

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

ΤΑΞΗ: Γ΄ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ: ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Τετάρτη 4 Ιανουαρίου 2017
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A1. γ
A2. δ
A3. α
A4. δ
- A5. α. οξείδωση, αναχθούν
β. διπλάσια, ίση
γ. εκλύεται, μικρότερη
δ. αυξάνεται, μειώνεται
- A6. α. Σ
β. Λ
γ. Λ
δ. Λ
ε. Λ

ΘΕΜΑ Β

- B1. α. (I) Ο Ag είναι η αναγωγική ουσία διότι αυξάνει τον Α.Ο. του από 0 σε +1, ενώ το HNO₃ είναι η οξειδωτική ουσία αφού το N ελαττώνει τον Α.Ο. από +5 σε +2.
- (II) Ο C είναι η αναγωγική ουσία διότι αυξάνει τον Α.Ο. του από 0 σε +4, ενώ το H₂SO₄ είναι η οξειδωτική ουσία αφού το S ελαττώνει τον Α.Ο. από +6 σε +4.
- β. (I) $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_{3(\text{αραιό})} \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$
- (II) $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{πυκνό})} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)

- γ. Αποδίδουμε τα τρία κοινά ζεύγη (e) του δεσμού (C≡N) στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του δεσμού, στο N. Τότε το N αποκτά φαινομενικό (υποθετικό) φορτίο: 3- και ο C: 3+.
 Ο δεσμός (C-C) είναι μη πολωμένος. Επομένως A.O.C = +3 και A.O. N = -3.

B2. α. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της πίεσης (με μείωση του όγκου του δοχείου) θα μετατοπίσει τη θέση της χημικής ισορροπίας προς τα λιγότερα mol αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά. Έτσι θα έχουμε τα παρακάτω συμπεράσματα:

- i. μάζα PCl_3 μειώνεται,
 μάζα Cl_2 μειώνεται,
 μάζα PCl_5 αυξάνεται
- ii. η απόδοση α μειώνεται, αφού θα υπάρχουν λιγότερα mol προϊόντος και γνωρίζουμε ότι ισχύει:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό προϊόντος}}{\text{θεωρητικό ποσό προϊόντος}}$$

- iii. Η X.I. οδηγείται προς αριστερά οπότε $n[\text{PCl}_5] = \frac{n}{V}$ αυξάνει.

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} = \frac{[\text{PCl}_3]'}{[\text{PCl}_5]'} \cdot \frac{[\text{Cl}_2]'}{[\text{PCl}_5]'}. \quad \text{Αφού } [\text{PCl}_5]' > [\text{PCl}_5] \text{ πρέπει}$$

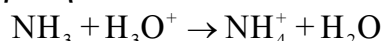
$$[\text{PCl}_3]' > [\text{PCl}_3] \text{ και } [\text{Cl}_2]' > [\text{Cl}_2]$$

Δηλαδή αυξάνονται οι συγκεντρώσεις όλων των σωμάτων της αντίδρασης.

- iv. Τα $n_{\text{ολικά}}$ αερίων ισορροπίας μειώνονται από στοιχειομετρία.
- v. Η πυκνότητα αυξάνεται από τον τύπο $\rho = \frac{m}{V}$, αφού η μάζα m παραμένει σταθερή και ο όγκος V μειώνεται.

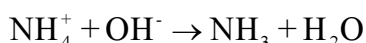
β. προσθήκη HCl:

Τα H_3O^+ που προκύπτουν από τον πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν πρακτικά πλήρως με τη βάση



προσθήκη NaOH:

Τα OH^- που προκύπτουν από την πλήρη διάσταση του NaOH αντιδρούν πρακτικά πλήρως με το NH_4^+ :



Βλέπε και σχολικό βιβλίο σελ. 162

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

B3. Στο Y₁:

$$\text{ισχύει } K_a = \alpha_1^2 \cdot C \Rightarrow \alpha_1^2 = K_a / C (1)$$

Στο Y₂ :

$V = 0,1 + 0,3 = 0,4 \text{ L}$ και n_{HF} : σταθερά, επομένως $C_{\text{νέα}} = C/4$.

Ισχύει $K_a = \alpha_2^2 \cdot C/4 \Rightarrow \alpha_2^2 = 4 K_a / C$ (2) με K_a : σταθερή με δ.κ.μ (1) και (2) προκύπτει $\alpha_2 = 2 \cdot \alpha_1$.

Στο Y₃:

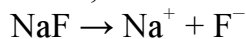
$V = 0,4\text{L}$ και n_{HF} : σταθερά, επομένως $C_{\text{νέα}} = C/4$.

Αφού η θερμοκρασία αυξήθηκε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση και η αμφίδρομη $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}_3\text{O}^+$, $\Delta H > 0$ μετατοπίστηκε προς τα δεξιά, άρα η K_a αυξήθηκε.

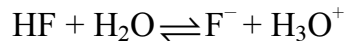
Ισχύει : $K_{a(3)} = \alpha_3^2 \cdot C/4 \Rightarrow \alpha_3^2 = 4 K_{a(3)} / C$ (3) με $K_{a(3)} > K_a$ με δ.κ.μ (2) και (3) προκύπτει $\alpha_3 > \alpha_2 = 2 \cdot \alpha_1 > \alpha_1$.

Στο Y₄ :

$V = 0,1 \text{ L HF CM}$: σταθερή και NaF



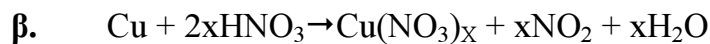
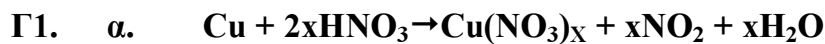
Στο διάλυμα η $C(\text{F}^-)$ αυξήθηκε, επομένως ο ιοντισμός



σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier μετατοπίζεται προς τα αριστερά, δηλαδή περιορίζεται άρα $\alpha_4 = C_{\text{ιοντ}} / C_{\text{αρχ}}$: μειώθηκε $\alpha_4 < \alpha_1$

Τελικά : $\alpha_4 < \alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$

ΘΕΜΑ Γ



$$n = \frac{127}{63,5} = 2 \text{ mol Cu} \quad n = \frac{89,6}{22,4} = 4 \text{ mol NO}_2$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mol Cu εκλύει } \quad x \text{ mol NO}_2 \\ 2 \text{ mol Cu εκλύουν } \quad 4 \text{ mol NO}_2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{(από στοιχειομετρία)} \\ \text{(από δεδομένα)} \end{array}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{x}{4} \Rightarrow x = 2, \text{ άρα ο αριθμός οξείδωσης του Cu είναι } +2$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

Γ2. Έστω ότι αρχικά διαθέτουμε ω mol H_2 και ω mol I_2 . Αυτά αντιδρούν ως εξής:

mol	$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$		
Αρχικά	ω	ω	–
Μεταβολές:	–x	–x	+2x
25s ισορ.	$\omega-x$	$\omega-x$	2x

ισχύει $x < \omega$

$$HI: C = \frac{n}{V} \Rightarrow 1 = \frac{2x}{2} \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{\omega-x}{2}\right)^2} \Rightarrow \pm 2 = \frac{2x}{\omega-x} \Rightarrow \frac{2}{\omega-1} = \pm 2 \Rightarrow \begin{cases} \omega_1 = 0, \text{ απορρίπτεται} \\ \omega_2 = 2 \text{ mol, δεκτή} \end{cases}$$

α. Η ποιοτική και η ποσοτική σύσταση των σωμάτων στην κατάσταση ισορροπίας θα είναι:

$$\begin{aligned} H_2: & 1 \text{ mol} \\ I_2: & 1 \text{ mol} \\ HI: & 2 \text{ mol} \end{aligned}$$

β. Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$U_{\text{αντ}} = \frac{\Delta[HI]}{2\Delta t} = \frac{\frac{\Delta n}{V}}{2 \cdot 25} = \frac{\frac{2x}{2}}{2 \cdot 25} \Rightarrow U_{\text{αντ}} = 0,02 \text{ mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$$

$$\gamma. \text{ απόδοση} = \frac{\text{πρακτικό ποσό HI}}{\text{θεωρητικό ποσό HI}} \Rightarrow \alpha_1 = \frac{2x \text{ mol HI}}{2\omega \text{ mol HI}} = 0,5$$

άρα απόδοση $\alpha_1 = 0,5$ ή 50%.

δ. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η αμφίδρομη αντίδραση, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier μετατοπίζεται προς $\Delta H > 0$.

Επίσης, η αύξηση του όγκου, παρότι μειώνει την $P_{\text{ολ}}$ δεν προκαλεί μετατόπιση της αμφίδρομης, αφού $\Delta n(g) = 0$.

Στην νέα ισορροπία: $C_{HI} = 0,6 \text{ M}$ άρα $n = 0,6 \cdot 6 = 3,6 \text{ mol HI}$

Παρατηρούμε ότι αυξήθηκαν τα mol HI από 2 \rightarrow 3,6 mol.

Επομένως, η αμφίδρομη μετατοπίστηκε προς τα δεξιά.

Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη $\Delta H > 0$.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)

Άρα : $2 \text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}), \Delta \text{H} < 0$ (εξώθερμη)

mol	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$		
25s	1	1	2
Μεταβολές:	-y	-y	+2y
t ₂ ισορ.	1-y	1-y	2+2y

ισχύει y < 1

HI: $C = 0,6 \text{ M} \Rightarrow n = 0,6 \cdot 6 = 3,6 \text{ mol} \Rightarrow 2 + 2y = 3,6 \Rightarrow y = 0,8 \text{ mol}$

ε. Το H_2 και το I_2 βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία.

Συνολική απόδοση = $\frac{\text{πρακτικό ποσό HI (από την αρχή μέχρι τη νέα ισορ. } t_2)}{\text{θεωρητικό ποσό HI (από την αρχή μέχρι τη νέα ισορ. } t_2)}$

$$\alpha_{\text{ολ.}} = \frac{(2 + 2y) \text{ mol HI}}{2\omega \text{ mol HI}} \Rightarrow \alpha_{\text{ολ.}} = \frac{1 + y}{\omega} = \frac{1 + 0,8}{2} \Rightarrow \alpha_{\text{ολ.}} = 0,9 \text{ ή } 90\%$$

ή

H_2 : αντέδρασαν $x = 1 \text{ mol}$ έως 25 s και $y = 0,8 \text{ mol}$ στη συνέχεια.

$\alpha_{\text{ολ.}} = \frac{\text{ποσότητα } \text{H}_2 \text{ που αντέδρασε (από την αρχή μέχρι τη νέα ισορ. } t_2)}{\text{ποσότητα } \text{H}_2 \text{ αρχικά}}$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{ολ.}} = \frac{(x + y) \text{ mol H}_2}{\omega \text{ mol H}_2} = \frac{1 + 0,8}{2} = \frac{1,8}{2} \Rightarrow \alpha_{\text{ολ.}} = 0,9 \text{ ή } 90\%$$

Παρατηρούμε ότι $\alpha_{\text{ολ.}} = 0,9 > \alpha_1 = 0,5$ και αυτό διότι η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίστηκε δεξιά οπότε αυξήθηκε η ποσότητα του προϊόντος που παράχθηκε ή αντέδρασε επιπλέον ποσότητα H_2 .

Γ3. α. Το διάλυμα της Γ που έχει την ίδια συγκέντρωση με την Β έχει μεγαλύτερο pH, δηλαδή είναι πιο βασικό, άρα και η Γ ισχυρότερη βάση από τη Β, επίσης θα δείξουμε ότι $K_b(\text{B}) < K_b(\text{Γ})$ στην ίδια θερμοκρασία.

Διάλυμα Β:

(M)	$\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^+ + \text{OH}^-$
Ισορροπία	C - x x x

Ισχύει : $K_b(\text{B}) = \frac{x^2}{C} \text{ (1)}$.

Διάλυμα Γ:

(M)	$\text{Γ} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HΓ}^+ + \text{OH}^-$
Ισορροπία	C - ω ω ω

Ισχύει : $K_b(\text{Γ}) = \frac{\omega^2}{C} \text{ (2)}$.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)

$$\begin{aligned} \text{Δίνεται ότι: } \text{pH(B)} < \text{pH(Γ)} &\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{B}} > [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{Γ}} \\ &\Rightarrow [\text{OH}^-]_{\text{B}} < [\text{OH}^-]_{\text{Γ}} \\ &\Rightarrow x < \omega \text{ (3)}. \end{aligned}$$

 Από (1), (2), (3) προκύπτει ότι $K_b(\text{B}) < K_b(\text{Γ})$.

- β.** Τα δύο διαλύματα θα περιέχουν ίσες ποσότητες mol από τις δύο βάσεις, άρα θα **απαιτούν ίσες ποσότητες οξέος** για να εξουδετερωθούν, όπως προκύπτει από την **στοιχειομετρία** των δυο εξουδετερώσεων.

ΘΕΜΑ Δ
Δ1. Διάλυμα Y₁:

V
NH₄Cl
0,1 M

Στο διάλυμα Y₁ έχουμε το άλας NH₄Cl του οποίου τα ιόντα Cl⁻ κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H₂O, χωρίς να αντιδρούν μαζί του, ενώ τα ιόντα NH₄⁺ (συζυγές οξύ της NH₃) αντιδρούν με το H₂O:

(M)	NH ₄ Cl → NH ₄ ⁺ + Cl ⁻		
τελικά	-	0,1	0,1

(M)	NH ₄ ⁺ + H ₂ O ⇌ NH ₃ + H ₃ O ⁺		
αρχικά	0,1	-	-
Μεταβολές	-x	+x	+x
Ισορροπία	0,1-x	x	x

ισχύει $x < 0,1$ και $0,1 - x \approx 0,1$

$$K_a(\text{NH}_4^+) \cdot K_b(\text{NH}_3) = K_w \Rightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Άρα $\text{pH} = -\log 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 5$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

Διάλυμα Y₃:

HCl 0,1 M
HA 0,1 M

(M)	HCl + H ₂ O → H ₃ O ⁺ + Cl ⁻		
Τελικά	–	0,1	0,1

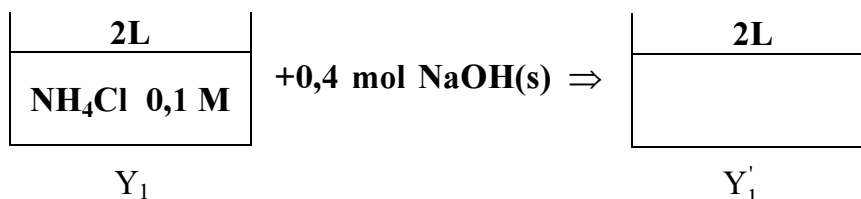
(M)	HA + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + A ⁻		
ισορροπία	0,1–ω	0,1+ω	ω

Ισχύει ω < 0,1 και 0,1 ± ω ≈ 0,1

$$K_a(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(0,1+\omega) \cdot \omega}{0,1-\omega} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{0,1\omega}{0,1} \Rightarrow \omega = 10^{-5} \text{ M}$$

Και ο βαθμός ιοντισμού του HA είναι $\alpha = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\omega}{0,1} \Rightarrow \alpha = 10^{-4}$

Δ2.



Υπολογίζουμε τα αρχικά mol των ουσιών και έχουμε:

NH₄Cl : n₁ = C · V = 0,1 · 2 = 0,2 mol

NaOH : n₂ = 0,4 mol

Λαμβάνει χώρα η παρακάτω αντίδραση:

mol	NH ₄ Cl + NaOH → NH ₃ + NaCl + H ₂ O			
αρχικά	0,2	0,4	–	–
Μεταβολές	–0,2	–0,2	+0,2	+0,2
τελικά	–	0,2	0,2	0,2

Στο νέο διάλυμα Y₁' θα ισχύουν:

$$[\text{NaOH}] = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ M}, \quad [\text{NH}_3] = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ M}, \quad [\text{NaCl}] = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ M}$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

Κάνουμε τις διαστάσεις των NaOH, NaCl και τον ιοντισμό της NH₃ και θα έχουμε:

(M)	NaCl → Na ⁺ + Cl ⁻
Τελικά	– 0,1 0,1

(M)	NaOH → Na ⁺ + OH ⁻
Τελικά	– 0,1 0,1

(M)	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻
Ισορροπία	0,1-λ λ 0,1+λ

Ισχύει λ < 0,1 και 0,1 ± λ ≈ 0,1

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\lambda \cdot (0,1 + \lambda)}{0,1 - \lambda}$$

$$\Rightarrow 10^{-5} = \frac{\lambda \cdot 0,1}{0,1} \Rightarrow \lambda = 10^{-5} \text{ M}$$

α. Ισχύει: [OH⁻] = 0,1 + λ ≈ 10⁻¹ M

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot 10^{-1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-13} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 13, \text{ δηλαδή το pH καθορίζεται μόνο από την ισχυρή βάση NaOH.}$$

β. Υπολογίσαμε ότι [NH₄⁺] = λ = 10⁻⁵ M.

γ. Ο αυτοϊοντισμός του H₂O περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση και έστω z η [OH⁻] που προέρχεται από τον αυτοϊοντισμό του H₂O.

(M)	H ₂ O + H ₂ O ⇌ H ₃ O ⁺ + OH ⁻
Ισορροπία	z z+0,1+λ ≈ 0,1

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow 10^{-14} = z \cdot (0,1 + \lambda + z) \Rightarrow 10^{-14} = z \cdot 0,1$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = z = 10^{-13} \text{ M}$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

Δ3.

1L
HCl 0,1 M HA 0,1 M



1L
pH;

Y₃

Y₄

Η προστιθέμενη ισχυρή βάση KOH θα εξουδετερώσει αρχικά το υπάρχον ισχυρό οξύ HCl και θα έχουμε:

mol	HCl + KOH → KCl + H ₂ O		
Αρχικά	0,1	0,2	–
Μεταβολές	–0,1	–0,1	+0,1
Τελικά	–	0,1	0,1

Η περίσσεια του KOH (0,1 mol) θα εξουδετερώσει και το ασθενές οξύ HA και θα έχουμε:

mol	HA + KOH → KA + H ₂ O		
Αρχικά	0,1	0,1	–
Μεταβολές	–0,1	–0,1	+0,1
Τελικά	–	–	0,1

Διάλυμα Y₄:

Περιέχει τα άλατα KCl (0,1 mol) και KA (0,1 mol) με συγκεντρώσεις:

$$[KCl] = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ M}, \quad [KA] = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ M}$$

Μετά τις διαστάσεις των αλάτων KCl, KA προκύπτουν τα ιόντα K⁺, Cl[–] και A[–]. Τα ιόντα K⁺ και Cl[–] δεν αντιδρούν με το H₂O (προέρχονται από τα ισχυρά KOH και HCl αντίστοιχα), σε αντίθεση με τα ιόντα A[–] που αντιδρούν με το H₂O (προέρχονται από το ασθενές οξύ HA), έτσι θα έχουμε:

M	KCl → K ⁺ + Cl [–]		
Τελικά	–	0,1	0,1

M	KA → K ⁺ + A [–]		
Τελικά	–	0,1	0,1

M	A [–] + H ₂ O ⇌ HA + OH [–]		
Ισορροπία	0,1–μ	μ	μ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)

Ισχύουν $\mu < 0,1$ και $0,1 - \mu \approx 0,1$

Είναι $K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = K_w \Rightarrow K_b(\text{A}^-) = 10^{-9}$

$$K_b(\text{A}^-) = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{\mu^2}{0,1} \Rightarrow \mu = 10^{-5} \text{ M}$$

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

Είναι $K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9$

Δ4.

500 mL
CH₃NH₂ C; Ca(OH)₂ 0,1 M

 Y_2

+ 4,48L(S.T.P.) NH₃ ⇒
+ n mol HBr

500mL

 Y_5

Στο τελικό διάλυμα $Y_5(0,5\text{L})$ θα υπάρχουν, τη στιγμή της προσθήκης, οι παρακάτω ουσίες με συγκεντρώσεις:

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = C \text{ (βάση)}$$

$$[\text{NH}_3] = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ M (βάση)}$$

$$[\text{Ca(OH)}_2] = 0,1 \text{ M (βάση)}$$

$$[\text{HBr}] = \frac{n}{0,5} = C_1 \text{ (οξύ)}$$

Λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω εξουδετερώσεις, όπως αυτές αναφέρονται στην εκφώνηση, οπότε θα έχουμε:

I.

(M)	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}_2\text{O}$			
Αρχικά	0,1	C_1	–	–
Μεταβολές	–0,1	–0,2	+0,1	+0,2
Τελικά	–	$C_1 - 0,2$	0,1	0,2

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

Η ποσότητα του HBr που περίσσεψε από την (I), δηλαδή (C₁-0,2), θα εξουδετερώσει το 50% της NH₃, δηλαδή $\frac{50}{100} \cdot 0,4 = 0,2$ M και θα έχουμε:

II.

(M)	NH ₃ + HBr → NH ₄ ⁺ + Br ⁻			
Αρχικά	0,4	C ₁ -0,2	-	-
Μεταβολές	-0,2	-0,2	+0,2	+0,2
Τελικά	0,2	C ₁ -0,4	0,2	0,2

Η ποσότητα HBr που περίσσεψε από τη (II), δηλαδή C₁-0,4 = Φ (I), αντιδρά εξ' ολοκλήρου για να εξουδετερώσει ένα μέρος της αμίνης CH₃NH₂

III.

(M)	CH ₃ NH ₂ + HBr → CH ₃ NH ₃ ⁺ + Br ⁻			
Αρχικά	C	Φ	-	-
Μεταβολές	-Φ	-Φ	+Φ	+Φ
Τελικά	C-Φ	-	Φ	Φ

(οι παραπάνω αντιδράσεις I, II, III μπορούσαν να γίνουν και με mol)

α΄ τρόπος:

Επειδή ισχύει K_b(NH₃) = 10⁻⁵ > K_a(NH₄⁺) = 10⁻⁹

Και K_b(CH₃NH₂) = 4 · 10⁻⁵ > K_a(CH₃NH₃⁺) = 25 · 10⁻¹¹

Θα λάβουν χώρα οι παρακάτω ιοντισμοί IV και V.

Έστω ότι ιοντίζονται x M από την NH₃:

IV.

M	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻			
Αρχικά	0,2			
Μεταβολές	-x		+x	+x
Ισορροπία	0,2-x		0,2+x	x+μ

ισχύει x < 0,2

Έστω ότι ιοντίζονται μ M από την CH₃NH₂:

V.

M	CH ₃ NH ₂ + H ₂ O ⇌ CH ₃ NH ₃ ⁺ + OH ⁻		
Αρχικά	C-Φ		
Μεταβολές	-μ		+μ
Ισορροπία	(C-Φ)-μ		Φ+μ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)

Στην τελική ισορροπία στο διάλυμα Y_5 , θα υπάρχουν οι παρακάτω ουσίες με συγκεντρώσεις.

$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = (C - \Phi) - \mu \approx (C - \Phi) \text{ M} \quad [\text{NH}_3] = 0,2 - x = 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = \Phi + \mu \approx \Phi \text{ M} \quad [\text{NH}_4^+] = 0,2 + x \approx 0,2 \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0,1 \text{ M} \text{ (δεν αντιδρά με το } \text{H}_2\text{O} \text{ διότι προέρχεται από την ισχυρή βάση } \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{)}$$

$$[\text{Br}^-] = 0,2 + 0,2 + \Phi = (0,4 + \Phi) \text{ M} \text{ (δεν αντιδρά με το } \text{H}_2\text{O} \text{ διότι προέρχεται από το ισχυρό οξύ } \text{HBr} \text{)}$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = (x + \mu) \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{x + \mu} \text{ M}$$

Από την εκφόνηση δίνεται:

$$[\text{Br}^-] = 1,2 \text{ M} \Rightarrow 0,2 + 0,2 + \Phi = 1,2 \Rightarrow \Phi = 0,8 \text{ M (2)}$$

Για την NH_3 (IV):

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 10^{-5} = \frac{0,2(x + \mu)}{0,2} \Rightarrow [\text{OH}^-] = x + \mu = 10^{-5} \text{ M (3)}$$

Για την CH_3NH_2 (V):

$$K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2) = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-5} = \frac{\Phi \cdot (x + \mu)}{C - \Phi}$$

$$\stackrel{(3)}{\Rightarrow} 4 \cdot 10^{-5} = \frac{\Phi \cdot 10^{-5}}{C - \Phi} \stackrel{(2)}{\Rightarrow} 4 \cdot 10^{-5} = \frac{0,8 \cdot 10^{-5}}{C - 0,8} \Rightarrow C = 1 \text{ M}$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ
E_3.Xλ3Θ(α)
Επομένως θα έχουμε:

α. $K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-]$ από την (3) $\Rightarrow 10^{-14} = [H_3O^+] \cdot 10^{-5}$
 $\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9.$

β. στο διάλυμα Y_2 είναι $[CH_3NH_2] = C = 1 \text{ M}.$

γ. από την (III) συμπεραίνουμε ότι το ποσοστό της αμίνης που εξουδετερώνεται θα είναι:

$$\pi \% \text{ εξουδετέρωσης} = \frac{C_{\text{αντιδρ}}}{C_{\text{αρχ}}} 100\% = \frac{\Phi}{C} = \frac{0,8}{1} = 0,8 = 80\%$$

είναι $\frac{K_b}{[CH_3NH_2]} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,2} < 10^{-2}$ και $\frac{K_b}{[NH_3]} = \frac{10^{-5}}{0,2} < 10^{-2}$

άρα πράγματι ισχύουν οι προσεγγίσεις

β΄ τρόπος:

Μετά τις εξουδετερώσεις I, II, III μέσα στο Y_5 υπάρχουν δύο ρυθμιστικά διαλύματα (P.Δ.) για τα οποία ισχύουν οι προσεγγίσεις και η εξίσωση Henderson- Hasselbalch, ειδικότερα θα έχουμε:

$$\left. \begin{array}{l} [NH_3] = 0,2 \text{ M} \\ [NH_4^+] = 0,2 \text{ M} \end{array} \right\} \text{P.Δ.} \Rightarrow [OH^-] = K_b \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} = 10^{-5} \frac{0,2}{0,2} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ M (4)}$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 9$$

$$\left. \begin{array}{l} [CH_3NH_2] = (C - \Phi) \text{ M} \\ [CH_3NH_3^+] = \Phi \text{ M} \end{array} \right\} \text{P.Δ.} \Rightarrow [OH^-] = K_b \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \stackrel{(4)}{\Rightarrow} 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{C - \Phi}{\Phi}$$

$$\Rightarrow 4(C - \Phi) = \Phi \Rightarrow 4C = 5\Phi \Rightarrow \frac{\Phi}{C} = \frac{4}{5} = 0,8$$

Επομένως θα έχουμε:

α. **pH = 9**

β. από εκφώνηση δίνεται ότι

$$[Br^-] = 1,2 \text{ M} \Rightarrow 0,2 + 0,2 + \Phi = 1,2 \Rightarrow \Phi = 0,8 \text{ M}$$

όμως βρήκαμε ότι $\frac{\Phi}{C} = 0,8$, άρα $\frac{0,8}{C} = 0,8 \Rightarrow C = 1 \text{ M}$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017
Α΄ ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

- γ. από την (III) συμπεραίνουμε ότι το ποσοστό της αμίνης που εξουδετερώνεται θα είναι:

$$\pi \% \text{ εξουδετέρωσης} = \frac{C_{\text{αντιδρ}}}{C_{\text{αρχ}}} 100\% = \frac{\Phi}{C} = \frac{0,8}{1} = 0,8 = 80\%$$

είναι $\frac{K_b}{[\text{CH}_3\text{NH}_2]} = \frac{4 \cdot 10^{-5}}{0,2} < 10^{-2}$ και $\frac{K_b}{[\text{NH}_3]} = \frac{10^{-5}}{0,2} < 10^{-2}$

άρα πράγματι ισχύουν οι προσεγγίσεις.