διάλυσή της στο νερό παθαίνει διάσταση. Ιοντισμό παθαίνουν οι μοριακές ουσίες.
10.18. Β. Η θεωρία του Arrhenius σχετίζεται μόνο με υδατικά διαλύματα και δεν συμπεριλαμβάνει αντίδραση π.χ. σε αέρια φάση. Αντίθετα, η θεωρία Bronsted - Lowry λειτουργεί σε οποιαδήποτε μεταφορά H^+ από ένα οξύ σε μία βάση.
10.19. α) το NH_4^+ (NH_3), β) το H_2O (OH^-), γ) το HCl (Cl^-).
10.20. Η NH_3 είναι και οξύ και βάση (αμφιπρωτική ουσία), το NH_4^+ οξύ, το NH_2^- βάση.
10.21. Α) NH_3: Β, Β) NH_4^+: Ο, Γ) CO_3^{2-}: Β, Δ) H_2CO_3: Ο.
10.22. Το νερό, λόγω της πολικότητας του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος του NaCl. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενίζουν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα. Έτσι, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα.

Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση).

10.23. α) $HCl + F^- \rightleftharpoons Cl^- + HF$ (→)

β) $HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons ClO_4^- + H_3O^+$ (→)

γ) $H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + H_3O^+$ (→)

δ) $CH_3COO^- + H_2CO_3 \rightleftharpoons CH_3COOH + HCO_3^-$ (←)

10.24. CN^-.

10.25. Το ιόν $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ παίζει το ρόλο οξέος με συζυγή βάση το ιόν $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$. Το H_2O παίζει το ρόλο της βάσης με συζυγές οξύ το ιόν H_3O^+.

10.26. α) $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$

β) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

γ) $HSO_4^- + S^{2-} \rightleftharpoons SO_4^{2-} + HS^-$

10.27. $NH_2^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + OH^-$, η NH_3.

10.28. Σύμφωνα με τη θεωρία του Arrhenius, ένα οξύ ή μία βάση εκδηλώνει την όξινη ή τη βασική συμπεριφορά αποκλειστικά και μόνο στα υδατικά διαλύματα. Στις εξισώσεις (1) και (2) η όξινη και η βασική συμπεριφορά εξηγείται μόνο με βάση τη θεωρία Brönsted - Lowry με τη μεταφορά ενός H^+ από το HCl (οξύ) στην NH_3 (βάση).

10.29. α) ClO_4^-, HS^-, PH_3, CO_3^{2-}, β) HCN, HSO_4^-, H_3O^+, H_2CO_3.

10.30. α) $HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_3O^+$

$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$

β) $HSO_3^- + NH_3 \rightleftharpoons SO_3^{2-} + NH_4^+$

$HSO_3^- + HCl \rightleftharpoons H_2SO_3 + Cl^-$

10.31. α) Ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius είναι τα υδροξείδια των μετάλλων της 1ης και 2ης ομάδας του Π.Π., π.χ. NaOH, KOH και $Ca(OH)_2$. Ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry είναι τα ιόντα NH_2^-, CH_3O^- και O^{2-}.

β) $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2OH^-$

10.32. α) $(CH_3)_2NH$.

β) $(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH + H_3O^+$.

γ) Η $(CH_3)_2NH$ είναι ισχυρότερη βάση από το Cl^-.

10.33. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Br^- έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας (1) προς τα αριστερά και τελικά τη μείωση της $[H_3O^+]$.

10.34. $HCl < HClO_4$, $Cl^- > ClO_4^-$. Η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης με την οποία αλληλεπιδρά. Το H_2O είναι αρκούντως ισχυρή βάση ώστε να κάνει πλήρεις και τους δύο ιοντισμούς, με αποτέλεσμα στο νερό και τα δύο οξέα να εμφανίζονται ως ισχυρά. Στο διαιθυλαιθέρα που είναι ασθενέστερη βάση, το $HClO_4$ δείχνει τη μεγαλύτερη τάση να δίνει H^+, με αποτέλεσμα στο διαλύτη αυτό το $HClO_4$ να εμφανίζεται ισχυρότερο του HCl.

10.35. Β.

10.36. Α.

10.37. Α.

10.38. Β.

10.39. α) Σωστή επιλογή η Α. β) Η εισαγωγή της ομάδας −OH που παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα της έλξη των ηλεκτρονίων των ομοιοπολικών δεσμών προς το μέρος του. Τελικά, ο δεσμός O−H εξασθενίζει και το οξύ γίνεται ισχυρότερο.

10.40. α) Σωστή επιλογή η Δ.

β) Και οι δύο υποκαταστάτες παρουσιάζουν −I επαγωγικό φαινόμενο καθώς τα αντίστοιχα οξέα είναι ισχυρότερα από το αιθανικό οξύ. Το φθοροαιθανικό οξύ όμως είναι ισχυρότερο οξύ και επομένως το F− παρουσιάζει εντονότερο το −I επαγωγικό φαινόμενο όπως είναι άλλωστε προκύπτει και από τη σειρά ισχύος του επαγωγικού φαινομένου.

10.41. Το Cl είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο με ισχυρό −I επαγωγικό φαινόμενο και έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού O − H μέσω των δεσμών Cl ← C ← O ← H. Με τον τρόπο αυτό, ο δεσμός O−H πολώνεται και γίνεται ασθενέστερος και τελικά το οξύ ισχυρότερο. Έτσι, η σειρά ισχύος είναι: $CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_2CHCOOH < Cl_3CCOOH < F_3CCOOH$.

10.42. Το F είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο με ισχυρό −I επαγωγικό φαινόμενο. Έτσι, τα τρία άτομα F έλκουν συνεργικά τα ηλεκτρόνια του δεσμού O − H μέσω των δεσμών F ← C ← O ← H με αποτέλεσμα ο δεσμός O−H να πολώνεται και να γίνεται ασθενέστερος και τελικά η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη παρουσιάζει πολύ ισχυρότερο όξινο χαρακτήρα από την αιθανόλη.

10.43. α) $(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > NH_3$. β) Το $-CH_3$ παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο και η παρουσία του ενισχύει το αρνητικό φορτίο στο άτομο του N με αποτέλεσμα την ευχερέστερη σύνδεση του ιόντος H^+. Στην περίπτωση της $(CH_3)_2NH$ η ύπαρξη δύο μεθυλίων ενισχύει περισσότερο το αρνητικό φορτίο στο άτομο του N και κατά συνέπεια το βασικό χαρακτήρα.

10.44. α) Η πιπεριδίνη.

β) Στο μορφολίνη εμφανίζεται ένα άτομο O που είναι πολύ ηλεκτραρνητικό και έλκει προς το μέρος το αρνητικό φορτίο μέσω των ομοιοπολικών δεσμών. Έτσι, το άτομο του N εμφανίζεται λιγότερο αρνητικό με αποτέλεσμα να μειώνεται η ευχέρεια για δέσμευση H^+, το ίδιο και ο βασικός χαρακτήρας.

10.45. Το θετικό φορτίο του ιόντος Al^{3+} έλκει ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τα άτομα του O με αποτέλεσμα την εξασθένιση του δεσμού O–H στα μόρια του νερού και τελικά την ευχερέστερη απόσπαση του ιόντος H^+.

10.46. Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα τον κυρίαρχο ρόλο στην ισχύ του όξινου χαρακτήρα παίζει το μέγεθος του ατόμου. Καθώς το άτομο του S έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το O, ο δεσμός S−H είναι ασθενέστερος από το δεσμό O−H. Έτσι, στις θειόλες το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα και οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ισχυρότερο όξινο χαρακτήρα.

10.47. $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

0,45 M 0,45 M 0,45 M

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2\,Cl^-$

0,05 M 0,05 M 0,1 M

Επομένως: $[Na^+] = 0{,}45$ M, $[Mg^{2+}] = 0{,}05$ M, $[Cl^-] = 0{,}55$ M.

10.48. n(NaOH) = 400/40 = 10 mol.

$c_1 = n/V = 10/1000 = 0{,}01$ M.

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0,01 M 0,01 M

Επομένως: $[OH^-] = 0{,}01$ M.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

1. Α. **2.** Α. **3.** Γ. **4.** Α. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Γ. **8.** Β. **9.** Γ. **10.** Α. **11.** Α. **12.** Δ. **13.** Α. **14.** Δ. **15.** Δ. **16.** Δ. **17.** Β.

18. Συζυγές οξύ — Συζυγής βάση

H_2SO_4	HSO_4^-
H_3O^+	H_2O
AsH_3	AsH_2^-
H_2CO_3	HCO_3^-

19. Δες απάντηση στην ερώτηση 10.28.

20. α) $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$. β) Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα ο όξινος χαρακτήρας των ενώσεων με το Η (δυαδικές ενώσεις) αυξάνεται όσο πηγαίνουμε προς τα κάτω καθώς στην περίπτωση αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο το μέγεθος του ατόμου (Α), δηλαδή η ατομική του ακτίνα. Έτσι, όσο αυξάνεται η ατομική ακτίνα του Α ο δεσμός Η−Α εξασθενίζει, το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα και η ισχύς του οξέος αυξάνεται.

21. α) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$

β) $HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$

β) i. $HS^- + NH_3 \rightleftharpoons S^{2-} + NH_4^+$

ii. $HS^- + CH_3COOH \rightleftharpoons H_2S + CH_3COO^-$

22. α) Το Na_2O είναι βασικό οξείδιο (οξείδιο μετάλλου) και αντιδρά με το νερό ως εξής: $Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$, κατά την οποία σχηματίζονται 0,02 mol NaOH. Τελικά, το διάλυμα Χ έχει συγκέντρωση 0,02/0,2 = 0,1 M. Από την (πλήρη) διάσταση του NaOH προκύπτει: $[OH^-] = 0,1$ M. β) Για να έχουμε $[OH^-] = 0,1/4$ M θα πρέπει και η συγκέντρωση του NaOH να γίνει 0,1/4 M. Από τη σχέση της αραίωσης προκύπτει: $0,1 \cdot 0,2 = 0,1/4 \cdot V_2$, $V_2 = 0,8$ L. Άρα, ο όγκος του νερού είναι 600 mL.

11. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - pH

11.1. Β.

11.2. Β.

11.3. Δ. Σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα ισχύει: $K_w = 10^{-14}$, στους 25ºC.

11.4. Γ.

11.5. Δ.

11.6. Γ.

11.7. Β. pH = 7, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 2\cdot10^{-14}$, $[OH^-] = 2\cdot10^{-7}$ M.

11.8. Α. Το ουδέτερο pH μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

11.9. Δ.

11.10. Β.

11.11. i. Γ. Εφόσον η συγκέντρωση των H_3O^+ από τον ιοντισμό του οξέος είναι μικρότερη από 10^{-6} M θα πρέπει να συνυπολογιστεί και η συγκέντρωση των H_3O^+ από τον ιοντισμό του νερού. Τελικά, το pH θα είναι ελάχιστα κάτω από την τιμή 7 (πρακτικά ίση με 7).ii. Γ.

11.12. i. Β. $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

0,05 M — 0,1 M

$[OH^-] = 0,1$ M, pOH = 1, pH = 13.

ii. Α. pH = 2, $[H_3O^+] = 0,01$ M

$H_2A + 2H_2O \rightarrow A^{2-} + 2H_3O^+$

0,005 M — 0,01 M

11.13. Γ.

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ — $KOH \rightarrow K^+ + OH^-$

0,1 M — 0,1 M — 0,2 M — 0,2 M

Το διάλυμα του KOH έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων OH^- και άρα είναι πιο βασικό (έχει μεγαλύτερο pH).

11.14. i. Β, ii. Γ.

11.15. i. Α. Ο ιοντισμός του HNO_3, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, θα αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ και επομένως το pH μειώνεται (pH < 1).

ii. Α. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των δύο συστατικών μετά την ανάμιξη:

HCl: $0,1\cdot1 = c_1\cdot2$, $c_1 = 0,05$ M.

HBr: $0,1\cdot1 = c_2\cdot2$, $c_1 = 0,05$ M.

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

0,05 M — 0,05 M

$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

0,05 M — 0,05 M

Επομένως: $[H_3O^+] = 0,1$ M, pH = 1.

11.16. α) $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

c — c — 2c

$[OH^-] = 2c$, $pOH = -\log 2c$.

$pH = pK_w - pOH = pK_w + \log 2c = pK_w + \log c + \log 2$.

β) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

c — c — c

$pH_1 = -\log 0,1 = 1$.

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

c — c — c

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

c − x — x — x

$[H_3O^+] = 0,1 + x > 0,1$ M.

$pH_2 = -\log(0,1 + x) < -\log 0,1 = 1$.

Επομένως: $pH_1 > pH_2$.

11.17.

	c (M)	pH	pOH
NaOH	0,01	12	2
HCl	0,1	1	13
HNO_3	1	0	14
KOH	0,001	11	3
$Ca(OH)_2$	$5\cdot10^{-3}$	12	2
$HClO_4$	0,1	1	13
$Ca(OH)_2$	0,005	12	2
HBr	10^{-4}	4	10
KOH	10^{-3}	11	3

11.18. α) $pH_2 - pH_1 = 2$, $-\log[H_3O^+]_2 + \log[H_3O^+]_1 = \log 100$, $[H_3O^+]_1/[H_3O^+]_2 = 100$.

β) $[H_3O^+]_A = 1000\cdot[H_3O^+]_B$, $\log[H_3O^+]_A = 3 + \log[H_3O^+]_B$, $pH_B - pH_A = 3$. Πιο όξινο είναι το διάλυμα Α (έχει μικρότερο pH).

11.19. Στο χημικά καθαρό νερό στους 25ºC πράγματι ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ M. Σε διάλυμα HCl όμως ο αυτοϊοντισμός του H_2O περιορίζεται καθώς λόγω της αρχής Le Châtelier η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά. Έτσι, η $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του H_2O θα είναι $x < 10^{-7}$ M και η συνολική $[H_3O^+]$ στο διάλυμα θα είναι $2\cdot10^{-7}$ M > $[H_3O^+] > 10^{-7}$ M.

11.20. α) θ < 25ºC, β) pH = pOH = 7,25, γ) όξινο, δ) i. 11, ii. 11,5.

11.21. α) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

0,01 M — 0,01 M

$[H_3O^+] = 0,01$ M, pH = 2.

β) 6,3 g HNO_3/100 mL, 63 g/L HNO_3 ($M_r = 63$), c = 1 M.

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

1 M — 1 M

$[H_3O^+] = 1$ M, pH = 0.

γ) 0,04 g NaOH / 100 mL διαλύματος, 0,4 g/L, 0,01 mol/L ($M_r = 40$), c = 0,01 M.

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
0,01 M 0,01 M
$[OH^-] = 0,01$ M, pOH = 2, pH = 12.
δ) pH = 12.

11.22. $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
$5\cdot10^{-3}$ mol $5\cdot10^{-3}$ mol
$c = 0,05/1 = 5\cdot10^{-3}$ M.
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot10^{-3}$ 10^{-2}
$[OH^-] = 10^{-2}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M, pH = 12.

11.23. Το διάλυμα HCl με pH = 1 έχει $c_1 = 0,1$ M και το διάλυμα με pH = 3 έχει $c_2 = 10^{-3}$ M. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει HCl με c = 0,01 M. Ισχύει:
$0,1\cdot V_1 + 10^{-3}\cdot V_2 = 0,01\cdot(V_1 + V_2)$, $V_1/V_2 = 1/10$.

11.24. Από την εξίσωση διάστασης του $Ba(OH)_2$ προκύπτει ότι το διάλυμα με pH = 13 έχει $c_1 = 0,05$ M. Επίσης, το διάλυμα με pH = 11 έχει $c_2 = 5\cdot10^{-4}$ M.
$0,05\cdot0,1 + 5\cdot10^{-4}\cdot1 = c_{τελ}\cdot1,1$, $c_{τελ} = 5\cdot10^{-3}$ M.
Από τη διάσταση του $Ba(OH)_2$ προκύπτει: pH = 12.

11.25. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του HBr.
n = 2,916/81 = 0,036 mol, c = 0,036/0,4 = 0,09 M.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
0,01 M 0,01 M
$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$
0,09 M 0,09 M
$[H_3O^+] = 0,1$ M, pH = 1.

11.26. 100 mg. Βλ. προηγούμενη άσκηση.

11.27. n = 5,6/22,4 = 0,25 mol HCl, $c_1 = 0,25/0,5 = 0,5$ M. Για τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος: $0,5\cdot0,025 = c_2\cdot0,125$, $c_2 = 0,1$ M, pH = 1.

11.28. α) 4, β) 2 mL.

11.29. α) pH = 12, pH = 10, β) 1 : 10, γ) 33,3 mg.

11.30. Στα 100 g διαλύματος υπάρχουν 3,54 g HCl. Στα (100/1,03) mL διαλύματος υπάρχουν 3,54 g HCl και άρα στο 1 L διαλύματος υπάρχουν ≈36,5 g HCl = 1 mol, c = 1 M.
α) pH = 0, β) pH = 2, γ) 100 mL.

11.31. n(HCl) = 0,3·0,2 = 0,06 mol, n(Ca) = 0,8/40 = 0,02 mol.

Ca	+ 2HCl	→	$CaCl_2$	+ H_2↑
0,02	0,06			
− 0,02	−0,04		0,02	
−	0,02		0,02	

α) 448 mL H_2(g).
β) Στο τελικό διάλυμα έχουμε περίσσεια HCl με συγκέντρωση 0,02/0,2 = 0,1 M. pH = 1.

11.32. α) 448 mL. β) 1800 mL. γ) H^- (συζυγής βάση) / H_2 (συζυγές οξύ), H_2O (συζυγές οξύ) / OH^- (συζυγής βάση).

11.33. 0,01 mol.

11.34. Έστω x mol Na και y mol Ba.
$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$
x mol x mol (x/2) mol
$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$
y mol y mol y mol
Ισχύει: $(x/2 + y)\cdot22400 = 44,8$, $x + 2y = 4\cdot10^{-3}$ (1).
$c_1 = x/0,4$ (2), $c_2 = y/0,4$ (2)
Από τις διαστάσεις των δύο βάσεων: $[OH^-] = (x + 2y)/0,4 = 0,01$ (λόγω της (1)). Επομένως, pOH = 2, pH = 12.

11.35. α) pH = 1, β) 28,35 g, γ) 4500 mL (4,5 L).

11.36. α) pH = 1, 2, 3, β) $pH_{ορ} = 7$, γ) $10^{-1}\ldots10^{-10}$ M (οι τιμές του pH αρχίζουν από 13 και καταλήγουν σε τιμή πρακτικά ίση με 7).

11.37. α) pH = 12, pOH = 2, $[OH^-] = 10^{-2}$ M.
$c = 0,025/5 = 5\cdot10^{-3}$ M.
$M(OH)_x \rightarrow M^{x+} + xOH^-$
$5\cdot10^{-3}$ $x\cdot5\cdot10^{-3}$
$[OH^-] = x\cdot5\cdot10^{-3} = 10^{-2}$, x = 2.
β) $c = 0,025/5 = 5\cdot10^{-3}$ M.
pH = 11, $[OH^-] = 10^{-3}$ M < $c = 5\cdot10^{-3}$ M και επομένως η Β είναι ασθενής βάση (αν ήταν ισχυρή: $[OH^-] = 5\cdot10^{-3}$ M).
γ) Από τη διάσταση της $M(OH)_2$ στο αραιωμένο διάλυμα (pH = 11) προκύπτει ότι η συγκέντρωσή της είναι $c_1' = 5\cdot10^{-4}$ M.
Από τη σχέση αραίωσης προκύπτει ότι ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος είναι: $V_1' = 50$ L και επομένως $V(H_2O) = 45$ L.

11.38. Η συγκέντρωση c του τελικού διαλύματος υπολογίζεται από τη σχέση: $3\cdot10^{-3}\cdot10^{-2} = c\cdot100$, $c = 3\cdot10^{-7}$ M. Επομένως, θα πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη συγκέντρωση των H_3O^+ που προκύπτουν από τον ιοντισμό του νερού:
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
$3\cdot10^{-7}$ $3\cdot10^{-7}$ x x
$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$, $(3\cdot10^{-7} + x)\cdot x = 10^{-14}$. Από τη σχέση αυτή προκύπτει: $x^2 + 3\cdot10^{-7}\cdot x - 10^{-14} = 0$. Η λύση της εξίσωσης αυτής δίνει ως δεκτή λύση: $x = 3\cdot10^{-8}$ M και επομένως: $[H_3O^+] = 3\cdot10^{-8} + 3\cdot10^{-7} = 3,3\cdot10^{-7}$ M. Τελικά pH = 6,48 (εντός ορίων).

11.39. Διάλυμα $Δ_1$: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
0,1 M 0,1 M

$$[OH^-]_1 = \frac{K_w}{0,1} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}\text{M}.$$

Άρα $n(OH^-)_1 = 10^{-13}\cdot1 = 10^{-13}$ mol.
Για το διάλυμα $Δ_2$: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $0,1\cdot1 = c_2\cdot10$, $c_2 = 0,01$ M.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
0,01 M 0,01 M

$$[OH^-]_2 = \frac{K_w}{0,01} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}\text{M}.$$

$n(OH^-)_2 = 10^{-12}\cdot10 = 10^{-11}$ mol.

$$\frac{n(OH^-)_2}{n(OH^-)_1} = \frac{10^{-11}}{10^{-13}} = 100.$$

11.40. $λ = 10^4$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

1. Γ. **2.** Α. **3.** Γ. **4.** Γ. **5.** Δ. **6.** Α. **7.** Γ. **8.** Α. **9.** Γ. **10.** Γ. **11.** Β. **12.** Α. **13.** Β.

14. $Δ_1$: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
c_1 c_1
$Δ_2$: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
c_2 $2c_2$
Θα πρέπει να ισχύει: $2c_2 = c_1$ και άρα: $c_1 > c_2$.

15. α) Δ1: βασικό, γιατί $[OH^-] > [H_3O^+]$, Δ2: όξινο, γιατί $[OH^-] < [H_3O^+]$, Δ3: βασικό, γιατί $[OH^-] > [H_3O^+]$. **β)** Δ2 < Δ3 < Δ1.

16. Εφόσον το διάλυμα έχει πολύ μικρή συγκέντρωση θα πρέπει να θεωρήσουμε και τη $[H_3O^+]$ που προέρχονται από τον ιοντισμό του H_2O.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
c c c x x
$[H_3O^+] = c + x$ (1).

$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$, $[OH^-] = K_w/[H_3O^+] = x$ (2). Συνδυάζοντας τις (1) και (2) προκύπτει η ζητούμενη.
17. α) Επιλογή Δ. β) Με τη διάλυση του $Fe(NO_3)_2$ αυξάνεται η $[Fe^{2+}]$ και η ισορροπία οδεύει προς το δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της $[OH^-]$ και τελικά τη μείωση του pH.
18. α) $[H_3O^+] < [OH^-]$ και άρα το διάλυμα θα είναι βασικό.
β) Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους 25ºC ισχύει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ και επομένως:
$10^{-3}\cdot[OH^-]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-5,5}$ M.
$pOH = -\log[OH^-] = -\log10^{-5,5} = 5,5$
$pH = 14 - pOH = 14 - 5,5 = 8,5$.
19. $0,1/40 = 0,0025 = 2,5\cdot10^{-3}$ mol Ca.
$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$
$2,5\cdot10^{-3}$ $2,5\cdot10^{-3}$ $2,5\cdot10^{-3}$
$V(H_2) = 2,5\cdot10^{-3}\cdot22,4 = 56$ mL.
$2,5\cdot10^{-3}/0,5 = 5\cdot10^{-3}$ M.
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot10^{-3}$ 10^{-2}
pOH = 2, pH = 12.
20. α) Σε κάθε 100 mL διαλύματος έχουμε 0,63 g = 0,01 mol HNO_3 και επομένως $c_1 = 0,1$ M.
$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
0,1 0,1 0,1
pH = −log0,1 = 1.
β) Στο αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει: pH = 3, $[H_3O^+] = 10^{-3}$. Καθώς το οξύ είναι ισχυρό η νέα συγκέντρωση θα είναι $c_2 = 10^{-3}$. Από τη σχέση αραίωσης, προκύπτει: $0,1\cdot0,1 = 10^{-3}\cdot V_2$, $V_2 = 5$ L, οπότε ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί είναι 4950 mL.

12. ΣΤΑΘΕΡΕΣ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ – ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ ΤΟΥ OSTWALD

12.1. Β.
12.2. Γ.
12.3. Α.
12.4. Γ.
12.5. Γ.
12.6. i. Β, ii. Β.
12.7. Α. Κατά τη συμπύκνωση αυξάνεται η (αρχική) συγκέντρωση του CH_3COOH και επομένως αυξάνεται η $[H_3O^+]$ και άρα μειώνεται η $[OH^-]$.
12.8. Δ. Αφού η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις θα πρέπει και ο βαθμός ιοντισμού να είναι ανάμεσα στους βαθμούς ιοντισμού των αρχικών διαλυμάτων.
12.9. i. Δ, ii. Β, iii. Α. Τα οξέα εμφανίζουν pH < 7. Αν ήταν ισχυρό θα είχε pH = 2.
12.10. Α.
12.11. Δ. Το ισχυρότερο οξύ είναι το CF3COOH στο οποίο λειτουργεί συνεργικά το −I επαγωγικό φαινόμενο του F−.
12.12. Α.
12.13. Β.
12.14. Β. Το αραιωμένο διάλυμα θα έχει c = 0,01 M (από τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων). Αν το ΗΑ ήταν ισχυρό οξύ το αραιωμένο διάλυμα θα είχε pH = 2 και όχι pH = 3. Επομένως, το ΗΑ είναι ασθενές οξύ. Έτσι, με την αραίωση σε δεκαπλάσιο όγκο το pH δεν θα αυξηθεί κατά 1 αλλά κατά λιγότερο.
12.15. α) Στο διάλυμα $Δ_3$. Ο ιοντισμός είναι ενδόθερμο φαινόμενο και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η ισορροπία ιοντισμού οδεύει προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της σταθεράς ιοντισμού.
β) Εφόσον οι βαθμοί ιοντισμού είναι μικρότεροι από 0,1, ισχύει: $K_a = \alpha^2\cdot c$ (προσεγγιστική έκφραση νόμου αραίωσης του Ostwald). Από τη σχέση αυτή προκύπτει $\alpha_1 > \alpha_2$ (εφόσον $c_2 > c_1$). Επίσης: $\alpha_3 > \alpha_1$, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της K_a.Τελικά: $\alpha_3 > \alpha_1 > \alpha_2$ (σωστή η επιλογή 3).
12.16. i. Α. Από τον 1ο και το 2ο ιοντισμό του H_2SO_4 προκύπτει ότι: $[H_2SO_4] = 0$, $[H_3O^+] = 0,1 + x$, $[HSO_4^-] = 0,1 - x$, $[SO_4^{2-}] = x$ (Προσοχή! δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις).
ii. Γ (δες προηγούμενο).
12.17. Δ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία πηγαίνει προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τιμή της $[H_3O^+]$, να αυξάνεται η τιμή της σταθεράς K_a και να μειώνεται η τιμή της pK_a.
12.18. Α) Λανθασμένη. Για το αρχικό και το τελικό διάλυμα ισχύουν, αντίστοιχα: $[H_3O^+]^2_{αρχ} = K_a\cdot c_{αρχ}$ (1) και $[H_3O^+]^2_{τελ} = K_a\cdot c_{τελ}$ (2). Με εφαρμογή του νόμου της αραίωσης έχουμε: $c_{αρχ} = 2\cdot c_{τελ}$ (3). Από τις (1), (2) και (3) έχουμε τελικά:

$$[H_3O^+]_{τελ} = \frac{\sqrt{2}}{2}[H_3O^+]_{αρχ}$$

Β) Λανθασμένη. Η K_a αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.
Γ) Λανθασμένη. Για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης, ισχύει: $K_a\cdot K_b = K_w$, οπότε όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, τόσο μικρότερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της συζυγούς του βάσης A^- στην ίδια θερμοκρασία.
Δ) Σωστή. Από τη σχέση, $K_a = a^2\cdot c$, παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης (νόμος αραίωσης του Ostwald) και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (λόγω της αύξησης της τιμής της K_a).
Ε) Σωστή. Ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (η ισορροπία ιονισμού οδεύει προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας) και επίσης αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του ασθενούς οξέος.
12.19. Α) Λανθασμένη. Θα ήταν σωστή αν τα δύο διαλύματα είχαν τις ίδιες συγκεντρώσεις.
Β) Λανθασμένη. Θα ήταν σωστή αν τα δύο διαλύματα είχαν τις ίδιες συγκεντρώσεις.
Γ) Σωστή. Καθώς ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος είναι ενδόθερμο φαινόμενο, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η σταθερά ιοντισμού K_a αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
Δ) Λανθασμένη. Σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald, ο βαθμός ιοντισμού α ασθενούς οξέος ΗΑ εξαρτάται από τη συγκέντρωση c και συγκεκριμένα μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Αντίθετα, η σταθερά ιοντισμού K_a παραμένει σταθερή με τη μεταβολή της συγκέντρωσης υπό σταθερή θερμοκρασία.
Ε) Σωστή. Με την αραίωση η συγκέντρωση μειώνεται αλλά ο βαθμός ιοντισμού του αυξάνεται, υπό σταθερή θερμοκρασία και σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald.
ΣΤ) Λανθασμένη. Με την αραίωση, η συγκέντρωση του διαλύματος υποδιπλασιάζεται και ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται αλλά δεν τετραπλασιάζεται (όπως προκύπτει με εφαρμογή του νόμου αραίωσης του Ostwald).

Ζ) Λανθασμένη. Εφόσον ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται από τη συγκέντρωση και η τελική συγκέντρωση είναι ανάμεσα στις δύο αρχικές, θα πρέπει ο τελικός βαθμός ιοντισμού να είναι ανάμεσα στους δύο αρχικούς βαθμούς ιοντισμού.
Η) Λανθασμένη. Το +Ι επαγωγικό φαινόμενο του CH_3- μειώνει τον όξινο χαρακτήρα του CH_3COOH σε σχέση με το HCOOH. Άρα ισχύει: $K_a(HCOOH) > K_a(CH_3COOH)$, οπότε: $K_b(CH_3COO^-) > K_b(HCOO^-)$ και επομένως: $pK_b(CH_3COO^-) < pK_b(HCOO^-)$.
Θ) Λανθασμένη. Ισχύει μόνο αν ισχύουν οι προσεγγίσεις,
Ι) Σωστή. Ενώσεις με $K_a < 10^{-14}$ είναι τόσο πολύ ασθενή οξέα που πρακτικά δεν ιοντίζονται στα υδατικά τους διαλύματα.

12.20. α) $pK_b = -\log K_b$ και επομένως, η αύξηση της pK_b οδηγεί σε μείωσης της K_b. Ισχύει: $K_b = [OH^-]^2/c$ και άρα, όσο η μείωση της K_b οδηγεί σε μείωση της $[OH^-]$ και άρα στη μείωση του pH (λιγότερο βασικό).
β) Η μείωση στην τιμή της σταθεράς pK_b οδηγεί στην αύξηση της τιμής της K_b και άρα, από το νόμο αραίωσης του Ostwald, στην αύξηση της τιμής του βαθμού ιοντισμού της βάσης.

12.21. Α-3, Β-5, Γ-4, Δ-2, Ε-1, ΣΤ-6.

12.22. α)

	K_a	βάσεις	K_b
HF	10^{-3}	F^-	10^{-11}
CH_3COOH	10^{-5}	CH_3COO^-	10^{-9}
HCN	10^{-10}	CN^-	10^{-4}
HClO	10^{-8}	ClO^-	10^{-6}

β) F^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-.

12.23. α) Με τη συμπύκνωση του διαλύματος αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Επομένως, ο α μειώνεται (νόμος αραίωσης του Ostwald). β) Από τον πίνακα ιοντισμού του CH_3COOH, προκύπτει: $[H_3O^+]^2 = K_a \cdot c$. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, αυξάνεται η $[H_3O^+]$ και το pH μειώνεται.
γ) Με τη συμπύκνωση του διαλύματος, η $[H_3O^+]$ αυξάνεται και επομένως η $[OH^-]$ μειώνεται. Ισχύει: $n(OH^-) = [OH^-] \cdot V$. Με την συμπύκνωση του διαλύματος και ο όγκος του διαλύματος μειώνεται, οπότε η ποσότητα (mol) των ιόντων OH^- μειώνεται.

12.24. α) Η σχέση προκύπτει με συνδυασμό των σχέσεων: $K_a = \alpha^2 \cdot c$ και $\alpha = x/c$. Στη σχέση που αποδείχθηκε, αντικαθιστούμε: $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ και $K_a = 10^{-pKa}$.
β) Γράφουμε τον ιοντισμό του οξέος και αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της K_a (χωρίς τις προσεγγίσεις). Στη συνέχεια γράφουμε τον ορισμό του α.

12.25. α) $C_6H_5CH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_2NH_3^+ + OH^-$
β) Η σταθερά ορίζεται ως $pK_b = -\log K_b$ και επομένως η αύξηση της τιμής της συνεπάγεται τη μείωση της τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b και επομένως μείωση της ισχύος της ασθενούς βάσης. Έτσι η φαιναιθυλαμίνη είναι ασθενέστερη βάση από την $CH_3CH_2NH_2$.
β) Η ομάδα C_6H_5- στο μόριο της φαιναιθυλαμίνης παρουσιάζει −Ι επαγωγικό φαινόμενο και μέσω των ομοιοπολικών δεσμών αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο του N το οποίο έτσι εμφανίζεται πιο θετικά φορτισμένο. Κατά συνέπεια είναι πιο δύσκολο να ενωθεί με το H^+ και ο βασικός χαρακτήρας μειώνεται.

12.26. Τα αλογόνα παρουσιάζουν −Ι επαγωγικό φαινόμενο και η ισχύς του φαινομένου ακολουθεί τη σειρά: F > Cl. Το −Ι επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα μεταφορά αρνητικού φορτίου προς τα αλογόνα και τελικά εξασθένιση του δεσμού O−H και τελικά αύξηση της ισχύος των οξέος. Αντίθετα, το μεθύλιο παρουσιάζει +Ι επαγωγικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο άτομο του O ενισχύοντας το δεσμό O−H. Έτσι, το CH_3CH_2COOH είναι πιο ασθενές οξύ από το CH_3COOH ενώ στο $(CH_3)_2CHCOOH$ με τα δύο μεθύλια το +Ι φαινόμενο ενισχύεται και το οξύ γίνεται ακόμη ασθενέστερο. Έτσι η ισχύς των οξέων ακολουθεί τη σειρά: $(CH_3)_2CHCOOH < CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < ClCH_2COOH < FCH_2COOH$. Η σειρά αυτή αντιστοιχεί και για τις σταθερές K_a, ενώ για τις σταθερές $pK_a = -\log K_a$ είναι ακριβώς η αντίστροφη:
$FCH_2COOH < ClCH_2COOH < CH_3COOH < CH_3CH_2COOH < (CH_3)_2CHCOOH$.

12.27. α) Μεταβολή 1: Με την αραίωση του διαλύματος, i. το pH του διαλύματος αυξάνεται (γίνεται λιγότερο όξινο), ii. ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος αυξάνεται (σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald) και iii. τα mol των H_3O^+ αυξάνονται γιατί ο ιοντισμός του ασθενούς οξέος αυξάνεται.
Μεταβολή 2: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, $\Delta H > 0$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία ιοντισμού του HA πηγαίνει προς τα δεξιά (σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier) και επομένως: i. το pH μειώνεται, λόγω της αύξησης της ποσότητας των παραγομένων H_3O^+, ii. ο βαθμός ιοντισμού του HA αυξάνεται και iii. τα mol των H_3O^+ αυξάνονται.
β) Η K_c μεταβάλλεται (αυξάνεται) μόνο στη μεταβολή 2.

12.28. α) pH = 3, β) pH = 2, γ) pH = 11, δ) pH = 2,5.

12.29. α) Αν n mol η ποσότητα του CH_3COOH η συγκέντρωσή του θα είναι: c = n/0,2 (1). Από τον ιοντισμό του CH_3COOH, έχουμε:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
$c - x \approx c$ x $x = 10^{-3}$ M

$K_a = 2 \cdot 10^{-5} = 10^{-6}/c$, c = 0,05 M. Από τη σχέση (1): $n = 10^{-2}$ και άρα $m = 10^{-2} \cdot 60 = 0,6$ g.
β) Αν n mol η ποσότητα της NH_3 θα ισχύει: n = V/22,4 (1) και c = n/0,5 (2). Από το νόμο αραίωσης του Ostwald: $K_b = \alpha^2 \cdot c$, $2 \cdot 10^{-5} = 0,02^2 \cdot c$, c = 0,05 M. Από τη σχέση (2): n = 0,025 mol και από τη σχέση (1): V = 0,025·22,4 = 0,56 L.

12.30. α) Στα 100 mL υπάρχουν 0,03 g HF και επομένως στο 1 L υπάρχουν 0,3/20 = 0,015 mol HF. Άρα, c = 0,015 M.
$K_a/c = 7,5 \cdot 10^{-4}/0,015 = 0,05 > 0,01$ και άρα δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις.

β) $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$
$0,015 - x$ x x

$K_a = 7,5 \cdot 10^{-4} = x^2/(0,015 - x)$. Δεκτή λύση: x = 0,003 (η άλλη λύση είναι αρνητική). Επομένως: $[H_3O^+] = [F^-] = x = 3 \cdot 10^{-3}$ M, [HF] = 0,012 M, $[OH^-] = 10^{-14}/[H_3O^+] = 3,33 \cdot 10^{-12}$ M.

12.31. α) n = 4,5/45 = 0,1 mol B, c = 0,1/0,5 = 0,2 M. $[OH^-] = \alpha \cdot c = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2 = 10^{-3}$ M. β) pOH = 3, pH = 11. γ) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald με την προσεγγιστική του έκφραση, έχουμε: $K_b = \alpha^2 \cdot c = (5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot 0,2 = 5 \cdot 10^{-6}$.

12.32. $C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$
$\alpha = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_b = 2 \cdot 10^{-9}$.

12.33. α) Διάλυμα Δ1: α = 0,02 < 0,1. Διάλυμα Δ2: $K_a/c < 0,01$.
β) $c_1 = 5 \cdot 10^{-3}$ M. γ) pH = 3,5.

12.34. $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
10^{-3} M 10^{-3} M
pOH = 3, pH = 11.

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$
$c - x \approx c$ x $x = 10^{-3}$ M
$2 \cdot 10^{-5} = (10^{-3})^2/c$, c = 0,05 M
β) $\alpha = x/c = 10^{-3}/0,05 = 0,02$. γ) 5 L.

12.35. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald: $K_a(HA) = 0,1^2 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_a(HB) = 0,05^2 \cdot 0,1 = (5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 2,5 \cdot 10^{-4}$.
Επομένως, το ΗΒ είναι ισχυρότερο.

12.36. α) Για το διάλυμα του HNO_3:

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
0,01 M 0,01 M
$[H_3O^+] = 0,01$ M, pH = 2.

Για το διάλυμα του HNO_2:

$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$
c – x x $x = 10^{-2}$ M
$5 \cdot 10^{-4} = (10^{-2})^2/(c - 10^{-2})$, c = 0,21 M.

β) Θεωρούμε την προσέγγιση: c – x ≈ c.
$5 \cdot 10^{-4} = 10^{-4}/c$, c = 0,2 M.
Το ποσοστό λάθους υπολογίζεται ως εξής:
$[(0,2 - 0,21)/0,21] \cdot 100 = -4,8\%$.

12.37. α) pH = 3, $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M.
Για το ΗΑ: $\alpha = 10^{-3}/10^{-3} = 1$. Δηλαδή το ΗΑ ιοντίζεται πλήρως και άρα είναι ισχυρό οξύ.

$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$
0,02 – x ≈ 0,02 M x $x = 10^{-3}$ M
$\alpha = 10^{-3}/0,02 = 0,05 < 1$ (ασθενές οξύ).

β) $K_a = (10^{-3})^2/0,02 = 5 \cdot 10^{-5}$.
$K_b = K_w/K_a = 10^{-14}/5 \cdot 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-10}$.

12.38. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο αρχικό διάλυμα:

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
1 – x ≈ 1 x x
$K_a = 4 \cdot 10^{-6} = x^2/1$, $x = [H_3O^+]_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ M.
Με την αραίωση το pH του διαλύματος αυξάνεται.
$pH_2 - pH_1 = 1$, $-\log[H_3O^+]_2 - (-\log[H_3O^+]_1 = \log 10$,
$\log([H_3O^+]_1/[H_3O^+]_2 = \log 10$, $[H_3O^+]_2 = [H_3O^+]_1/10 = 2 \cdot 10^{-4}$ M.

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
1 – y ≈ 1 y $y = 2 \cdot 10^{-4}$ M
$4 \cdot 10^{-6} = y^2/c_2$, $c_2 = 0,01$ M.
Λόγω της αραίωσης: $1 \cdot 0,05 = 0,01 \cdot V_2$, $V_2 = 5$ L και επομένως ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 4,95 L ή 4950 mL.

12.39. α) Για το αρχικό διάλυμα:

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
$c_1 - x \approx c_1$ x $x = 10^{-3}$ M
$K_a = 10^{-6}/c_1$ (1)

Στο αραιωμένο διάλυμα ισχύει pH = 4 και επομένως $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M.

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
$c_2 - y \approx c_1$ y $y = 10^{-4}$ M
$K_a = 10^{-8}/c_2$ (2)

Από τις σχέσεις (1) και (2), προκύπτει: $c_1 = 100 \cdot c_2$ (3). Επίσης, στα δύο διαλύματα ισχύουν: $\alpha_1 = 10^{-3}/c_1$ και $\alpha_2 = 10^{-4}/c_2$. Με τη βοήθεια και της (3), προκύπτει: $\alpha_2/\alpha_1 = 10$.

β) Για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα ισχύει: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $100 \cdot c_2 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $V_2/V_1 = 100$.

12.40. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald: $K_a = 0,02^2 \cdot 0,5 = 2 \cdot 10^{-4}$. Για το αραιωμένο διάλυμα:

$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$
$c_2 - y \approx c_2$ y $y = 10^{-2,5}$ M
$K_a = 2 \cdot 10^{-4} = (10^{-2,5})^2/c_2$, $c_2 = 0,05$ M.
$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \cdot V_2$, $V_2 = 1$ L. Επομένως, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 900 mL.

12.41. α) $c_1 = n/V = 0,125/0,5 = 0,25$ M.
$\alpha = x/c_1 = 10^{-3}/0,25 = 4 \cdot 10^{-3}$. $K_a = \alpha^2 \cdot c_1 = 4 \cdot 10^{-6}$.
β) $K_a = \alpha^2 \cdot c_1$, $K_a = 4 \cdot \alpha^2 \cdot c_2$ και άρα $c_1 = 4 \cdot c_2$.
$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, $c_1 \cdot 0,1 = c_2 \cdot V_2$, $4 \cdot c_2 \cdot 0,1 = c_2 \cdot V_2$, $V_2 = 0,4$ L. Επομένως, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 300 mL.

12.42. α) c = 0,1 M, $K_b = 10^{-5}$, $[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{-3}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M. β) 0,18 mol NH_3.

12.43. α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c) του τελικού διαλύματος: $0,9 \cdot 0,1 + 0,1 \cdot 0,7 = c \cdot 0,8$, c = 0,2 M. Οβαθμός ιοντισμού μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ostwald (με την προσεγγιστική του έκφραση): $K_b = \alpha^2 \cdot c$, $2 \cdot 10^{-5} = \alpha^2 \cdot 0,2$, $\alpha = 0,01$.
β) Έστω V_1 ο όγκος του πρώτου διαλύματος και V_2 ο όγκος του δεύτερου, οπότε ο όγκος του τελικού διαλύματος θα είναι: $V_3 = V_1 + V_2$. Η συγκέντρωση (c_3) του τελικού διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ostwald: $2 \cdot 10^{-5} = (5 \cdot 10^{-3})^2 \cdot c_3$, $c_3 = 0,8$ M. Επίσης, θα ισχύει: : $0,9 \cdot V_1 + 0,1 \cdot V_2 = 0,8 \cdot (V_1 + V_2)$. Μετά από πράξεις, προκύπτει: $V_1/V_2 = 7$.

12.44. α) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
0,25 – x x x
$K_a = 4 \cdot 10^{-5} = x^2/0,25$, $x = 10^{-2,5}$, pH = 2,5.
β) Από το νόμο του Ostwald, με την προσεγγιστική του έκφραση, υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c_2) του αραιωμένου διαλύματος: $K_a = 4 \cdot 10^{-5} = 0,04^2 \cdot c_2$, $c_2 = 0,025$ M. Επίσης, ισχύει: $0,25 \cdot 0,2 = 0,025 \cdot V_2$, $V_2 = 2$ L και επομένως ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι: 2 – 0,2 = 1,8 L.

12.45. Έστω V(mL) ο όγκος της $NH_3(g)$. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε: n = (V/22400) mL και άρα V = n·22400 (1). Η συγκέντρωση του διαλύματος θα είναι: c = n/0,5 και άρα n = 0,5·c (2).

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$
c – x ≈ c x x
$10^{-5} = x^2/c$, $x^2 = 10^{-5} \cdot c$ (3).
Επειδή 10 < pH < 11, 4 > pOH > 3. Επομένως, $10^{-4} < [OH^-] < 10^{-3}$ και άρα $10^{-8} < x^2 < 10^{-6}$. Από τη σχέση (3): $10^{-8} < 10^{-5} \cdot c < 10^{-6}$, $10^{-3} < c < 10^{-1}$, ενώ και με τη βοήθεια της (2): $5 \cdot 10^{-4} < n < 5 \cdot 10^{-2}$. Τέλος, από την (1): 11,2 mL < V < 1120 mL.
Σημείωση: Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήγαμε και αν υπολογίζαμε τον όγκο της αέριας NH_3 που θα έδινε pH = 10 και στη συνέχεια τον όγκο που θα έδινε pH = 11, οπότε ο ζητούμενος όγκος θα είναι ανάμεσα στους δύο υπολογιζόμενους.

12.46. α) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$, Συζυγές οξύ: $HONH_3^+$. β) pH = 9,5.
γ) Το υδροξύλιο, OH^-, εμφανίζει −I επαγωγικό φαινόμενο και έλκει προς το μέρος του το ηλεκτρονιακό νέφος μέσω του ομοιοπολικού δεσμού. Έτσι, το N αποκτά θετικό φορτίο σε σχέση με το άτομο N της NH_3 με συνέπεια να δέχεται πιο δύσκολα το H^+ για την εκδήλωση του βασικού χαρακτήρα.

12.47. Από τις εξισώσεις ιοντισμού των δύο οξέων, έχουμε:

$$K_a(HA) = \frac{x^2}{c}, \; K_a(HB) = \frac{x^2}{10c}$$

Με διαίρεση κατά μέλη των δύο παραπάνω εξισώσεων, προκύπτει:

$$\frac{K_a(HA)}{K_a(HB)} = 10$$

Με λογαρίθμηση: $pK_a(HB) - pK_a(HA) = 1$.

12.48. α) $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$
$K_{a1} = [H_3O^+] \cdot [HS^-]/[H_2S]$ (1)
$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$

$K_{a2} = [H_3O^+]\cdot[S^{2-}]/[HS^-]$ (2)
Επομένως: $K_{a1}\cdot K_{a2} = [H_3O^+]^2\cdot[S^{2-}]/[H_2S]$. Αν θέσουμε: $K_{a1}\cdot K_{a2} = K_a$, προκύπτει η ζητούμενη σχέση, στην οποία η K_a αντιστοιχεί στην ολική σταθερά ιοντισμού του H_2S.

γ) $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$
$0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M x x
$K_a = 10^{-7} = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-4}$, pH = 4.

12.49. α) $K_b = CH_3NH_3^+]\cdot[OH^-]/[CH_3NH_2]$ και επομένως: $[CH_3NH_2]/[CH_3NH_3^+] = [OH^-]/K_b = 10^{-2} / 4\cdot10^{-4} = 25$.

β) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$
$c - x$ x $x = 10^{-2}$
$K_b = 4\cdot10^{-4} = x^2/c$, c = 0,25 M. Επίσης α = x/c = 0,04.

12.50. α) $9\cdot10^{-5}$, 180. β) 800 mL.

12.51. α) 11, 10^{-2}, β) 0,672 L, γ) 300 mL.

12.52. α) Για το διάλυμα του ΗΑ: $K_a = 10^{-5} = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-3}$ M, pH΄ = 3.
β) x + 1 = 3, x = 2.
γ) Έστω n mol η ποσότητα του Zn. Η ποσότητα του HCl στο αρχικό διάλυμα είναι n = 0,1 mol.
$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$
n 0,1
−n −2n n n
Στο διάλυμα απομένει HCl (0,1 − 2n) M. Επειδή το pH του τελικού διαλύματος καθορίζεται από την περίσσεια του HCl θα ισχύει: 0,1 − 2n = 0,01 και επομένως n = 0,045 mol που αντιστοιχούν σε m = 0,045·65 = 2,925 g Zn (A_r = 65).

12.53. α) $H_3AsO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + H_3O^+$
$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HAsO_4^{2-} + H_3O^+$
$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + H_3O^+$
β) i. $2{,}5\cdot10^{-4}$, ii. $5{,}6\cdot10^{-6}$ και iii. $3\cdot10^{-11}$.

12.54. α) Έστω c_1 η συγκέντρωση του HCOOH στο διάλυμα με pH = 2 και c_2 η συγκέντρωση στο διάλυμα με pH = 3. Από τον πίνακα ιοντισμού του HCOOH στα δύο διαλύματα προκύπτει: $10^{-4} = 10^{-4}\cdot c_1$, c_1 = 1 M και $10^{-4} = 10^{-6}\cdot c_2$, c_2 = 0,01 M.
β) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, έχουμε: $10^{-4} = \alpha_1^2\cdot c_1$ και άρα α_1 = 0,01. Αντίστοιχα για το άλλο διάλυμα: $10^{-4} = \alpha_2^2\cdot c_2$ και άρα α_2 = 0,1.
γ) Έστω ότι αναμιγνύουμε V_1 (L) από το 1ο διάλυμα με V_2 (L) από το 2ο διάλυμα, οπότε προκύπτει διάλυμα με συγκέντρωση c και όγκο $V = V_1 + V_2$. Ισχύει: $1\cdot V_1 + 0{,}01\cdot V_2 = c\cdot(V_1 + V_2)$ (1). Από τον πίνακα ιοντισμού του HCOOH υπολογίζουμε τη συγκέντρωση c = 0,1 M. Από την εξίσωση (1): $1\cdot V_1 + 0{,}01\cdot V_2 = 0{,}1\cdot(V_1 + V_2)$, V_2/V_1 = 10.

12.55. α) Αρχικά παρατηρούμε ότι <u>δεν</u> ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις καθώς οι βαθμοί ιοντισμού είναι μεγαλύτεροι από την τιμή 0,1. Έστω c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων. Για το διάλυμα Δ_1 ισχύει: $[H_3O^+]_1 = \alpha_1\cdot c_1 = 0{,}25\cdot0{,}04 = 0{,}01$ και άρα pH = 2. Δ_2: $[H_3O^+]_2 = \alpha_2\cdot c_2 = 0{,}01$, pH = 2.
β) $K_a(HA) = \alpha_1^2\cdot c_1/(1 - \alpha_1) = 0{,}25^2\cdot0{,}04/(1 - 0{,}25) = 10^{-2}/3$.
$K_a(HB) = \alpha_2^2\cdot c_2/(1 - \alpha_2) = 0{,}2^2\cdot0{,}05/(1 - 0{,}2) = 2{,}5\cdot10^{-3} < 10^{-2}/3$. Επομένως, το ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ.
γ) $K_a(HB) = 2{,}5\cdot10^{-3} = 0{,}25^2\cdot c_2'/(1 - 0{,}25)$, c_2' = 0,03 M.
Για το αραιωμένο διάλυμα Δ_2 ισχύει: $0{,}05\cdot0{,}06 = 0{,}03\cdot V_2'$, V_2' = 0,1 L ή 100 mL και επομένως ο όγκος του νερού που πρέπει <u>να προστεθεί</u> είναι ίσος με 100 − 60 = 40 mL.

12.56. Από τον ιοντισμό του HCl έχουμε: $[H_3O^+]$ = 0,012 M. Για το διάλυμα του H_2SO_4, έχουμε:
$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$
c c c
$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$
c – x x x
$[H_3O^+]$ = c + x = 0,012 M.
Με αντικατάσταση στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του HSO_4^-, προκύπτουν:

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_4^-]},\ 0{,}012 = \frac{x\cdot0{,}012}{c-x}$$

Τελικά: c = 0,008 M και x = $[SO_4^{2-}]$ = 0,004 M.

12.57. α) 13, 11, β) 0,01, γ) στο Δ_1, 4,95 L.

12.58. α) 0,23 g, β) 11, γ) 100 mL.

12.59. α) 0,1 M, β) 10^{-5}, γ) 150 mL.

12.60. α) i. $10^{-2,5}$, 2 ii. το HCOOH. β) στο Δ_2, 450 mL. γ) στο Δ_1, 450 mL.

12.61. α) $2\cdot10^{-5}$, 1 M, β) 40 mL, γ) 7,9 L.

12.62. α) Για το H_2O: n = 7,2/18 = 0,4 mol.
$N_xO_y(g) + (3x+2y)/2H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$
0,1 x·0,1 y·0,1
Ισχύει: 0,1y = 0,4, y = 4.
Για το HCl: n = c·V = 0,2 mol.
$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
0,2 mol 0,2 mol
Ισχύει: 0,1x = 0,2, x = 2.
Επομένως, το οξείδιο έχει τύπο: N_2O_4.
β) $K_b = 2\cdot10^{-5}$.

12.63. α) c = 0,1 M, $[NH_4^+] = [OH^-] = 10^{-3}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M, β) 150 mL, γ) 40,32 L.

12.64. α) Το ΗΑ, γιατί έχει μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς ιοντισμού. β) 300 mL. γ) Στο Δ_2, 1,5 L.
Σε όλες τις περιπτώσεις πρέπει να δείξουμε την ισχύ των προσεγγίσεων.

12.65. Η σχετική μοριακή μάζα του RCOOH είναι: $M_r = 14\nu + 46$. Έστω n τα mol του οξέος και c η συγκέντρωση του διαλύματος που σχηματίζει. Θα ισχύουν: n = 13,8/(14ν + 46) (1) και c = n/0,6 (2).
pH = 2, x = $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M.
α = x/c, c = x/α = $10^{-2}/0{,}02$ = 0,5 M.
α) Θεωρούμε την προσέγγιση: c – x ≈ c και επομένως: $K_a = x^2/c = (10^{-2})^2/0{,}5 = 2\cdot10^{-4}$.
β) Από τη σχέση (2) προκύπτει n = 0,5·0,6 = 0,3 mol και από την (1) ν = 0. Επομένως, ο συντακτικός τύπος του οξέος θα είναι: HCOOH.
γ) Υπολογίζουμε τη σταθερά K_a του ΗΑ με βάση την προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald: $K_a = 0{,}02^2\cdot0{,}1 = 4\cdot10^{-5}$. Επομένως, το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το ΗΑ.

12.66. α) ΗΓ, ΗΑ, ΗΒ, ΗΔ. β) Δ_4, Δ_2, Δ_1, Δ_3.

12.67. α) Η θερμοκρασία θ_2 ºC. Για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - βάσης ισχύει: $pK_a + pK_b = pK_w$ = 14, 25ºC. Η σχέση αυτή ικανοποιείται για τη θερμοκρασία θ_2 ºC, καθώς 9,24 + 4,76 = 14.
β) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασία η $pK_a(NH_4^+)$ μειώνεται και άρα η $K_a(NH_4^+)$ αυξάνεται, δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier ο ιοντισμός του NH_4^+ είναι ενδόθερμο φαινόμενο (ΔΗ > 0).
γ) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασία η $pK_a(NH_4^+)$ μειώνεται και άρα η $K_a(NH_4^+)$ αυξάνεται, δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier ο ιοντισμός του NH_4^+ είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

1. Γ. **2.** Α. **3.** Α. **4.** Γ. **5.** Δ. **6.** Α. **7.** Β. **8.** Γ. **9.** Α. **10.** Δ. **11.** Α. **12.** Γ. **13.** Β.

14. Με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος η συγκέντρωση μειώνεται και επομένως, σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald, ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται. Με την αραίωση η $[H_3O^+]$ μειώνεται και επομένως η $[OH^-]$ αυξάνεται.

15. α) CH_3COOH (οξύ), CN^- (βάση), CH_3COO^- (βάση), HCN (οξύ).

β) Προς τα δεξιά (προς το ασθενέστερο οξύ, το HCN).

16. Για το διάλυμα του ΗΑ ο βαθμός ιοντισμού του αυξάνεται μετά την αραίωση: $\alpha_1 = 10^{-2}/c_1$, $\alpha_1' = 10^{-3}/0{,}01\cdot c_1 = 0{,}1/c_1 > \alpha_1$ και άρα το οξύ ΗΑ είναι ασθενές (αν ήταν ισχυρό ο βαθμός ιοντισμού θα παρέμενε σταθερός με την αραίωση). Για το διάλυμα του ΗΒ ο βαθμός ιοντισμού μένει σταθερός με την αραίωση: $\alpha_2 = 10^{-2}/c_2$, $\alpha_2' = 10^{-4}/0{,}01\cdot c_2 = \alpha_2$ και άρα το οξύ ΗΒ είναι ισχυρό.

17. α) $CH_3COOH < C_6H_5{-}CH_2COOH < F{-}CH_2COOH$.

β) Τόσο το $C_6H_5{-}$ όσο και το F^- παρουσιάζουν −I επαγωγικό φαινόμενο αλλά το F^- το παρουσιάζει εντονότερα όπως προκύπτει από τη σχετική σειρά ισχύος του −I επαγωγικού φαινομένου. Όσο πιο έντονο είναι το −I επαγωγικό φαινόμενο τόσο πιο ισχυρή η έλξη των ηλεκτρονίων μέσω των ομοιοπολικών δεσμών και επομένως ο δεσμός O−H γίνεται πιο ασθενής και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη.

18. α) $K_b(CH_3NH_2) = 0{,}01^2\cdot 1 = 10^{-4}$, $K_b(NH_3) = 0{,}02^2\cdot 0{,}05 = 2\cdot 10^{-5}$ και επομένως η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση.

β) Από τον πίνακα ιοντισμού της CH_3NH_2, υπολογίζουμε ότι το pH του αρχικού διαλύματος Δ_1 είναι: pH = 12. Αντίστοιχα, για το αρχικό διάλυμα Δ_2: pH = 11. Άρα. για να γίνει το pH = 11,5 θα πρέπει να προσθέσουμε νερό στο διάλυμα Δ1, ώστε το pH του να μειωθεί στην τιμή 11,5. Από τον πίνακα ιοντισμού της CH_3NH_2, υπολογίζουμε ότι $c_1' = 0{,}1$ M. Από τη σχέση αραίωση προκύπτει ότι για το αραιωμένο διάλυμα Δ1: $V_1' = 1$ L και επομένως ο όγκος του νερού 900 mL.

γ) Με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται και άρα πρέπει να αραιώσουμε το διάλυμα με το μικρότερο βαθμό ιοντισμού ώστε να γίνουν τελικά ίσοι, δηλαδή το Δ_1. Για το Δ_1 μετά την αραίωση: $10^{-4} = 0{,}02^2\cdot c_1'$, $c_1' = 0{,}25$ M. Από την αραίωση προκύπτει ότι ο όγκος του διαλύματος έγινε $V_1' = 0{,}4$ L και επομένως το Δ_1 αραιώθηκε με 300 mL H_2O.

19. Η σχετική μοριακή μάζα της αμίνης είναι: $M_r = 14\nu + 17$. Έστω n τα mol της αμίνης και c η συγκέντρωση του διαλύματος που σχηματίζει. Θα ισχύουν:

$n = 13{,}5/(14\nu + 17)$ (1) και $c = n/0{,}6$ (2).

$$\begin{array}{ccccc} RNH_2 + H_2O & \rightleftharpoons & RNH_3^+ & + & OH^- \\ c - x & & x & & x \end{array}$$

pH = 12, pOH = 2, $x = [OH^-] = 10^{-2}$ M.

$\alpha = x/c$, $c = x/\alpha = 10^{-2}/0{,}02 = 0{,}5$ M.

13. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΑΤΩΝ – ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ

13.1. α) $KOH + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O$

β) $Ca(OH)_2 + 2HClO_4 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2H_2O$

γ) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

δ) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

ε) $CH_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow CH_3NH_3NO_3$

ζ) $HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$

η) $Ca(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$

θ) $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

13.2. Α. Το CH_3COONa διίστανται στα ιόντα CH_3COO^- και Na^+, από τα οποία το CH_3COO^- λειτουργεί ως ασθενής βάση, συζυγής του CH_3COOH. Η NH_3 και η CH_3OH (μεθανόλη) είναι ομοιοπολικές ενώσεις. Το $NaNO_3$ είναι ιοντική ένωση αλλά δίνει ουδέτερο διάλυμα.

13.3. Β. Το άλας KNO_3 δίνει ουδέτερο διάλυμα καθώς κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύεται.

13.4. Α. Προκύπτει το άλας NH_4Cl το οποίο με διάσταση και υδρόλυση του ιόντος NH_4^+ δίνει όξινο διάλυμα.

13.5. Δ. Το CH_3COO^- υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση και επομένως δίνει 7 < pH < 12.

13.6. Α. Από τα οξέα που δίνονται το C_6H_5OH είναι το ασθενέστερο καθώς έχει τη μικρότερη K_a. Επομένως, η συζυγής βάση, $C_6H_5O^-$, θα είναι η ισχυρότερη και θα δίνει το μεγαλύτερο pH.

13.7. Α. Το KOH είναι ισχυρή βάση, το KCN λειτουργεί ως ασθενής βάση λόγω της υδρόλυσης του ιόντων CN^-, το NH_4Br λειτουργεί ως ασθενές οξύ λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+ και το $HClO_4$ είναι ισχυρό οξύ.

13.8. Α. Με τη διάσταση του NH_4NO_2 προκύπτουν τα ιόντα NH_4^+ και NO_2^-, τα οποία προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες και επομένως υδρολύονται. Καθώς το pH είναι όξινο θα ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(NO_2^-)$.

13.9. Δ. $NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $\quad$ $\begin{array}{ccccc} A^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & HA & + & OH^- \\ c - x & & & & x & & x \end{array}$

Επομένως: $[HA] = [OH^-]$.

13.10. Β. Το $NaNO_3$ δίνει ουδέτερο διάλυμα.

13.11. Γ. Το NH_4Cl δίνει όξινο διάλυμα, λόγω υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+.

13.12. i. Α. Από την αντίδραση της εξουδετέρωσης προκύπτει περίσσεια NaOH σε συγκέντρωση 0,01 M. Από τη διάσταση του NaOH, προκύπτει: pH = 12.

ii. Δ. Από την αντίδραση εξουδετέρωσης προκύπτει περίσσεια HCl σε συγκέντρωση 0,01 M. pH = 2.

13.13. Γ. Η βάση Β είναι ασθενής (αν ήταν ισχυρή θα έδινε pH = 12). Με την εξουδετέρωση προκύπτει το άλας BHCl το οποίο με διάσταση δίνει τα ιόντα BH^+ και Cl^- από τα οποία το BH^+ υδρολύεται οπότε προκύπτει όξινο pH.

13.14. Δ. $n(H_2S) = c\cdot V = 0{,}1$ mol.

$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$

0,1 mol 0,2 mol

Η ποσότητα του NaOH είναι η μεγαλύτερη από όλες τις άλλες περιπτώσεις και αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο όγκο διαλύματος NaOH.

13.15. Δ. Η πρόταση 1 είναι λανθασμένη καθώς με τη θεώρηση της προσεγγιστικής σχέσης, $[H_3O^+] = \sqrt{K_a\cdot c}$, προκύπτει ότι η $[H_3O^+]$ του διαλύματος Δ_1 είναι $\sqrt{10}$ φορές μεγαλύτερη από την $[H_3O^+]$ του διαλύματος Δ_2. Η πρόταση 2 είναι σωστή καθώς το διάλυμα Δ_2 έχει μικρότερη $[H_3O^+]$ και επομένως μεγαλύτερο pH. Η πρόταση 3 είναι σωστή καθώς τα δύο διαλύματα έχουν ίσες ποσότητες (σε mol) από τα δύο οξέα και επομένως απαιτούν την ίδια ποσότητα NaOH για την εξουδετέρωσή τους.

13.16. α) Ουδέτερο, β) όξινο, γ) βασικό, δ) βασικό, ε) βασικό.

13.17. α) Προς τα δεξιά, διότι το οξύ NH_4^+, $K_a = 5\cdot10^{-10}$, είναι ασθενέστερο οξύ από το HF.
β) $K = 1{,}4\cdot10^6$.
γ) Όξινο. Και τα δύο ιόντα που προκύπτουν από τη διάσταση του άλατος υδρολύονται και ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(F^-)$.

13.18. α) Με την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(g) έχουμε:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$c_1 \qquad\qquad c_1$$

Τα οξώνια που παράγονται εξουδετερώνουν τα OH^- της ισορροπίας: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$
Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η συγκέντρωση των ιόντων
$HCOO^-$ μειώνεται.
β) Το NaOH(s) διαλύεται και διίσταται: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$.
Η αύξηση της συγκέντρωσης των OH^- μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά και η συγκέντρωση των ιόντων $HCOO^-$ αυξάνεται.
γ) Η αύξηση του όγκου του δοχείου δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας καθώς δεν αλλάζει τον όγκου του διαλύματος με αποτέλεσμα η $[HCOO^-]$ να παραμένει σταθερή.

13.19. α) Μεγαλύτερο pH σημαίνει μεγαλύτερη $[OH^-]$ και επομένως μεγαλύτερη K_b. Επομένως ισχυρότερη βάση είναι η CH_3NH_2. β) Ίσες συγκεντρώσεις και ίσοι όγκοι από κάθε βάση σημαίνει ίσες ποσότητες σε mol και επομένως οι δύο βάσεις απαιτούν την ίδια ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση. γ) Τα δύο διαλύματα εξουδετέρωσης περιέχουν τα άλατα CH_3NH_3Cl και NH_4Cl σε ίσες συγκεντρώσεις. Καθώς το ιόν $CH_3NH_3^+$ είναι ασθενέστερο οξύ από το NH_4^+ (η συζυγής βάση είναι ισχυρότερη), το διάλυμα του άλατος CH_3NH_3Cl θα έχει μεγαλύτερο pH (λιγότερο όξινο) από το διάλυμα του NH_4Cl.

13.20. α) Α: βασικό, Β: ουδέτερο, Γ: βασικό, Δ: όξινο, β) HCN, HClO, HNO_3, γ) το Γ.

13.21. Το ιόν HCO_3^- δρα ως αμφιπρωτικό σώμα:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Το τελικό διάλυμα εμφανίζει βασικό pH γιατί για το HCO_3^- ισχύει: $K_b > K_a$. Το HSO_4^- εμφανίζει μόνο ιδιότητες ασθενούς οξέος (αν είχε και βασικό χαρακτήρα θα οδηγούσε στο σχηματισμό μορίων θειικού οξέος, που είναι ισχυρό οξύ). Το διάλυμα αυτό, επομένως, εμφανίζεται όξινο.

13.22. α) pH = 9 (υδρόλυση του ιόντος CH_3COO^-), β) pH = 5 (υδρόλυση του ιόντος NH_4^+), γ) pH = 7 (δεν υδρολύεται κανένα από τα ιόντα του άλατος), δ) pH = 7 (υδρολύονται και τα δύο ιόντα του άλατος και ισχύει: $K_a = K_b$). ε) pH = 9.

13.23. Έστω n mol NaClO. Η συγκέντρωση του διαλύματος θα είναι: c = n/0,2 (1).

$$NaClO \rightarrow Na^+ + ClO^-$$
$$c \qquad\qquad c \qquad\qquad c$$
$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons HClO + OH^-$$
$$c - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x = 10^{-4}\ M$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{3\cdot10^{-8}} = \frac{10^{-6}}{3} = \frac{(10^{-4})^2}{c}$$

c = 0,03 M. Από τη σχέση (1), $n = 6\cdot10^{-3}$ mol.

13.24.

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$
$$c_1 \qquad\qquad c_1 \qquad\qquad c_1$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$c_1 - x \qquad\qquad x \qquad\qquad x = 10^{-6}\ M$$

$$K_a = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{10^{-12}}{c_1},\ c_1 = 2\cdot10^{-3}\ M$$

Η αρχική ποσότητα του NH_4NO_3 είναι: $n_1 = 2\cdot10^{-3}\cdot0{,}25 = 5\cdot10^{-4}$ mol.
Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας NH_4NO_3 η συγκέντρωση αυξάνεται σε c_2.

$$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$$
$$c_2 \qquad\qquad c_2 \qquad\qquad c_2$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$c_2 - x \qquad\qquad y \qquad\qquad y = 10^{-5,5}\ M$$

$$K_a = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{10^{-11}}{c_2},\ c_2 = 2\cdot10^{-2}\ M$$

Η συνολική ποσότητα του NH_4NO_3 είναι: $n_2 = 2\cdot10^{-2}\cdot0{,}25 = 5\cdot10^{-3}$ mol. Επομένως, προστέθηκαν $5\cdot10^{-3} - 5\cdot10^{-4} = 4{,}5\cdot10^{-3}$ mol NH_4NO_3, που αντιστοιχούν σε μάζα m = 0,36 g.

13.25. n = 0,41/82 = $5\cdot10^{-3}$ mol CH_3COONa.
$c_1 = n/V = 5\cdot10^{-3}/0{,}05 = 0{,}1$ M.

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$0{,}1 - x \approx 0{,}1\ M \qquad\qquad x \qquad\qquad x$$

$K_b = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-5}$, $pH_1 = 9$.
Το αραιωμένο διάλυμα θα έχει $pH_2 = 8$.
Με την αντίστροφη διαδικασία υπολογίζουμε: $c_2 = 10^{-3}$ M. Αλλά $c_2 = 5\cdot10^{-3}/V_2$, οπότε $V_2 = 5$ L.

13.26. $n_1 = 2{,}45/98 = 0{,}025$ mol CH_3COOK, $n_2 = 2{,}05/82 = 0{,}025$ mol CH_3COONa. $c_1 = c_2 = 0{,}025/0{,}5 = 0{,}05$ M.

$$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$$
$$0{,}05 \qquad\qquad 0{,}05 \qquad 0{,}05$$
$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$0{,}05 \qquad\qquad 0{,}05 \qquad 0{,}05$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$0{,}1 - x \approx 0{,}1\ M \qquad\qquad x \qquad\qquad x$$

$K_b = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-5}$, pH = 9.

13.27. Το διάλυμα με pH = 2 περιέχει HCl 0,01 M, ενώ το διάλυμα με pH = 13 περιέχει $Ba(OH)_2$ 0,05 M. Μετά την αντίδραση εξουδετέρωσης, $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$, θα έχουμε περίσσεια $Ba(OH)_2$ καθώς το τελικό pH είναι βασικό. Γράφουμε τη συγκέντρωση της περίσσειας του $Ba(OH)_2$ και εξισώνουμε τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- με 0,01 M (από pH = 12). Τελικά: $V_1/V_2 = 4{,}5$.

13.28. α) 2 και 3, β) 7, γιατί κανένα από τα ιόντα του άλατος δεν υδρολύεται, γ) 8.

13.29. α) $n(NaOH) = 0{,}1\cdot0{,}05 = 5\cdot10^{-3}$ mol.

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$
$$5\cdot10^{-3} \qquad 5\cdot10^{-3} \qquad 5\cdot10^{-3}$$

Στα 50 mL του διαλύματος Υ1 υπάρχουν $5\cdot10^{-3}$ mol HA και άρα στα 100 mL του διαλύματος Υ1 υπάρχουν 10^{-2} mol HA.
$n = m/M_r$, $M_r = m/n = 1{,}03/10^{-2} = 103$.
β) Το διάλυμα της εξουδετέρωσης περιέχει NaA σε συγκέντρωση: $c = 5\cdot10^{-3}/0{,}1 = 0{,}05$ M.

$$NaA \rightarrow A^- + Na^+$$
$$0{,}05 \qquad 0{,}05 \quad 0{,}05$$
$$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$
$$0{,}05 - x \approx 0{,}05\ M \qquad x \qquad x = 10^{-5}$$

$K_b = x^2/0{,}05 = 2\cdot10^{-9}$. Επομένως: $K_a = 10^{-14}/2\cdot10^{-9} = 5\cdot10^{-6}$.

13.30. 300 mL.

13.31. α) 80 mL, β) pH = 8,5.

13.32. 8,5.
13.33. α) 0,01, 10^{-5}, β) 10 mL, γ) 80 mL.
13.34. α) 3, β) 9, γ) 9,9.
13.35. α) 0,01, $2\cdot10^{-5}$, β) 0,2 mol, γ) 5.
13.36. α) $2\cdot10^{-4}$, 2, β) i. 8,5, ii. 13,5 L.
13.37. α) CH_3COONa, β) 9, 10^{-4}, γ) το HA.
13.38. α) 0,01, 10^{-5}, β) 10 mL, γ) 80 mL.
13.39. λ = 9.
13.40. Για το διάλυμα Δ_1:

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
$c - \omega \approx c$ $\quad \omega \quad \omega$

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]_1^2}{c} \quad (1)$$

Για το διάλυμα Δ_2:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
$10c \quad 10c \quad 10c$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
$10c - y \approx 10c \quad y \quad y$

$$K_a(NH_4^+) = \frac{[H_3O^+]_2^2}{10c}, \quad \frac{10^{-14}}{K_b(NH_3)} = \frac{[H_3O^+]_2^2}{10c},$$

$$K_b(NH_3) = \frac{10c\cdot10^{-14}}{[H_3O^+]_2^2} \quad (2)$$

Από (1) και (2): $K_a(HA)\cdot K_b(NH_3) = 10^{-12}$.
Με λογαρίθμηση προκύπτει: $pK_a(HA) + pK_b(NH_3) = 12$.
13.41. α) Η ποσότητα του HA είναι: $n = 0{,}01\cdot0{,}1 = 10^{-3}$ mol.

$2HA + Ca(OH)_2 \rightarrow CaA_2 + 2H_2O$
$10^{-3} \quad 10^{-3}/2 \quad 10^{-3}/2$

Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι ίση με $5\cdot10^{-3}$ M.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot10^{-3}$ M $\quad 10^{-2}$ M

pOH = 2, pH = 12.
β) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald στο αρχικό διάλυμα: $K_a(HA) = \alpha^2\cdot c = 5\cdot10^{-6}$.
Η συγκέντρωση του CaA_2 είναι:
$c = 10^{-3}/(2\cdot0{,}2) = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M.

$CaA_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2A^-$
$2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$5\cdot10^{-3} - x \quad x \quad x$

$K_b(A^-) = 10^{-14}/5\cdot10^{-6} = x^2/5\cdot10^{-3}$,
$x = 10^{-5,5}$, pOH = 5,5, pH = 8,5.
13.42. α) 0,02 και $2\cdot10^{-5}$, β) 2 L, γ) 6.
13.43. pH = 8.
13.44. α) x = 2. β) pH = 13. γ) $K_a = 5\cdot10^{-6}$. δ) 800 mL H_2O.
13.45. α) 10^{-2}, β) 9 και 10^{-4}, γ) 4,5 L.
13.46. V = 1120 mL.
13.47. 1. α) 10^{-4}, β) 0,01 M, 2. α) 1:10, $10^{-2,5}$, $10^{-2,5}$, $10^{-11,5}$, 3. 0,1 mol, pH = 5.
13.48. α) i. 1, ii. $5\cdot10^{-7}$, iii. 800 mL.
β) $[HA] = 2\cdot10^{-4}$ M, $[OH^-] = 2\cdot10^{-4}$ M, $[A^-] = 2$ M, $[H_3O^+] = 5\cdot10^{-11}$ M, $[Na^+] = 2$ M. γ) 10.
13.49. α) i. 0,2 M, ii. 10^{-5}, β) pH = 9, γ) pH = 9.
13.50. 0,02 M.
13.51. α) $2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$
10^{-3} mol $\quad 5\cdot10^{-4}$ mol $\quad 5\cdot10^{-4}$ mol

$2HA + Ba(OH)_2 \rightarrow BaA_2 + 2H_2O$
10^{-3} mol $\quad 5\cdot10^{-4}$ mol $\quad 5\cdot10^{-4}$ mol

Η συνολική ποσότητα της βάσης $Ba(OH)_2$ για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων είναι 10^{-3} mol και επομένως η συγκέντρωση θα είναι: $c = 10^{-3}/0{,}1 = 0{,}01$ M.
β) Το διάλυμα της εξουδετέρωσης περιέχει $BaCl_2$ σε συγκέντρωση $5\cdot10^{-4}/0{,}2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M και BaA_2 σε συγκέντρωση $5\cdot10^{-4}/0{,}2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M.

$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$
$2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M

$BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$
$2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$5\cdot10^{-3} - x \quad x \quad x = 10^{-5,5}$ M

$K_b(A^-) = 10^{-11}/5\cdot10^{-3} = 2\cdot10^{-9}$
$K_a(HA) = 10^{-14}/2\cdot10^{-9} = 5\cdot10^{-6}$.
$[Ba^{2+}] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[Cl^-] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[A^-] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[OH^-] = 10^{-5,5}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-8,5}$ M.
13.52. Τα 20 mL του Δ_1 περιέχουν $3\cdot0{,}02 = 0{,}06$ mol οξέος και αντιδρούν με $4\cdot0{,}015 = 0{,}06$ mol KOH. Επομένως, το 1 mol του οξέος του διαλύματος Δ_1 αντιστοιχεί σε 1 mol KOH και άρα το οξύ είναι μονοπρωτικό:

$HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$
0,06 $\quad$ 0,06 mol

Τα 40 mL του διαλύματος Δ_2 περιέχουν $1{,}5\cdot0{,}04 = 0{,}06$ mol οξέος και κατανάλωσαν $1\cdot0{,}03 = 0{,}03$ mol $Ca(OH)_2$. Επομένως, τα 2 mol του οξέος του διαλύματος Δ_2 αντιστοιχούν σε 1 mol $Ca(OH)_2$ και άρα και το οξύ του δεύτερου διαλύματος είναι μονοπρωτικό, καθώς απαιτεί τη μισή ποσότητα $Ca(OH)_2$:

$2HA + Ca(OH)_2 \rightarrow CaA_2 + 2H_2O$
0,06 $\quad$ 0,03 mol

Σημείωση: Μπορούμε και στις 2 περιπτώσεις να θεωρήσουμε το οξύ με το γενικό τύπο H_xA και με βάση την αντίδραση: $H_xA + xKOH \rightarrow K_xA + xH_2O$, θα προσδιορίσουμε την τιμή του x (αν x = 1: μονοπρωτικό οξύ, x = 2: διπρωτικό οξύ). Για την εξουδετέρωση με το $Ca(OH)_2$ μπορούμε να δουλέψουμε με την εξίσωση: $2H_xA + xCa(OH)_2 \rightarrow Ca_xA_2 + 2xH_2O$.
10.53. α) Βασικό pH. β) $[NH_3] / [NH_4^+] = 1$, $[HCN] / [CN^-] = 10$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

1. Β. **2.** Α. **3.** Δ. **4.** Β. **5.** Α. **6.** Γ. **7.** Δ. **8.** Γ. **9.** Β. **10.** Α.
11. α) CH_3COONa, β) διάσταση CH_3COONa, υδρόλυση CH_3COO^-, αυτοϊοντισμός H_2O.
12. $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$
c $\quad$ c

$(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$
c $\quad$ 2c $\quad$ c

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
2c

$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^-$
2c

$K_a(NH_4^+) = 10^{-5} > K_b(SO_4^{2-}) = 10^{-12}$.
13. α) Προς τα δεξιά, προς το ασθενέστερο οξύ.
β) Ουδέτερο. Διάσταση CH_3COONH_4, υδρόλυση και των δύο ιόντων, για τα οποία ισχύει: $K_a = K_b$.
14. α) Φιάλη 1: διάλυμα NH_4Cl, φιάλη 2: διάλυμα CH_3COOH, φιάλη 3: διάλυμα HCl, φιάλη 4: διάλυμα CH_3COONH_4, φιάλη 5: διάλυμα CH_3COONa. β) $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 10^{-5}$.

15. Εφόσον τα διαλύματα έχουν τον ίδιο όγκο, το μεγαλύτερο όγκο διαλύματος HCl 1 M για την πλήρη εξουδετέρωσή, θα απαιτεί το διάλυμα βάσης με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Εφόσον όλα τα διαλύματα βάσης έχουν το ίδιο pH, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση θα έχει η πιο ασθενής βάση, δηλαδή η NH_3 (πρέπει να γίνουν οι αναλυτικοί υπολογισμοί).

16. α) i. Αραιωμένο διάλυμα $Δ_1$: pH = 12, $[OH^-] = 10^{-2}$ M.

$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2\,OH^-$

0,005 M 0,005 M 10^{-2} M

Ισχύει: $c_1 \cdot V_1 = c_1' \cdot V_1'$, $0{,}01 \cdot 0{,}1 = 0{,}005 \cdot V_1'$, $V_1' = 0{,}2$ L ή 200 mL και επομένως προστέθηκαν 100 mL νερού.

ii. Για το αραιωμένο διάλυμα $Δ_3$: pH = 3, $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M.

$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

10^{-3} M 10^{-3} M , $c_3' = 10^{-3}$ M.

Ισχύει: $c_3 \cdot V_3 = c_3' \cdot V_3'$, $0{,}02 \cdot 0{,}1 = 0{,}001 \cdot V_3'$, $V_3' = 2$ L και επομένως προστέθηκαν 1900 mL νερού.

β) Για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα $Δ_2$, ισχύουν: $K_a(HA) = α^2 \cdot 0{,}02 = (3α)^2 \cdot c_2'$, $c_2' = (0{,}02/9)$ M. Επίσης: $c_2 \cdot V_2 = c_2' \cdot V_2'$, $0{,}02 \cdot 0{,}1 = (0{,}02/9) \cdot V_2'$, $V_2' = 0{,}9$ L ή 900 mL και επομένως προστέθηκαν 800 mL νερού.

γ) Επειδή έχουμε εξουδετέρωση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ και το τελικό pH είναι όξινο, θα έχουμε περίσσεια HCl:

$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$0{,}01 \cdot V_1$ $0{,}02 \cdot V_2$

$-0{,}01 \cdot V_1$ $-0{,}02 \cdot V_1$ $0{,}01 \cdot V_1$

– $0{,}02 \cdot (V_2 - V_1)$ $0{,}01 \cdot V_1$

Για την περίσσεια του οξέος: $c = 0{,}02 \cdot (V_2 - V_1)/(V_1 + V_2)$ (1).

Το τελικό pH θα καθορίζεται από την περίσσεια του HCl:

$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

$c = 10^{-2}$ M 10^{-2} M

$0{,}02 \cdot (V_2 - V_1)/(V_1 + V_2) = 10^{-2}$, $V_2/V_1 = 3$.

δ) Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί (σε mol):

$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$

$2 \cdot 10^{-3}$ $2 \cdot 10^{-3}$

-10^{-3} $-2 \cdot 10^{-3}$ 10^{-3}

10^{-3} – 10^{-3}

$Ba(OH)_2 + 2HA \rightarrow BaA_2 + 2H_2O$

10^{-3} $2 \cdot 10^{-3}$

-10^{-3} $-2 \cdot 10^{-3}$ 10^{-3}

– – 10^{-3}

Τελικά απομένουν μόνο τα δύο άλατα σε συγκεντρώσεις $10^{-3}/0{,}4 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M το καθένα.

$BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$

$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M $5 \cdot 10^{-3}$ M

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$5 \cdot 10^{-3} - x$ x x

Από το pH του τελικού διαλύματος, έχουμε:

pH = 9, pOH = 5, $[OH^-] = x = 10^{-5}$ M.

Θεωρούμε την προσέγγιση: $5 \cdot 10^{-3} - x \approx 5 \cdot 10^{-3}$ M, οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του ιόντος A^-, προκύπτει:

$$K_b(A^-) = \frac{[OH^-]^2}{5 \cdot 10^{-3}} = \frac{(10^{-5})^2}{5 \cdot 10^{-3}} = 2 \cdot 10^{-8}$$

Τέλος, από τη σχέση $K_a \cdot K_b = K_w$, υπολογίζουμε τη σταθερά ιοντισμού του οξέος HA:

$$K_a(HA) = \frac{K_w}{K_b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-8}} = 5 \cdot 10^{-7}$$

α) Θεωρούμε την προσέγγιση: $c - x \approx c$ και επομένως: $K_b = x^2/c = (10^{-2})^2/0{,}5 = 2 \cdot 10^{-4}$.

β) Από τη σχέση (2) προκύπτει n = 0,5·0,6 = 0,3 mol και από την (1) ν = 2. Επομένως, ο συντακτικός τύπος της αμίνης θα είναι: $CH_3CH_2NH_2$.

γ) $K_b = α^2 \cdot c = 0{,}02^2 \cdot 0{,}1 = 4 \cdot 10^{-5}$. Επομένως, η αμίνη είναι πιο ισχυρή βάση από τη βάση Β.

14. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

14.1. Γ.
14.2. Α.
14.3. Α.
14.4. Β.
14.5. Γ.
14.6. Γ.
14.7. Α.
14.8. Δ.
14.9. Δ.
14.10. Β.
14.11. Γ.
14.12. Όλες σωστές.
14.13. α) Οδεύει προς την πλευρά των μορίων της πυριδίνης, β) μειώνεται, γ) παραμένει σταθερή, δ) αυξάνεται και ε) μειώνεται.
14.14. α), β) Εξισώσεις διάστασης και ιοντισμού, πινακάκι, αντικατάσταση στις σταθερές ιοντισμού.
γ) Εξισώσεις ιοντισμού των δύο οξέων, πινακάκι, αντικατάσταση στις σταθερές ιοντισμού.
14.15. α) Ισχυρό (αν ήταν ασθενές, η ισορροπία ιοντισμού του θα πήγαινε προς τα αριστερά, οπότε το pH θα αυξανόταν), β) i. ασθενές, γιατί σε αντίθετη περίπτωση το pH θα παρέμενε σταθερό, ii. ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl.
14.16. α) Επιλογή Β. β) Το HCl με τον ιοντισμό του αυξάνει τη $[Cl^-]$ με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετακινηθεί προς τα δεξιά και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier. Επομένως, η ποσότητα του AgCl(s) θα αυξηθεί.
14.17. α) 0,01, β) $8 \cdot 10^{-4}$.
14.18. α) 2, 0,01, β) 0, 10^{-4}.
14.19. 10,7 g.
14.20. α) 5, β) 3,5, γ) 8,5.
14.21. $5 \cdot 10^{-3}$ mol.
14.22. α) $K_a = 10^{-4}$, $α = 10^{-2}$, β) i. λ = 1, ii. 10^{-4}.
14.23. α) $[C_2H_5NH_3^+] = 0{,}05$ M, $[OH^-] = 10^{-3}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M, $[Cl^-] = 0{,}05$ M, β) $1{,}5 \cdot 10^{-11}$, γ) ισχυρότερη βάση είναι η $C_2H_5NH_2$.
14.24. α) 0,02 M, 10^{-3}. β) 11, 10^{-2}.
14.25. 4.
14.26. α) Ασθενές, β) 0,01 mol.
14.27. $0{,}0025 \le n \le 0{,}025$.
14.28. Για το Y1 (Ostwald): $K_a = α^2 \cdot c$ (1). Στο Y2 έχουμε HA σε συγκέντρωση c/2 και HCl σε συγκέντρωση επίσης c/2.

mol/L	HCl	+ H_2O	→	H_3O^+	+	Cl^-
	c/2			c/2		c/2
mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Ισορροπία	c/2 – x			x + c/2		x

$$K_a = \frac{x \cdot (c/2)}{c/2} = \frac{α}{10} \cdot \frac{c}{2} = \frac{α \cdot c}{20} \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει: α = 0,05.

14.29. pH = 3.

14.30. α) 0,05, β) η Α.

14.31. $4\cdot10^{-7}$.

14.32. 2 : 1.

14.33. 10^{-4} - 10^{-5}.

14.34. $1{,}2\cdot10^{-5}$ M.

14.35. Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$c_2 \quad c_2 \quad c_2$

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$c_1 - x \approx c_1 \quad x + c_2 \quad x$

$K_b = x\cdot(c_2/c_1)$ (1)

Αν οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών στο αραιωμένο διάλυμα είναι c_1' και c_2', αντίστοιχα, θα ισχύουν:

$c_1\cdot0{,}5 = c_1'\cdot V'$ (2) και $c_2\cdot0{,}5 = c_2'\cdot V'$ (3), όπου V′ ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος.

Για το αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ $\quad NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$c_2' \quad c_2' \quad c_2' \quad c_1' - y \approx c_1' \quad y + c_2' \quad y$

$K_b = y\cdot(c_2'/c_1')$ (4).

Από τις (2) και (3): $(c_1'/c_2') = (c_1/c_2)$ και επομένως, από τις (1) και (4): x = y. Οι βαθμοί ιοντισμού της NH_3 στο αρχικό διάλυμα είναι: $\alpha = x/c_1$ (5) και στο τελικό διάλυμα: $3\cdot\alpha = y/c_1' = x/c_1'$ (6). Από τις τελευταίες εξισώσεις, προκύπτει: $c_1 = 3\cdot c_1'$. Από την εξίσωση (2): V′ = 1,5 L και άρα πρέπει να προσθέσουμε 1 L H_2O.

14.36. α) $2\cdot10^{-6}$ και $8\cdot10^{-6}$, β) pH = 3, γ) $2\cdot10^{-3}$ και $8\cdot10^{-3}$.

14.37. 1:1.

14.38. α) $K_b = 4\cdot10^{-4}$ και $\alpha_2/\alpha_1 = 2$, β) pH = 10.

14.39. α) 1 M, 10^{-4}, β) 224 mL, 1, γ) 0,05 mol.

14.40. pH = 5.

14.41. β) 0,5.

14.42. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald για τα Δ1 και Δ2, έχουμε: $K_{a1} = \alpha_1^2\cdot c$, $K_{a2} = \alpha_2^2\cdot c$. Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτει η σχέση (1).

Στο διάλυμα Δ έχουμε τα δύο οξέα ΗΑ και ΗΒ σε συγκεντρώσεις από c/2. Εφαρμόζοντας την Ε.Κ.Ι, έχουμε:

mol/L	$HA + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	A^-
	$c/2 - x$	x	x
mol/L	$HB + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	B^-
	$c/2 - y$	y	y

$$K_{a_1} = \frac{x\cdot(x+y)}{c/2} = \alpha_3\cdot(x+y)$$

$K_{a2} = \alpha_4\cdot(x+y)$, όπου x + y = $[H_3O^+]$ στο διάλυμα Δ. Από τη σχέσεις αυτές προκύπτει η σχέση (2).

14.43. α) 0,01, 3, β) 10^{-4}, 1, γ) 5, 10^{-4}.

14.44. α) pH = 2 και $K_a = 4\cdot10^{-4}$, β) 0,5 mol HCl, γ) pH = 13.

14.45. pH = 9.

14.46. α) 0,1 mol, β) 100 mL, γ) pH = 4 και pH = 0.

14.47. $4\cdot10^{-5}$.

14.48. α) 10^{-6}, β) i. 9 L, ii. 8 L, γ) i. $9\cdot10^{-6}$, ii. 10^{-3}, $9\cdot10^{-3}$, δ) $3\cdot10^{-10}$ M.

14.49. α) 11,2, β) 6,3 g HNO_3 και 4,6 g HCOOH, γ) 0, 10^{-4}.

14.50. $1{,}5\cdot10^{-5}$.

14.51. Για το διάλυμα του CH_3COOH έχουμε $\alpha = 10^{-3}/0{,}1 = 0{,}01 < 0{,}1$ και επομένως ισχύουν οι προσεγγίσεις. Άρα, $K_a = 10^{-5}$. Με την προσθήκη του HCl(g) σε συγκέντρωση 10^{-3} M έχουμε επίδραση κοινού ιόντος:

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

$10^{-3} \quad 10^{-3} \quad 10^{-3}$

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$0{,}1 - x \quad x \quad x + 10^{-3}$

$[CH_3COOH] = 0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M, $[CH_3COO^-] = x$, $[H_3O^+] = 10^{-3} + x$. Προσοχή! Στην τελευταία σχέση δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις καθώς η συγκέντρωση 10^{-3} M είναι μικρή (θεωρήστε την προσέγγιση και παρατηρείστε το αποτέλεσμα). Επομένως: $10^{-5} = x\cdot(10^{-3} + x)/0{,}1$. Από την επίλυση της εξίσωσης προκύπτει $x = 0{,}62\cdot10^{-3}$ M (ως δεκτή λύση) και επομένως $[H_3O^+] = 10^{-3} + x = 1{,}62\cdot10^{-3}$ M.

14.52. Από τη σχέση της αραίωσης προκύπτει ότι το Δ_3 έχει συγκέντρωση 0,1 M. Από τη διάσταση του HCOONa και την υδρόλυση του ιόντος $HCOO^-$ προκύπτει: $K_b(HCOO^-) = 10^{-10}$. Το διάλυμα Δ_4 έχει συγκέντρωση 0,1 M, οπότε από τη διάσταση του CH_3COONa και την υδρόλυση του ιόντος CH_3COO^- προκύπτει ότι: $K_b(CH_3COO^-) = 10^{-9}$. Θεωρούμε V (L) από το διάλυμα Δ_2 και V′ (L) από το διάλυμα Δ_3 οπότε το τελικό διάλυμα (Δ_5) θα έχει όγκο (V + V′). Το Δ_5 περιέχει και τα δύο άλατα CH_3COONa και HCOONa σε συγκεντρώσεις c_2 και c_3, αντίστοιχα, που δίνονται από τις σχέσεις: $1\cdot V = c_2\cdot(V + V')$ (1) και $0{,}1\cdot V' = c_3\cdot(V + V')$ (2). Θεωρούμε τις διαστάσεις των δύο αλάτων και τις υδρολύσεις των δύο ιόντων CH_3COO^- και $HCOO^-$, οπότε έχουμε επίδραση κοινού ιόντος μέσων των OH^-. Αν x η συγκέντρωση των CH_3COO^- που υδρολύονται και y η αντίστοιχη για τα ιόντα $HCOO^-$, θα ισχύει: $10^{-9} = x\cdot(x + y)/c_2$ και $10^{-10} = y\cdot(x + y)/c_3$, όπου $x + y = 10^{-5}$. Επομένως: $x = 10^{-4}\cdot c_2$ και $y = 10^{-5}\cdot c_3$. Προσθέτοντας κατά μέλη τις δύο αυτές εξισώσεις και αντικαθιστώντας στις (1) και (2) προκύπτει τελικά: V′/V = 10.

14.53. Διάλυμα Δ_1:

$[H_3O^+]_1^2 = K_a\cdot c_1$ (1)

Διάλυμα Δ_2: ΗΑ 0,05 M και NaA 0,05 M:

$[H_3O^+]_2 = K_a$ (2)

ΔpH = 2,5, $[H_3O^+]_1 = 10^{2,5}\cdot[H_3O^+]_2$, $[H_3O^+]_1^2 = 10^5\cdot[H_3O^+]_2^2$ (3)

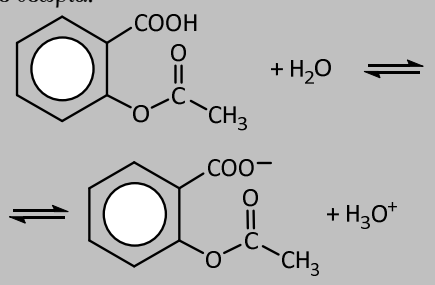
Από (1), (2) και (3): $K_a = 2\cdot10^{-6}$.

14.54. 10^{-7} και $9\cdot10^{-7}$. Όχι.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

1. Βλέπε θεωρία.

α)



2.

β) Στο στομάχι όπου το pH είναι μικρότερο. Όταν το pH μειώνεται η $[H_3O^+]$ και η ισορροπία ιοντισμού της ασπιρίνης οδεύει προς τα αριστερά λόγω της επίδρασης κοινού ιόντος

και με βάση την αρχή Le Châtelier. Έτσι, επικρατεί η μη ιοντική (μοριακή) μορφή που σύμφωνα με τη θεώρηση απορροφάται ευκολότερα.

3.	α	$K_b(NH_3)$	pH	$[NH_4^+]$
I.	↓	–	↑	↓
II.	↓	–	↓	↑
III.	–	–	–	–
IV.	↑	–	↓	↓
V.	↓	–	↑	↑

4. Με βάση το νόμο αραίωσης του Ostwald στο Υ1, έχουμε: $K_a = \alpha_1^2 \cdot c$ (1).

Στο διάλυμα Υ έχουμε τα δύο οξέα ΗΑ και HCl σε συγκεντρώσεις από c/2. Εφαρμόζοντας την Ε.Κ.Ι., έχουμε:

mol/L	HCl	+	H_2O	→	H_3O^+	+	Cl^-
	c/2				c/2		c/2
mol/L	HA	+	H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Ισορροπία	c/2 – x				x + c/2		x

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x\cdot(c/2)}{c/2} = \alpha_2 \cdot \frac{c}{2} \quad (2).$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει η ζητούμενη.

5. α) i. pH = 3, α = 0,01. β) i. Έχουμε Ε.Κ.Ι.: CH_3COOH 0,1 M, HCl 0,1 M (pH = 1, α = 10^{-4}), ii. μείωση του βαθμού ιοντισμού λόγω Ε.Κ.Ι.

6. α) pH = 5,β) pH = 13, γ) pH = 9, δ) pH = 11,5.

15. ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

15.1. Δ.

15.2. Δ.

15.3. Δ.

15.4. Γ.

15.5. Σωστή είναι η επιλογή Γ. Η μικρότερη μεταβολή του pH θα παρατηρηθεί στην περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος (το HF είναι ασθενές οξύ).

15.6. Α.

15.7. Γ.

15.8. Γ.

15.9. Δ.

15.10. Α.

15.11. Β.

15.12. Β.

15.13. Β.

15.14. Γ.

15.15. Β.

15.16. Γ.

15.17. Γ.

15.18. Μόνο η Δ είναι σωστή.

15.19. α) Όχι, β) βασικό.

15.20. Η σχέση προκύπτει από την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων και τη σχέση: $pK_a + pK_b = 14$.

15.21. Το ΙΙ, το ΙΙΙ ή το IV.

15.22. Το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ CH_3COOH και τη συζυγή βάση CH_3COO^- (από την πλήρη διάσταση του CH_3COONa).

i. Τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

Έτσι, τα ιόντα H_3O^+ που προσθέσαμε δεσμεύονται σχεδόν πλήρως και το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

ii. Τα OH^- που προκύπτουν από τη διάσταση του NaOH δεσμεύονται από το CH_3COOH: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3COO^-$ Έτσι, το pH του διαλύματος διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό.

Η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες του CH_3COONa ή του CH_3COOH, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητά τους και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

15.23. Μόνο στην Α.

15.24. α) Είναι ρυθμιστικό, γιατί περιέχει το σύστημα H_2S/HS^- (το HS^- προκύπτει από τη διάσταση του NaHS). β) Διάσταση των δύο αλάτων: $NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$ και $Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$. Τα ιόντα $H_2PO_4^-$ και HPO_4^{2-} αποτελούν ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης.

15.25. α) pH = 5, β) pH = 9.

15.26. α) pH = 4, β) pH = 10.

15.27. 0,13 M.

15.28. α) 10, β) 5.

15.29. 0,36 mol.

15.30. $c_1/c_2 = 10$.

15.31. 5.

15.32. 1 : 1.

15.33. 3,3 g $(NH_4)_2SO_4$.

15.34. Από 250 mL.

15.35. 10^{-6}.

15.36. 5,73 g.

15.37. 0,214 g.

15.38. 9, πρακτικά καμία μεταβολή.

15.39. 32,8 g.

15.40. pH = 11, pH = 1, pH = 9.

15.41. 4,1 g < m < 41 g.

15.42. α) 1 mol, β) 0,45 mol.

15.43. α) i. 8, ii. 8, β) 42.

15.44. 50 mL.

15.45. α) 0,1 M, 10^{-5}, β) 9, γ) 100 mL.

15.46. α) 10^{-5}, β) 11, γ) 5.

15.47. α) ii. 10^{-7}, β) 10 : 1, γ) 2:9.

15.48. α) 3, 8,5, β) 4, γ) 22:1.

15.49. α) i. 2,5, ii. 10, β) 5.

15.50. α) 2,5, β) 9 L, γ) 9/11 mol.

15.51. α) 11, β) 1 : 2, γ) 0,75 L.

15.52. α) pH = 9, β) m ≈1,64 g, γ) n ≈ 0,04 mol.

15.53. α) $5\cdot10^{-3}$, β) από 500 mL, γ) i. 5, ii. $5\cdot10^{-4}$.

15.54. α) 0,5 L και 1 L, β) 1 L και 0,5 L, γ) 1,1 L.

15.55. α) 0,1 M, 0,01, β) 2 mol, γ) 9.

15.56. α) 420 mL, β) 900 mL, γ) υπάρχει μόνο το άλας ΚΑ (βασικό διάλυμα).

15.57. α) $K_a = 2\cdot10^{-5}$, α = $2\cdot10^{-2}$, β) i. $V(H_2)$ = 0,28 L, ii. pH = 8,5, γ) (2/3) $\cdot10^{-2}$ mol.

15.58. α) 0,1 mol, β) pH = 2.

15.59. α) i. 1,5 M, ii. 5. β) i. Με τη συνεχή αραίωση το διάλυμα παύει να είναι ρυθμιστικό και το pH αυξάνεται μέχρι να γίνει οριακά ίσο με 7, ii. 20. γ) 0,75 mol.

15.60. α) 7,1, β) 12,3.

15.61. Το αρχικό pH υπολογίζεται από τη σχέση: $pH_1 = pK_a + \log(c_\beta/c_o)$ (1). Με την προσθήκη n mol HCl έχουμε την αντίδραση:

$NaA + HCl \rightarrow NaCl + HA$

c_β n c_o

$c_\beta - n$ — $c_o + n$

Το τελικό pH υπολογίζεται από τη σχέση:

$$pH_2 = pK_a + \log\frac{c_\beta - n}{c_o + n}$$

$$pH_1 - pH_2 = \log\frac{c_\beta}{c_o} - \log\frac{c_\beta - n}{c_o + n} =$$

$$= \log\frac{c_\beta \cdot (c_o + n)}{c_o \cdot (c_\beta - n)} = \log 10$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει η ζητούμενη.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

1. Δ. **2.** Δ. **3.** Β. **4.** Δ. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Α.

8. $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = 3{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot (0{,}1/0{,}32) = 10^{-7}$ και άρα pH = 7 (επιλογή Β).

9. Γ.

10. i. Λ. Για να είναι ένα διάλυμα ρυθμιστικό θα πρέπει να περιέχει ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (το HCl είναι ισχυρό οξύ).

ii. Λ. $pH = pK_a + \log(c_\beta/c_o) = pK_a + \log(1/10) = pK_a - 1$.

iii. Λ. Το pH θα αυξηθεί λόγω Ε.Κ.Ι. Το pH δε θα μεταβάλλετε σημαντικά μετά την προσθήκη του HCOOK(s), οπότε και θα έχει σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα.

11. α) pH(Α) < pH(Ζ) < pH(Ε) < pH(Γ) < pH(Β) < pH(Δ).

β) Το διάλυμα Ε είναι ρυθμιστικό διάλυμα και η προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH(s) δε μεταβάλλει σημαντικά το pH του.

12. α) i. Με την ανάμιξη ποσοτήτων των διαλυμάτων της NH_3 και του NH_4Cl. ii. Με τη μερική εξουδετέρωση του διαλύματος της NH_3 με το διάλυμα HCl, σύμφωνα με την αντίδραση:

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να ισχύει: $n(NH_3) > n(HCl)$.

β) $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$ ή $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta)$.

13. Υπολογίζουμε αρχικά τη συγκέντρωση (c) του διαλύματος CH_3COONa.

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

c c c

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$c - x \approx c$ M x $x = 10^{-5}$ M

$K_b = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$

$10^{-9} = (10^{-5})^2/c$, c = 0,1 M.

Στα 200 mL του διαλύματος περιέχονται n = 0,1·0,2 = 0,02 mol. Με την προσθήκη (έστω n mol) του αερίου HCl θα έχουμε την αντίδραση:

$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

0,02 n

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl και επομένως: $c_\beta = (0{,}02 - n)/0{,}2$ και $c_o = n/0{,}2$.

$[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta)$, $10^{-5} = 10^{-5} \cdot (c_o/c_\beta)$, $c_o = c_\beta$.

Επομένως: 0,02 – n = n, n = 0,01 mol.

14. α) Το Δ_1 περιέχει ισχυρή βάση: Διάσταση, $[OH^-] = 1$ M, pOH = 0, pH = 14.

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$0{,}5 - x \approx c_1$ x $x = 10^{-2,5}$ M

$K_a = 10^{-5}/0{,}5 = 2 \cdot 10^{-5}$.

β) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

Η ποσότητα του NaOH είναι 0,1 mol και του HA επίσης 0,1 mol. Τελικά απομένει μόνο το άλας NaA (0,1 mol) σε συγκέντρωση 0,1/0,5 = 0,2 M.

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

0,2 0,2 0,2

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

0,2 – x x x

$K_b(A^-) = 5 \cdot 10^{-10}$.

$5 \cdot 10^{-10} = x^2/0{,}2$, $x = 10^{-5}$, pH = 9.

γ) Οι αρχικές ποσότητες των δύο ουσιών είναι: 0,2 mol NaOH και 0,3 mol HA. Μετά την αντίδραση εξουδετέρωσης απομένουν 0,1 mol HA και 0,2 mol NaA (ρυθμιστικό διάλυμα). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι 0,1/8 και 0,2/8. Επομένως: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = 2 \cdot 10^{-5} \cdot (1/2) = 10^{-5}$, pH = 5.

15. α) Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1 που περιέχει c mol CH_3NH_2 καθώς ο όγκος του είναι 1 L. Με την προσθήκη του HCl έχουμε την αντίδραση:

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

Το διάλυμα που προκύπτει είναι βασικό, καθώς $[OH^-] > 10^{-7}$ M. Περιπτώσεις:

i. n = x, οπότε το διάλυμα θα περιέχει αποκλειστικά το άλας και άρα το pH θα είναι όξινο (απορρίπτεται).

ii. n < x, οπότε το διάλυμα θα περιέχει το άλας CH_3NH_3Cl και την περίσσεια του HCl άρα το pH θα είναι πάλι όξινο (απορρίπτεται).

iii. n > x, οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα.

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

n x

– x –x x

n – x – x

$[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$, $5 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4}\,(n - x)/x$, n = 2x (1).

Με την προσθήκη επιπλέον 0,06 mol HCl προκύπτει πάλι ρυθμιστικό διάλυμα καθώς ισχύει: $[OH^-] > 10^{-7}$ M.

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

x 0,06 x

–0,06 –0,06 0,06

x – 0,06 – x + 0,06

Ισχύει: $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$, $1{,}25 \cdot 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4}\,(x - 0{,}06)/(x + 0{,}06)$, x = 0,1 mol και άρα n = 0,2 mol.

β) Το διάλυμα Δ_1 περιέχει CH_3NH_2 σε συγκέντρωση 0,2 M.

$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

0,2 – y y y

$K_b = 5 \cdot 10^{-4} = y^2/0{,}2$, $y = [OH^-] = 10^{-2}$, pH = 12.

16. ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

16.1. Γ.

16.2. Γ.

16.3. Δ.

16.4. Δ.

16.5. Α.

16.6. Α.

16.7. 9,7.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ1

16.8. Εφ' όσον με το ερυθρό του μεθυλίου το διάλυμα γίνεται κίτρινο θα έχει pH > 6,2. Επίσης, εφ' όσον με τη

φαινολοφθαλεΐνη το διάλυμα παραμένει άχρωμο, θα έχει pH < 8,2. Επομένως, το διάλυμα θα εμφανίζει pH μεταξύ 6,2 και 8,2.

16.9. α) κίτρινο: pH < 7, κόκκινο: pH > 9, β) όχι.

16.10. α) Για pH ≤ 4, β) κίτρινο,

16.11. α) Το δείκτη Α (το διάλυμα HCl 1 M θα χρωματιστεί κίτρινο, ενώ το διάλυμα HCl 10^{-3} M θα χρωματιστεί μπλε).
β) Το δείκτη Β (το διάλυμα CH_3COOH θα χρωματιστεί κόκκινο και το διάλυμα NH_4Cl κίτρινο).

16.12. α) Το διάλυμα HCl 0,1 M έχει pH = 1, που βρίσκεται στην όξινη περιοχή του δείκτη και επομένως το διάλυμα θα αποκτήσει κόκκινο χρώμα (όξινο χρώμα). β) Με τη σταδιακή προσθήκη του διαλύματος NaOH το pH θα αυξάνεται βαθμιαία. Στην περιοχή pH 4-6 το χρώμα του διαλύματος θα περάσει βαθμιαία από το κόκκινο στο κίτρινο. Όταν το pHτου διαλύματος γίνει μεγαλύτερο από 6, χρώμα του διαλύματος θα σταθεροποιηθεί στο κίτρινο.

16.13. Α: κίτρινο, Β: κόκκινο, Γ: κίτρινο.

16.14. α) 0,75. β) $3\cdot10^{-10}$. γ) i. 0,03, ii. $3\cdot10^{-4}$.

16.15. 7-9.

16.16. α) 50%, β) 90,9%, γ) 9,1%.

16.17. α) κόκκινο, β) κόκκινο, γ) κίτρινο, δ) μπλε.

16.18. α) 5 - 6, β) i. άχρωμο, ii. μπλε, iii. κόκκινο.

16.19. Β.

16.20. Γ.

16.21. Γ.

16.22. Α.

16.23. i. Β, ii. Γ, iii. Β.

16.24. Δ.

16.25. Α.

16.26. Δ.

16.27. Δ.

16.28. Β.

16.29. Δ.

16.30. Β.

16.31. Α) οξυμετρία, βάσεων, πρότυπο, οξέος, πρότυπο, βάσης, Β) ποσοτικού, πρότυπου, πλήρη, Γ) ογκομέτρησης, ογκομετρούμενη, πρότυπου, Δ) χρωματική, τελικό, Ε) pH, πεχάμετρο, όγκο, πρότυπου.

16.32. Εξουδετέρωσης, αλκαλιμετρία, NaOH, HCl, όξινο, ουδέτερο, βασικό.

16.33. 25 mL, 7, άχρωμο, κόκκινο, κόκκινο, κίτρινο, μπλε, κίτρινο.

16.34. Το δείκτη Β.

16.35. Σωστές και οι δύο.

16.36. Όλες σωστές.

16.37. Σωστή η Γ.

16.38. Α) Λάθος, εξαρτάται και από το pH του διαλύματος, Β) Λάθος. Γ) Λάθος: Ισχύει: $[HΔ]/[Δ^-] = [H_3O^+]/K_a(HΔ]$. Με την αραίωση η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μειώνεται και επομένως μειώνεται και ο λόγος $[HΔ]/[Δ^-]$.
Δ) Λάθος. Ισχύει: $[HΔ]/[Δ^-] = [H_3O^+]/K_a(HΔ]$. Με την αραίωση η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μένει σταθερή (ρυθμιστικό διάλυμα) και άρα ο λόγος $[HΔ]/[Δ^-]$ μένει σταθερός.

16.39. α) Βασικό, λόγω CH_3COONa, β) φαινολοφθαλεΐνη.

16.40. 0,1 M.

16.41. α) Περίπου στα 25 mL. β) Αν ήταν ισχυρή στο ισοδύναμο σημείο θα είχαμε pH = 7. γ) 0,125 M.
δ) Λόγω σχηματισμού ρυθμιστικού διαλύματος.

16.42. α) Σχηματισμός CH_3COONa και στις δύο περιπτώσεις.
β) i. $c_A = 2c_B$, ii. $pH_A < pH_B$, iii. $α_A < α_B$.
γ) i. $pH_A > pH_B$, γιατί στην πρώτη περίπτωση το άλας έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση, ii. ίσα (και στις δύο περιπτώσεις pH = pK_a).

16.43. α) 0,3 M, β) 5,1% w/v, είναι σύμφωνο.

16.44. α) 0,2 M, β) 17,3 mL.

16.45. α) I-B, II-A. Στην ογκομέτρηση του διαλύματος του ισχυρού οξέος (HCl) το pH στο ΙΣ θα είναι ουδέτερο, καθώς κανένα από τα ιόντα του σχηματιζόμενου άλατος δεν υδρολύεται. Αντίθετα, το ΙΣ στην ογκομέτρηση του ασθενούς οξέος (CH_3COOH) θα έχει βασικό pH, καθώς σχηματίζεται το άλας CH_3COONa, του οποίου το ιόν CH_3COO^- υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση (να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις).
β) c = 0,1 M και στις δύο περιπτώσεις. pH = 3, pH = 1.
γ) Και στις δύο περιπτώσεις, μετά το ΙΣ το pH υπολογίζεται με βάση την περίσσεια της βάσης. Καθώς όλα τα χαρακτηριστικά σε σχέση με όγκους και συγκεντρώσεις των δύο ογκομετρούμενων διαλυμάτων είναι τα ίδια, η περίσσεια της βάσης θα έχει την ίδια συγκέντρωση στα αντίστοιχα σημεία των ογκομετρήσεων και επομένως τα pH στα σημεία αυτά θα είναι ίσα.

16.46. α) 3, β) 4, γ) 7, δ) 10, ε) 11.

16.47. α) Το ισοδύναμο σημείο είναι στο pH = 7, πολύ μακριά από την όξινη περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη. Θα προσδιορίσουμε μικρότερη συγκέντρωση του διαλύματος HCl από την πραγματική.
β) Γιατί στην περιοχή κοντά στο pH = 2 δεν έχουμε απότομη μεταβολή στο pH.
γ) κίτρινο (pH = 5).

16.48. α) 0,05 M. γ) Κυανού της βρωμοθυμόλης. δ) Με τη χρήση του δείκτη αυτού θα σταματήσουμε αργότερα την ογκομέτρηση και άρα θα υπολογίσουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Επίσης, δεν θα έχουμε απότομη μεταβολή χρώματος, καθώς μετά το ισοδύναμο σημείο η μεταβολή στο pH είναι μικρότερη.

16.49. 2,1% w/w.

16.50. α) Γράφουμε την αντίδραση εξουδετέρωσης και κάνουμε τους υπολογισμούς (περίσσεια HCl), β) το ίδιο (περίσσεια βάσης).

16.51. α) Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι μεγαλύτερο από 7, β) i. 0,1 M, ii. 10^{-5}, γ) i. στο Δ (ισοδύναμο σημείο), ii. στο Β και στο Γ, iii. στο Ε.
δ) 13, γιατί το πρότυπο διάλυμα έχει συγκέντρωση 0,1 M (pH = 13), οπότε μεγάλη περίσσεια από το πρότυπο διάλυμα θα τείνει το pH προς την τιμή 13,
ε) i. $HΔ_2$, ii. ο $HΔ_1$ θα άλλαζε χρώμα «νωρίτερα» (pH ≥ 5), άρα θα υπολογίζαμε μικρότερη συγκέντρωση για το ΗΑ (ασαφές ισοδύναμο σημείο), iii. κίτρινο.

16.52. α) 50 mL, pH = 5 , β) i. ο $V_{ΙΣ}$ θα μείνει ο ίδιος και το pH θα αυξηθεί, ii. ο $V_{ΙΣ}$ θα αυξηθεί και το pH θα αυξηθεί.

16.53. α) 10^{-7}, β) i. c = 0,2 M, ii. pH = 4, γ) V ≈ 22,1 mL.

16.54. c = 0,4 M, $K_a(HX) = 10^{-5}$.

16.55. α) Στο μέσο της ογκομέτρησης διαλύματος ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης, ισχύει: pH = pK_a (θέλει απόδειξη). Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$ και άρα, $pK_a = 5$. Επομένως, η καμπύλη (2) ανήκει στο διάλυμα του CH_3COOH και η καμπύλη (1) στο διάλυμα του HCOOH.

β) i. Από τις καμπύλες παρατηρούμε ότι η ποσότητα του πρότυπου διαλύματος για τις δύο ογκομετρήσεις είναι η ίδια: $n = 0{,}2 \cdot 0{,}02 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol. Με βάση τις στοιχειομετρίες των δύο αντιδράσεων προκύπτει ότι και οι ποσότητες (σε mol) των δύο οξέων θα είναι επίσης ίσες. Αφού τα δύο ογκομετρούμενα διαλύματα έχουν και ίσους όγκους, θα έχουν και τις ίδιες συγκεντρώσεις ($c_1 = c_2 = 0{,}2$ M). Από την καμπύλη (1) που αντιστοιχεί στο διάλυμα του HCOOH και για το μέσο της ογκομέτρησης, έχουμε $pH = pK_a = 4$ και επομένως: $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$.
γ) Ο όγκος του διαλύματος του CH_3COOH είναι: $V_2 = n/c = 4 \cdot 10^{-3}/0{,}2 = 0{,}02$ L ή 20 mL και επομένως $V_1 = 20$ mL, οπότε με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης (1) στο ισοδύναμο σημείο ο όγκος του διαλύματος θα είναι 20 + 20 = 40 mL και η συγκέντρωση του άλατος (HCOONa) θα είναι $4 \cdot 10^{-3}/0{,}04 = 0{,}1$ M.
Από τη διάσταση του άλατος, την υδρόλυση των ιόντων $HCOO^-$ ($K_b = 10^{-10}$) και τη θεώρηση της κατάλληλης προσέγγισης προκύπτει τελικά: pH = 8,5.
16.56. α) 0,125 M, β) 20 mL, γ) 0,08 M, δ) 4,8% w/v.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 16

1. Δ. **2.** Δ. **3.** Β. **4.** Β. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Β. **8.** Δ.
9. Γ. **10.** Α. **11.** Γ. **12.** α) Τόσο το ισοδύναμο όσο και το τελικό σημείο της ογκομέτρησης θα εμφανιστούν σε μεγαλύτερο όγκο πρότυπου διαλύματος βάσης, λόγω της απώλειας του πρότυπου διαλύματος. β) Εφόσον φαινομενικά θα χρειαστεί μεγαλύτερος όγκος πρότυπου διαλύματος βάσης για την εξουδετέρωσή του οξέος στο ογκομετρούμενο διάλυμα, η συγκέντρωση του οξέος θα βρεθεί μεγαλύτερη της πραγματικής. **13.** Δες τη θεωρία. **14.** Α) Σ, Β) Λ, Γ) Λ, Δ) Σ, Ε) Σ.
15. α) Αν το οξύ είναι ισχυρό (HA) στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει μόνο το άλας (NaA) του οποίου κανένα ιόν δεν υδρολύεται με αποτέλεσμα το pH στο ισοδύναμο σημείο να είναι ίσο με το 7 (25ºC). Αν το οξύ είναι ασθενές (HA) το άλας NaA στο ισοδύναμο σημείο θα διίσταται σε Na^+ και A^- από τα οποία το ιόν A^- λειτουργεί ως ασθενής βάση: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$. Έτσι, το pH του διαλύματος θα είναι μεγαλύτερο του 7. Με άλλα λόγια το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι ίσο με 7 αν το HA είναι ισχυρό και μεγαλύτερο του 7 αν το HA είναι ασθενές. Επομένως η καμπύλη Β είναι λανθασμένη.
β) Με βάση τα παραπάνω η καμπύλη που αντιστοιχεί σε ασθενές οξύ θα είναι η Α.
γ) Το pH = ω θα αντιστοιχεί σε μεγάλη προσθήκη περίσσειας NaOH 10^{-3} M και άρα το pH θα τείνει στο pH του διαλύματος αυτού:
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
10^{-3} M $\quad$ 10^{-3} M
$[OH^-] = 10^{-3}$ M, pOH = 3, pH = 11 = ω.
16. α) Το pH στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης θα είναι όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+ και επομένως για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί δείκτης που αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή. Έτσι, ο μαθητής Β μαθητής προσδιόρισε ακριβέστερα τη συγκέντρωση της NH_3 στο ογκομετρούμενο διάλυμα.
β) Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2-10 αλλάζει χρώμα πριν από το ισοδύναμο σημείο (και μάλιστα όχι απότομα, γιατί είμαστε μακριά από το ισοδύναμο σημείο). Αυτό σημαίνει ότι θα προκύψει μικρότερη συγκέντρωση με τη χρήση του δείκτη αυτού, δηλαδή: $c_A < c_B$.
γ) Το μέγεθος (μήκος) του κατακόρυφου τμήματος επηρεάζεται, 1. από την ισχύ των δύο ηλεκτρολυτών (όσο πιο ισχυροί είναι οι ηλεκτρολύτες τόσο μεγαλύτερο είναι το κατακόρυφο τμήμα) και 2. από τις συγκεντρώσεις του ογκομετρούμενου και του πρότυπου διαλύματος (όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις τόσο μεγαλύτερο είναι το κατακόρυφο τμήμα).
17. 1. 0,2 M. 2. α) 10^{-5}, β) pH = 9. 3. Το HB, γιατί έχει μεγαλύτερη K_a.
18. α) Στο ισοδύναμο σημείο (πλήρης εξουδετέρωση) υπάρχουν 0,001 mol άλατος που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 0,001/0,05 = 0,02 M. Από την υδρόλυση του ανιόντος: pH = 8.
β) Στα 10 g γιαούρτι περιέχονται 0,001 mol γαλακτικού οξέος = 0,09 g και επομένως στα 100 g γιαούρτι αντιστοιχούν 0,9 g γαλακτικού οξέος. Επομένως: 0,9 %w/w.

17. ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

17.1. $5 \cdot 10^{-3}$ mol.
17.2. $5 \cdot 10^{-3}$ mol.
17.3. $5 \cdot 10^{-3}$ mol.
17.4. α) 3, β) 1800 mL νερού, $\sqrt{10}/10$, γ) 4:1.
17.5. α) 2,5, 8,5 και 13, β) 5 L, γ) 5/11 L.
17.6. α) i. 0,02 M, ii. καμία, 2, β) 2, 10^{-3}, γ) 5.
17.7. α) 0,1 M, 10^{-5}, β) 560 mL, γ) 5,5.
17.8. α) i. 0, ii. $2 \cdot 10^{-5}$, β) 5, γ) 9.
17.9. α) $5 \cdot 10^{-3}$ mol, β) 0,01 mol, γ) 0,02 mol.
17.10. α) Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε την αντίδραση:
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$
$0{,}2 \cdot V_1 \quad 0{,}2 \cdot V_2$
Διερεύνηση:
i. $0{,}2 \cdot V_1 = 0{,}2 \cdot V_2$. Θα έχουμε τελικά μόνο NH_3 που από τον ιοντισμό της δίνει pH > 7.
ii. $2 \cdot V_1 < 0{,}2 \cdot V_2$. Θα έχουμε NH_3 καθώς και την περίσσεια του NaOH, οπότε πάλι pH > 7.
iii. $2 \cdot V_1 > 0{,}2 \cdot V_2$. Θα έχουμε την περίσσεια του NH_4Cl καθώς και NH_3 (ρυθμιστικό διάλυμα).
Έστω ότι ισχύει η 1η περίπτωση, οπότε $0{,}2 \cdot V_1 = 0{,}2 \cdot V_2$ και άρα $V_1 = V_2$. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση $0{,}2 \cdot V_1/(V_1 + V_2) = 0{,}1$ M και το NaCl που δεν συμμετέχει στην τιμή του pH. Από τον ιοντισμό της NH_3 υπολογίζουμε ότι: pH = 11. Καθώς θέλουμε για το τελικό διάλυμα να έχει pH = 10, θα πρέπει να αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH, δηλαδή θα ισχύει η τρίτη περίπτωση.
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$
$0{,}2 \cdot V_1 > 0{,}2 \cdot V_2$
Τελικά θα περισσεύει NH_4Cl σε συγκέντρωση $c_o = 0{,}2 \cdot (V_1 - V_2)/(V_1 + V_2)$ (1) και θα παραχθεί NH_3 σε συγκέντρωση $c_\beta = 0{,}2 \cdot V_2/(V_1 + V_2)$ (2). Για το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα θα ισχύει: $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$ (3). Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1) και (2) στην (3) προκύπτει μετά από πράξεις: $V_1/V_2 = 11/10$.
β) Με βάση την προηγούμενη διερεύνηση προκύπτει ότι για να έχει το τελικό διάλυμα pH = 12 θα πρέπει να έχουμε περίσσεια NaOH. Δηλαδή:
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$
$0{,}2 \cdot V_1 < 0{,}2 \cdot V_2$
Για την περίσσεια του NaOH: $c_1 = 0{,}2 \cdot (V_2 - V_1)/(V_1 + V_2)$
Για την NH_3: $c_2 = 0{,}2 \cdot V_1/(V_1 + V_2)$. Εφαρμόζουμε την Ε.Κ.Ι. (το pH θα καθορίζεται από την συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH). Θα ισχύει: $0{,}2 \cdot (V_2 - V_1)/(V_1 + V_2) = 0{,}01$. Μετά από πράξεις, προκύπτει: $V_1/V_2 = 19/21$.

17.11. α) 2 : 1, β) 1 : 1, γ) 1 : 3.
17.12. α) i. $2\cdot10^{-4}$, ii. 0,01, iii. ισχυρότερο είναι το HCOOH, β) 900 mL, γ) 1000 mL.
17.13. α) $\sqrt{10}$, β) 8,5, γ) 5.
17.14. α) 10^{-4}, ii. 0,01 M,
β) i. 1:10, ii. $10^{-2,5}$, $10^{-2,5}$, $10^{-11,5}$, γ) 0,1 mol.
17.15. α) i. 10^{-4}, 0,01 M, β) 1:10, γ) 0,1 mol.
17.16. α) i. 0,3 M, ii. 40 mL, β) i. 5, ii. 58,8 mL, γ) 9.
17.17. α) i. 1%, 10^{-4}, ii. HB > HA.
β) 4 mL, 50%. γ) 1 L.
17.18. α) Το HA (ισχυρό οξύ).
β) 0,1 M, 10^{-5}. γ) 25 mL.
17.19. α) 0,1 M και 0,2 M, β) pH = 1, γ) $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-5}$ M, $[OH^-] = 5\cdot10^{-10}$ M, $[Cl^-]$ = 1/30 M, $[Na^+]$ = 1/15 M και $[CH_3COO^-]$ = 1/30 M.
17.20. x = 2.
17.21. α) i. 13, ii. 10^{-4}. β) 9. γ) i. 200 mL, ii. το ερυθρό του μεθυλίου.
17.22. 100 mL.
17.23. α) i. HA + NaOH → NaA + H_2O
ii. 12 mL, iii. ασθενές, γιατί στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: pH > 7, iv. 10^{-4}, β) i. 2,7 g/L, ii. κακής ποιότητας.
17.24. α) Διάλυμα $Δ_1$:

$$K_a(HA) = \frac{(10^{-3,5})^2}{0,2} = 5\cdot10^{-7}$$

Μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων: HA 0,1 M, HB 0,1 M.
$[HA] \approx 0,1$ M, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx 0,1$ M, $[B^-] = y$.

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{0,1},\ x\cdot(x+y) = 5\cdot10^{-8}\ (1)$$

$$K_a(HB) = \frac{y(x+y)}{0,1},\ y\cdot(x+y) = K_a(HB)\cdot0,1\ (2)$$

$(x + y)^2 = 5\cdot10^{-8} + K_a(HB)\cdot0,1 = 6,25\cdot10^{-8}$
$K_a(HB) = 1,25\cdot10^{-7}$
β) Έστω V(L) ο όγκος του νερού που πρέπει να προσθέσουμε. Οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$c_1(HA) = \frac{0,02}{0,2+V}\ (3),\ c_2(HB) = \frac{0,02}{0,2+V}\ (4)$$

$[HA] \approx c_1$, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx c_2$, $[B^-] = y$

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{c_1},\quad x\cdot(x+y) = c_1\cdot5\cdot10^{-7}\ (5)$$

$$K_a(HB) = 1,25\cdot10^{-7} = \frac{y(x+y)}{c_2},\quad y\cdot(x+y) = c_2\cdot1,25\cdot10^{-7}\ (6)$$

$(x + y)^2 = 10^{-8} = (50c_1 + 12,5c_2)\cdot10^{-8}$, $50c_1 + 12,5c_2 = 1$
Από (3), (4), (5), (6): V = 1,05 L.
γ) Στο αρχικό διάλυμα ($Δ_2$):

$$x = \frac{5\cdot10^{-8}}{2,5\cdot10^{-4}} = 2\cdot10^{-4}\ ,\ α(HA) = \frac{2\cdot10^{-4}}{0,1} = 2\cdot10^{-3}$$

Έστω V(L) ο όγκος του νερού που πρέπει να προσθέσουμε. Οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$c_1(HA) = \frac{0,02}{0,2+V}\ ,\ c_2(HB) = \frac{0,02}{0,2+V}$$

$[HA] \approx c_1$, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx c_2$, $[B^-] = y$.

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{c_1} = 4\cdot10^{-3}\cdot(x+y)$$

$x + y = 1,25\cdot10^{-4}$ M
$(x + y)^2 = 10^{-8} = (50c_1 + 12,5c_2)\cdot10^{-8}$
Τελικά: V = 0,6 L (600 mL).
δ) Γενικά, διακρίνουμε 3 περιπτώσεις: 1) Η ποσότητα του $Ba(OH)_2$ να μην επαρκεί για την εξουδετέρωση των 2 οξέων. 2) Η ποσότητα του $Ba(OH)_2$ να είναι ακριβώς αυτή που απαιτείται για την εξουδετέρωση. 3) Να έχουμε περίσσεια $Ba(OH)_2$.
Καθώς δεν αποκλείεται αρχικά καμία περίπτωση, εξετάζουμε την περίπτωση 2: Γράφουμε τις εξουδετερώσεις των δύο οξέων και τελικά έχουμε BaA_2 0,05 M και BaB_2 0,05 M. Γράφουμε τις υδρολύσεις των ιόντων A^- και B^- και μετά την εφαρμογή της Ε.Κ.Ι.: pH = 10. Άρα, για να έχουμε pH = 12, θα ισχύει η περίπτωση 3. Τελικά: $2,1\cdot10^{-2}$ mol $Ba(OH)_2$.
17.25. Κατά την ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα HCl ογκομετρείται το άλας NaA με βάση την αντίδραση:
NaA + HCl → HA + NaCl. Από την καμπύλη I υπολογίζουμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (A) έχουν προστεθεί $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol HCl και επομένως η ποσότητα του NaA στο ογκομετρούμενο διάλυμα είναι επίσης $5\cdot10^{-3}$ mol.
Κατά την ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα NaOH έχουμε την αντίδραση: HA + NaOH → NaA + H_2O. Από την καμπύλη II υπολογίζουμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (B) έχουν προστεθεί $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol NaOH και επομένως η ποσότητα του HA στο ογκομετρούμενο διάλυμα είναι επίσης $5\cdot10^{-3}$ mol. Η συγκέντρωση του HA στο ισοδύναμο σημείο A είναι: $(5\cdot10^{-3} + 5\cdot10^{-3})/0,1 = 0,1$ M. Η συγκέντρωση του NaA στο ισοδύναμο σημείο B είναι: $(5\cdot10^{-3} + 5\cdot10^{-3})/0,1 = 0,1$ M.
Από τον ιοντισμό του HA και τη θεώρηση των σχετικών προσεγγίσεων προκύπτει:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_1^2}{0,1},\ [H_3O^+]_1^2 = K_a\cdot0,1\ (1)$$

Επίσης, από τη διάσταση του άλατος NaA και την υδρόλυση του ιόντος A^- προκύπτει:

$$\frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[OH^-]_2^2}{0,1},\ [OH^-]_2^2 = \frac{10^{-15}}{K_a},\ [H_3O^+]_2^2 = K_a\cdot10^{-13}\ (2).$$

Με διαίρεση κατά μέλη των (1) και (2):

$$\frac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_2} = 10^6\cdot$$

Από την τελευταία σχέση με λογαρίθμηση προκύπτει: $pH_2 - pH_1 = 6$.
17.26. Δ1. α) pH = 3, β) $α = 10^{-3}$, γ) $[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-3}$ M, $[OH^-] = 10^{-11}$ M, δ) $V(H_2O)$ = 14,85 L.
Δ2. x = 2, β) 50 mL, γ) pH = 8,5.
17.27. Δ1. α) pH = 1, β) $K_a = 10^{-5}$. Δ2. pH = 3,5. Δ3. V_1/V_2 = 1/2. Δ4. Σταθερό (με την αραίωση ενός ρυθμιστικού διαλύματος το pH παραμένει το ίδιο, καθώς ο λόγος $c_β/c_o$ δεν μεταβάλλεται).
17.28. Δ1. α) α = 3/11, β) K_c = 0,125, γ) εξώθερμη (με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά).
Δ2. $K_b = 10^{-5}$.
Δ3. 0,01 mol HCl.
Δ4. α) $[Δ^-]$ / [HΔ] = 10, β) κόκκινο (περιοχή αλλαγής χρώματος 7 - 9).

17.29. α) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
O B B O
β) i. 3, ii. 9,9 L, iii. 100 mL.
γ) i. 11,5, ii. 10.
δ) i. 25 mL, ii. 7.
ε) i. 25 mL, ii. 5, iii. κατάλληλος.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (5): pH

Θέμα Α

Α1. Γ. **Α2.** Γ. **Α3.** Β. **Α4.** Α.

Α5. Α: Σ, Β: Λ, Γ: Λ, Δ: Σ, Ε: Λ.

Α6. Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier.

Έστω ότι σε διάλυμα CH_3COOH προστίθεται ποσότητα $CH_3COONa(s)$ χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και υπό σταθερή θερμοκρασία.

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη CH_3COO^- και σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH μετατοπίζεται προς την πλευρά των μορίων, που δεν έχουν ιοντιστεί. Η μετατόπιση αυτή θα επιφέρει: α) μείωση του βαθμού ιοντισμού του οξέος, μείωση της $[H_3O^+]$ και άρα αύξηση του pH (αύξηση της $[OH^-]$) καθώς και αύξηση της $[CH_3COO^-]$. Η τιμή της σταθεράς K_a δε θα μεταβληθεί.

Θέμα Β

Β1. α) Σ (μεγαλύτερο pH, μεγαλύτερη $[OH^-]$, μεγαλύτερη K_b.
β) Το διάλυμα εξουδετέρωσης της βάσης Β, γιατί το συζυγές οξύ BH^+ έχει μικρότερη τιμή K_a σε σχέση με το $ΓH^+$.

Β2. α) $CH_3CH(OH)COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH(OH)COO^- + H_3O^+$

β) Το −OH εμφανίζει −I επαγωγικό φαινόμενο και επομένως έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια των ομοιοπολικών δεσμών. Ως αποτέλεσμα ο δεσμός O−H του καρβοξυλίου γίνεται ασθενέστερος και το οξύ ισχυρότερο. Μεταξύ του γαλακτικού οξέος και του 3-υδροξυπροπανικού οξέος, στην 1η περίπτωση το −OH είναι πιο κοντά στο καρβοξύλιο και η δράση του είναι πιο έντονη με αποτέλεσμα το γαλακτικό οξύ να είναι ισχυρότερο. Καθώς μέτρο της ισχύος των οξέων αποτελεί η σταθερά ιοντισμού (K_a) θα ισχύει, τελικά:

K_a(γαλακτικού) > K_a(3-υδροξυπροπανικού) > K_a(προπανικού).

Β3. α) 25 mL. β) Ασθενές, λόγω υδρόλυσης του ιόντος A^-. γ) Βλέπουμε ποιο είναι το pH όταν έχουν προστεθεί 12,5 mL πρότυπου διαλύματος. Στο σημείο αυτό έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα και ισχύει: $c_β = c_o$, οπότε από την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων προκύπτει: $pH = pK_a$ και επομένως $K_a = 10^{-pH}$.

Θέμα Γ. Γ1. α) Το διάλυμα $Δ_1$ είναι ρυθμιστικό για το οποίο ισχύει: $[OH^-] = K_b\cdot(c_β/c_o) = 2\cdot10^{-5}\cdot(1/0,2) = 10^{-4}$ και επομένως $pH_α = 10$.

β) Με την ανάμιξη 100 mL διαλύματος Δ1 με V (L) διαλύματος Δ2 προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο τα δύο συστατικά έχουν συγκεντρώσεις έστω $c_β$ και c_o. Θα ισχύουν:

$0,1\cdot1 + 0,1\cdot V = c_β\cdot(0,1 + V)$ (1) και

$0,2\cdot0,1 + 2\cdot V = c_o\cdot(0,1 + V)$ (2)

Για το νέο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει θα ισχύει: $[OH^-] = K_b\cdot(c_β/c_o)$, $10^{-5} = 2\cdot10^{-5}\cdot(c_β/c_o)$ και επομένως $c_o = 2\cdot c_β$ (3).

Από τις σχέσεις (1), (2) και (3), προκύπτει: V = 0,1 L ή 100 mL.

γ) Με τη συνεχή προσθήκη (θεωρητικά άπειρη) διαλύματος $Δ_2$ στο διάλυμα $Δ_1$ οι δύο συγκεντρώσεις θα τείνουν στις συγκεντρώσεις του $Δ_2$, οπότε: $[OH^-] = K_b\cdot(c_β/c_o) = 2\cdot10^{-5}\cdot(0,1/2) = 10^{-6}$ και άρα pH = 8.

Γ2. Με την προσθήκη του διαλύματος HCl 0,1 M έχουμε:

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
0,1 $0,1\cdot V$ 0,02

Στην αντίδραση αυτή η NH_3 είναι σε περίσσεια. Αν είχαμε πλήρη αντίδραση θα προέκυπτε αποκλειστικά το άλας NH_4Cl που λόγω υδρόλυσης του NH_4^+ θα έδινε όξινο pH. Επίσης, αν είχαμε περίσσεια HCl θα είχαμε τελικά την περίσσεια του HCl και το παραγόμενο NH_4Cl, οπότε το pH θα ήταν και πάλι όξινο.

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
0,1 $0,1\cdot V$ 0,02
$-0,1\cdot V$ $-0,1\cdot V$ $0,1\cdot V$

Τελικά, θα προκύψει και πάλι ρυθμιστικό διάλυμα με συγκεντρώσεις:

$c_o = (0,02 + 0,1\cdot V)/(0,1 + V)$ (4) και

$c_β = (0,1 - 0,1\cdot V)/(0,1 + V)$ (5).

Για το διάλυμα αυτό θα ισχύει:

$[OH^-] = K_b\cdot(c_β/c_o)$ (6).

Από τις σχέσεις (4), (5) και (6) προκύπτει: V = 0,6 L ή 600 mL.

Γ3. Με την προσθήκη του διαλύματος NaOH 0,1 M έχουμε την αντίδραση:

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$
0,2 $0,1\cdot V$ 0,01

Στην αντίδραση αυτή το NaOH είναι σε περίσσεια. Αν είχαμε πλήρη αντίδραση θα προέκυπτε αποκλειστικά NH_3 που θα έδινε pH < 12 (δεν μπορούμε να υπολογίσουμε ακριβώς το pH αλλά μπορούμε να δούμε ότι είναι μικρότερο από 12). Επομένως:

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$
0,02 $0,1\cdot V$ 0,1
−0,02 −0,02 0,02

Τελικά, θα προκύψει διάλυμα στο οποίο τα δύο συστατικά (NaOH και NH_3) έχουν συγκεντρώσεις, αντίστοιχα:

$c_1 = (0,1\cdot V - 0,02)/(0,1 + V)$ (7) και

$c_2 = 0,12/(0,1 + V)$ (8).

Μετά την Ε.Κ.Ι. και τη θεώρηση των προσεγγίσεων προκύπτει: V = 233,3 mL.

Θέμα Δ. Δ1. Το $Δ_3$ περιέχει HCOONa 0,1 M. Από την διάσταση του άλατος και την υδρόλυση των ιόντων $HCOO^-$, προκύπτει ότι: $K_b(HCOO^-) = 10^{-10}$ και άρα $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$. Το $Δ_4$ περιέχει CH_3COONa 1 M ενώ το $Δ_5$ περιέχει CH_3COONa 0,1 M. Από τη διάσταση του CH_3COONa και την υδρόλυση του CH_3COO^- προκύπτει: $K_b(CH_3COO^-) = 10^{-9}$ και άρα $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Τέλος, από τους ιοντισμούς των δύο ασθενών οξέων στα $Δ_1$ και $Δ_2$, προκύπτουν: pH = 2 και pH = 2,5.

Δ2. Το $Δ_6$ περιέχει το CH_3COONa και το HCOONa σε συγκεντρώσεις c και c΄, αντίστοιχα, που δίνονται από τις σχέσεις: $1\cdot V = c\cdot(V + V')$ (1) και $0,1\cdot V' = c'\cdot(V + V')$ (2). Θεωρούμε τις διαστάσεις των αλάτων και τις υδρολύσεις των CH_3COO^- και $HCOO^-$, οπότε έχουμε επίδραση κοινού ιόντος μέσων των OH^-. Αν x η συγκέντρωση των CH_3COO^- που υδρολύονται και y η αντίστοιχη για τα ιόντα $HCOO^-$, θα ισχύει: $10^{-9} = x\cdot(x + y)/c$ και $10^{-10} = y\cdot(x + y)/c'$, όπου $x + y = 10^{-5}$. Επομένως: $x = 10^{-4}\cdot c_2$ και $y = 10^{-5}\cdot c_3$. Προσθέτοντας κατά μέλη και αντικαθιστώντας στις (1) και (2) προκύπτει τελικά: V΄/V = 1:10.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (6): pH

Θέμα Α

Α1. Δ. **Α2.** Β. **Α3.** Δ. **Α4.** Γ.

Α5. α) Σ, β) Λ, γ) Σ, δ) Σ, ε) Σ.

Θέμα Β

Β1. α) ΗΑ ισχυρότερο. β) το διάλυμα Α έχει μικρότερο pH.

Β2. α) i. με ανάμιξη διαλυμάτων NH_3 και NH_4Cl και ii. με μερική εξουδετέρωση του διαλύματος NH_3 από το διάλυμα HCl, β) Βλ. θεωρία.

Β3. Βλ. θεωρία.

Β4. Τα αλογόνα ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα, κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω: F, Cl, Br, I. Με τη σειρά αυτή αυξάνεται και η ατομική ακτίνα που παίζει τον καθοριστικό ρόλο στην ισχύ του δεσμού Η – Χ. Έτσι, με την αύξηση της ατομικής ακτίνας ο δεσμός Η – Χ γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Ως αποτέλεσμα, το οξύ γίνεται ισχυρότερο και η σταθερά K_a αυξάνεται. Στα οξέα του τύπου ΗΟΧ παίζει σημαντικό ρόλο η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου που ακολουθεί τη σειρά: Cl > Br > I. Έτσι, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το αλογόνο το −Ι επαγωγικό φαινόμενο είναι πιο έντονο και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οξυγόνο μειώνεται, οπότε ο δεσμός Ο – Η γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Ως αποτέλεσμα, το οξύ γίνεται ισχυρότερο και η σταθερά K_a αυξάνεται.

Θέμα Γ. Γ1. 1 M, 10. **Γ2.** 6.

Γ3. $[K^+] = 0,4$ M, $[Cl^-] = 0,2$ M, $[A^-] = 0,2$ M, $[H_3O^+] = 3\cdot10^{-6}$ M, $[OH^-] = 1/3\cdot10^{-8}$ M.

Θέμα Δ. α) Για το αρχικό (ρυθμιστικό) διάλυμα θα ισχύει: $10^{-5} = K_a\cdot(c_1/0,1)$ (1). Κατά την ογκομέτρηση συμβαίνει η αντίδραση εξουδετέρωσης:

$$\begin{array}{ccccccc} HA & + & NaOH & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ 0,05\cdot c_1 & & 5\cdot10^{-3} & & 0,005 & & \\ -0,05\cdot c_1 & & -0,05\cdot c_1 & & 0,05\cdot c_1 & & \\ - & & - & & 0,05\cdot(c_1+0,1) & & \end{array}$$

Ισχύει: $0,05\cdot c_1 = 5\cdot10^{-3}$, $c_1 = 0,1$ M. Από την (1): $K_a = 10^{-5}$.

β) Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το NaA 0,1 M.

$$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$$

$$\begin{array}{ccccccc} A^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & HA & + & OH^- \\ 0,1-x & & & & x & & x \end{array}$$

$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$. Επίσης: $10^{-9} = x^2/0,1$, pH = 9.

γ) Το pH = 6 αντιστοιχεί πριν το τελικό σημείο της ογκομέτρησης και επομένως θα υπάρχει περίσσεια ΗΑ:

$$\begin{array}{ccccccc} HA & + & NaOH & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ 0,005 & & 0,1\cdot V & & 0,005 & & \\ -0,1\cdot V & & -0,1\cdot V & & +0,1\cdot V & & \end{array}$$

Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε, ΗΑ σε συγκέντρωση $c_3 = (0,005 - 0,1\cdot V)/(0,05 + V)$ και NaA σε συγκέντρωση $(0,005 + 0,1\cdot V)/(0,05 + V)$. Θα ισχύει: $10^{-6} = 10^{-5}\cdot(c_3/c_4)$. Με αντικατάσταση των c_3 και c_4, προκύπτει: V = 40,9 mL.

δ) Το pH = 12 αντιστοιχεί μετά το τελικό σημείο της ογκομέτρησης και επομένως θα υπάρχει περίσσεια NaOH:

$$\begin{array}{ccccccc} HA & + & NaOH & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ 0,005 & & 0,1\cdot V' & & 0,005 & & \\ -0,005 & & -0,005 & & +0,005 & & \end{array}$$

Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε NaOH με $c_5 = (0,1\cdot V' - 0,005)/(0,05 + V')$ και NaA με $c_6 = 0,1/(0,05 + V')$.

$$\begin{array}{ccccc} NaA & \rightarrow & Na^+ & + & A^- \\ 0,1 & & 0,1 & & 0,1 \\ NaOH & \rightarrow & Na^+ & + & OH^- \\ c_5 & & c_5 & & c_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccccc} A^- & + & H_2O & \rightleftharpoons & HA & + & OH^- \\ 0,1-y & & & & y & & y + c_5 \end{array}$$

$[OH^-] = c_5 + y \approx c_5 = 0,01$ (από pH = 12) και επομένως: $(0,1\cdot V' - 0,005)/(0,05 + V') = 0,01$, V = 61,1 mL.

Δ2. Έστω c η συγκέντρωση του του οξέος. Ισχύει: c = n/0,5 (1), όπου n = 10,05/M_r (2).

$HClO_x + xKOH \rightarrow KClO_x + xH_2O$

Η ποσότητα της βάσης είναι: $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol KOH, οπότε από τη στοιχειομετρία $5\cdot10^{-3}$ mol $HClO_x$. Έτσι, η συγκέντρωση του διαλύματος του οξέος θα είναι: $c = 5\cdot10^{-3}/25\cdot10^{-3} = 0,2$ M. Από τις σχέσεις (1) και (2): $M_r = 100,5$ και άρα: $1 + 35,5 + x\cdot16$, x = 4 ($HClO_x$). Το $HClO_x$ είναι ισχυρό οξύ και επομένως το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι ίσο με 7.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (7): ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α

Α1. Γ. **Α2.** Γ. **Α3.** Γ. **Α4.** Γ. **Α5.** Δ.

Θέμα Β

Β1. Βλ. θεωρία.

Β2. α) Επιλογή Α. β) Η αμινομάδα παρουσιάζει −Ι επαγωγικό φαινόμενο και το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την έλξη των ηλεκτρονίων προς το μέρος της μέσω των ομοιοπολικών δεσμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο του Ο, τη μείωση της ισχύος του δεσμού Ο−Η του καρβοξυλίου και τελικά την ευχερέστερη απόσπαση του H^+. Έτσι η γλυκίνη είναι ισχυρότερο οξύ από το αιθανικό οξύ, δηλαδή έχει μεγαλύτερη σταθερά K_a, οπότε η σταθερά $pK_a = -\log K_a$ γίνεται μικρότερη.

Β3. α) Επιλογή Β. β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, οπότε $H_{αντ} < H_{προ}$ και ΔΗ > 0.

Β4. $K_c = 2\cdot10^{-9}$.

Β5. α) Το διάγραμμα 1. β) Στην αρχή η $[SO_3]$ είναι ίση με το 0 και επομένως Qc = 0. Καθώς η αντίδραση εξελίσσεται προς τα δεξιά η $[SO_3]$ αυξάνεται ενώ η $[SO_2]$ και η $[O_2]$ μειώνονται με αποτέλεσμα το πηλίκο αντίδρασης να αυξάνεται τείνοντας στην τιμή της σταθεράς K_c καθώς το σύστημα οδεύει προς τη χημική ισορροπία.

Θέμα Γ. Γ1. α) α = 2/3, $K_c = 100$. β) i. Η ποσότητα του Γ(s) αυξάνεται. ii. Η σταθερά K_c αυξάνεται. γ) Καμία μεταβολή (δεν υπάρχει αέριο στη χημική ισορροπία).

Γ2. α) Αλκαλιμετρία, Α: προχοΐδα, Β: κωνική φιάλη.

$CH_3CH(OH)COOH + NaOH \rightarrow CH_3CH(OH)COONa + H_2O$

β) Βλέπε θεωρία, 12 mL.

γ) Όταν έχουν προστεθεί 6 mL NaOH: pH = pK_a = 4.

δ) 2,7 g/L. Ακατάλληλο διότι $c = 3\cdot10^{-2}$ M > $2,4\cdot10^{-2}$ M.

ε) Ναφθολοφθαλεΐνη διότι το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι: 7 < pH < 8. Στην έναρξη της ογκομέτρησης το χρώμα του δείκτη είναι ροζ και στο τελικό σημείο πράσινο.

Θέμα Δ. Δ1. α) pH = 14, pH = 2,5, β) pH = 9, γ) pH = 1.

Δ2. $$\begin{array}{ccccccc} HA & + & H_2O & \rightleftharpoons & A^- & + & H_3O^+ \\ c-x & & & & x & & x \end{array}$$

$[HA] = c - x$, $[A^-] = x$.

$c - x = 4x$, $c = 5x = 0,1$, $x = 0,02$. $\alpha = x/c = x/5x = 0,2$ (δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις !).

$K_a = x^2/(c - x) = 4\cdot10^{-4}/0,08 = 5\cdot10^{-3}$.

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων*

	IA 1	IIA 2	Στοιχεία Μετάπτωσης IIIB 3	IVB 4	VB 5	VIB 6	VIIB 7	VIIIB 8	VIIIB 9	VIIIB 10	IB 11	IIB 12	IIIA 13	IVA 14	VA 15	VIA 16	VIIA 17	VIIIA 18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57-71	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89-103	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Λανθανίδες	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Ακτινίδες	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

**Σύμφωνα με τον περιοδικό πίνακα της IUPAC 2019*

Σχετικές ατομικές μάζες A_r στοιχείων

Όνομα	Σύμβολο	A_r
Άζωτο	N	14
Άνθρακας	C	12
Αργίλιο	Al	27
Άργυρος	Ag	108
Ασβέστιο	Ca	40
Βάριο	Ba	137
Βρώμιο	Br	80
Θείο	S	32
Ιώδιο	I	127
Κάλιο	K	39
Κασσίτερος	Sn	119
Μαγγάνιο	Mn	55
Μαγνήσιο	Mg	24
Μόλυβδος	Pb	207
Νάτριο	Na	23
Νικέλιο	Ni	59
Οξυγόνο	O	16
Πυρίτιο	Si	28
Σίδηρος	Fe	56
Υδράργυρος	Hg	201
Υδρογόνο	H	1
Φθόριο	F	19
Φωσφόρος	P	31
Χαλκός	Cu	63.5
Χλώριο	Cl	35.5
Χρώμιο	Cr	52
Ψευδάργυρος	Zn	65

http://chemistrytopics.xyz/