

ΤΑΞΗ:

Γ' ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ:

ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΜΑΘΗΜΑ:

ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Σάββατο 8 Απριλίου 2017

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- | | | | |
|--------------|----------|----------|----------|
| A1. β | A2. δ | A3. α | A4. δ |
| A5. α. λάθος | β. λάθος | γ. λάθος | δ. σωστό |
| | | | ε. λάθος |

ΘΕΜΑ Β

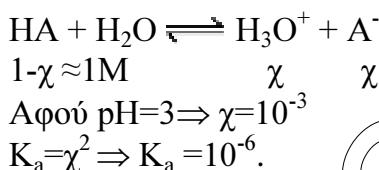
- B1. a. $MnO_2 + 4 HBr \rightarrow MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$
 MnO₂ οξειδωτική ουσία (γιατί το Mn ανάγεται από Α.Ο. +4 σε +2)
 HBr αναγωγική ουσία (γιατί το Br οξειδώνεται από Α.Ο. -1 σε 0)
- b. $3 Cu_2O + 14 HNO_3 \rightarrow 6 Cu(NO_3)_2 + 2 NO + 7 H_2O$
 HNO₃ οξειδωτική ουσία (γιατί το N ανάγεται από Α.Ο. +5 σε +2)
 Cu₂O αναγωγική ουσία (γιατί ο Cu οξειδώνεται από Α.Ο. +1 σε +2)
- B2. a. ${}_{30}A: Z=30, 30p, 30e$ κατανομή ε/σε υποστιβάδες: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
 Ανήκει στον d τομέα αφού το τελευταίο (ε), τοποθετήθηκε σε υποστιβάδα d. Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή το στοιχείο A ανήκει στην ομάδα $10+2=12$, δηλαδή δώδεκατη ομάδα του περιοδικού πίνακα.
 Ανήκει στην 4^η περίοδο γιατί η μέγιστη τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού (n) είναι 4.
- b. Η σειρά κατάταξης ως προς την ενέργεια πρώτου ιοντισμού: $\Gamma > A > B$
- γ. A: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
 B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
 Γ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
- Το A δεν είναι παραμαγνητικό αφού δεν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια καθώς όλες οι υποστιβάδες του είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια.
- B3. a.
- Με αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά που είναι η ενδόθερμη αντίδραση.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

- Με μείωση του όγκου δοχείου, αυξάνεται η πίεση (P) και αφού $\Delta n_{\text{αερίων}} \neq 0$ η θέση χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που μειώγονται τα συνολικά μολαρίων, δηλαδή προς τα αριστερά.
- β. Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο CO_2 και η (2) στο CO λόγω στοιχειομετρίας, καθώς η μεταβολή στη συγκέντρωση στην καμπύλη (2) είναι διπλάσια απότι στην καμπύλη (1), κατά την χρονική περίοδο t_1 έως t_2 . Επομένως την χρονική στιγμή t_1 αυξησαμε την $[\text{CO}]$ προσθέτοντας ποσότητα CO (με V και T σταθερά) οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα αριστερά.

B4. a. Βρίσκουμε την K_a του οξέος HA :



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

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

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

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

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

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

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

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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



συμπεραίνουμε ότι το ένα διάλυμα είναι του HNO_2 (διάλυμα A).

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



Το οξύ αυτό (HCl) παράγει στο διάλυμα πόλυ περισσότερα H_3O^+ από αυτά που παράγει το ασθενές οξύ HA , αφού έχουν την ίδια συγκέντρωση. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος μειώνονται τα NO_2^- , οπότε η συγκέντρωση τους γίνεται πολύ μικρότερη.

ΘΕΜΑ Γ

- Γ1. α. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- β. $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{HCl} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ \text{Cl}^-$
- γ. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + 2\text{AgNO}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
- Γ2. Α: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Β: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Δ: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$
 Ε: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ Ζ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$ Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$

- Γ3. Χρησιμοποιούμε δείγμα από κάθε φιάλη και προσθέτουμε μικρό όγκο διαλύματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Στην φιάλη που δεν θα παρατηρηθεί αποχρωματισμός έχουμε το CH_3COOH . Στις άλλες δύο φιάλες που έγινε αποχρωματισμός, προσθέτουμε περίσσεια του διαλύματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Στη φιάλη που θα παρατηρηθεί έκλυση αερίου (CO_2 που προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο), υπάρχει η ένωση $\text{HCH}=\text{O}$ και στην άλλη φιάλη είναι η ένωση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

- Γ4. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_v\text{H}_{2v+1} + \text{H}_2\text{O}$
- | | | | | |
|------------|------------|------------|-----|--------------------|
| αρχικά: | ω | ω | | |
| μεταβολή: | $-x$ | $-x$ | x | x |
| ισορροπία: | $\omega-x$ | $\omega-x$ | x | $x - (\omega - x)$ |

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

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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

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

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

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

β. Η απόδοση μπορεί να αυξηθεί:

1. Αν προσθέσουμε περίσσεια οξεός ή αλκοόλης.
2. Αν απομακρύνουμε το νερό που παράγεται με την βοήθεια αφυδατικού μέσου.

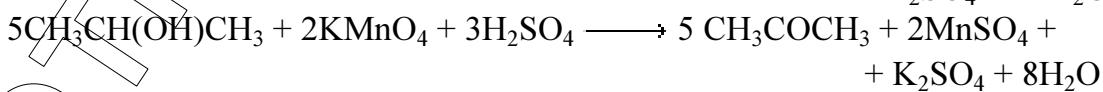
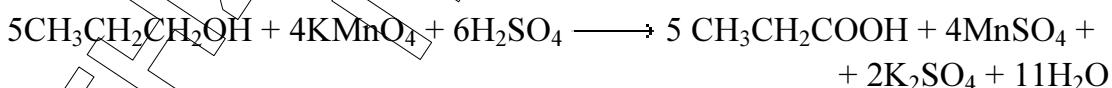
Σε κάθε περίπτωση η θέση της χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier κι η απόδοση αυξάνεται (οι αρχικές ποσότητες ήταν ισομοριακές).

γ. Από το μίγμα ισορροπίας οξειδώνεται μόνο η αλκοόλη (A): C_3H_7OH .

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

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

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



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

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Το HCOONa διίσταται ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		1		1

Το Na⁺ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

Το ανιόν HCOO⁻ αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ασθενές οξύ:

mol/L	HCOO ⁻	+	H ₂ O ⁻	↔	HCOOH ⁺	+	OH ⁻
αρχικά	1						
μεταβολή	-x				x		x
Ισορροπία	1-x				x		x

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

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

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

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5 \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Rightarrow \text{pH} = 14 - 5 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 9}$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων του διάλυματος Y₄, είναι:

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

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

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

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

Δ2. Αντιδρά το HCl με το HCOONa

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

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

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

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

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

Τα ιόντα του NaCl δεν αντιδρούν με το νερό.

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

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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

mol/L	HCOOH	+	H ₂ O	↔	HCOO ⁻	+ H ₃ O ⁺
αρχικά	0,1					
μεταβολή	-ψ				ψ	ψ
Ισορροπία	0,1-ψ				ψ	ψ

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\psi^2}{0,1 - \psi} \approx \frac{\psi^2}{0,1} \Rightarrow \psi = \sqrt{10^{-4} \cdot 0,1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \psi = \sqrt{10^{-5}} = 10^{-2,5}$$

$$\text{Άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2,5} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,5}$$

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

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

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

$$\text{HCOONa: } n_{\text{αρχικά}} = n_{\text{τελικά}} \Rightarrow c_{\text{αρχικού}} V_{\text{αρχικού}} = c_{\text{τελικού}} \cdot V_{\text{τελικού}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \omega \cdot 0,2 = c_{\text{τελικού}} \cdot 1 \Rightarrow c_{\text{τελικού}} = 0,2\omega \text{ mol/L}$$

Γίνεται διάσταση του HCOONa ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		0,2 ω		0,2 ω

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH, ως εξής:

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

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

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

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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

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

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

Έστω ότι προσθέτουμε λ mol Ca(OH)_2 . Έτσι αυξάνεται η $[\text{OH}^-]$ και το pH αυξάνεται: $\text{pH}_{\text{τελ}} = \text{pH}_{\text{αρχ}} + 1 = 3+1=4$

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

Από την αντίδραση περισσεύει το HCOOH για να έχουμε $\text{pH}=4$. Στις άλλες δύο περιπτώσεις όπου αντιδρούν πλήρως ή περισσεύει Ca(OH)_2 , το διάλυμα περιέχει την βάση HCOO^- ή τις βάσεις Ca(OH)_2 και HCOO^- αντίστοιχα οπότε $\text{pH}>7$ που απορρίπτεται, καθώς τα ιόντα Na^+ και Ca^{2+} δεν αντιδρούν με το H_2O . Άρα είναι:

mol	2HCOOH	+	Ca(OH)_2	\rightarrow	$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$	+	$2\text{H}_2\text{O}$
αρχικά	0,4		λ				
μεταβολή	- 2λ		$-\lambda$		λ		
τελικά	$0,4-2\lambda$		0		λ		

Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 1L και $\text{pH} = 4$ και περιέχει τις ουσίες: HCOOH : $(0,4-2\lambda)$ mol και συγκέντρωση $(0,4-2\lambda)$ mol/L $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$: λ mol και συγκέντρωση λ mol/L HCOONa : 0,04 mol και συγκέντρωση 0,04 mol/L

Οι ουσίες $(\text{HCOO})_2\text{Ca}$ και HCOONa διίστανται ως εξής:

mol/L	HCOONa	\rightarrow	HCOO^-	+	Na^+
τελικά	0		0,04		0,04

mol/L	$(\text{HCOO})_2\text{Ca}$	\rightarrow	2HCOO^-	+	Ca^{2+}
τελικά	0		2λ		λ

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH , ως εξής:

mol	HCOOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCOO^-	+	H_3O^+
αρχικά	0,4- 2λ				0,04+ 2λ		
μεταβολή	- φ				φ		φ
Ισορροπία	$0,4-2\lambda-\varphi$				$0,04+2\lambda+\varphi$		φ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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

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

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

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

Δ4. Ογκομέτρηση ΗΑ από NaOH

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

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

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

mol	ΗΑ	+	NaOH	$\xrightarrow{\text{+}}$	NaA	+	H_2O
αρχικά	n_1		$n_1/2$				
μεταβολή	$-n_1/2$		$-n_1/2$		$n_1/2$		
τελικά	$n_1/2$		0		$n_1/2$		

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα $\text{HA}-\text{A}^-$ με $c_{\text{oξ}} = c_{\beta} = \frac{n_1}{2V_r}$

Από τη σχέση Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\text{oξ}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 4$$

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

Ογκομέτρηση HB από NaOH

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

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

Μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν n_{π} mol NaOH που είναι:

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

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

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

Ο όγκος του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι: $V_t = 10 + 20 = 30 \text{ mL} = 0,03 \text{ L}$

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

mol/L	NaB	→	B ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		0,1		0,1

To Na⁺ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

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

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Leftrightarrow \text{pOH} = 14 - 9,5 = 4,5 \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } \mu = 10^{-5}$$

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

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

$$K_a(\text{HA}) > K_a(\text{HB})$$

στην ίδια θερμοκρασία, το ΗΑ είναι ισχυρότερο από το HB.