

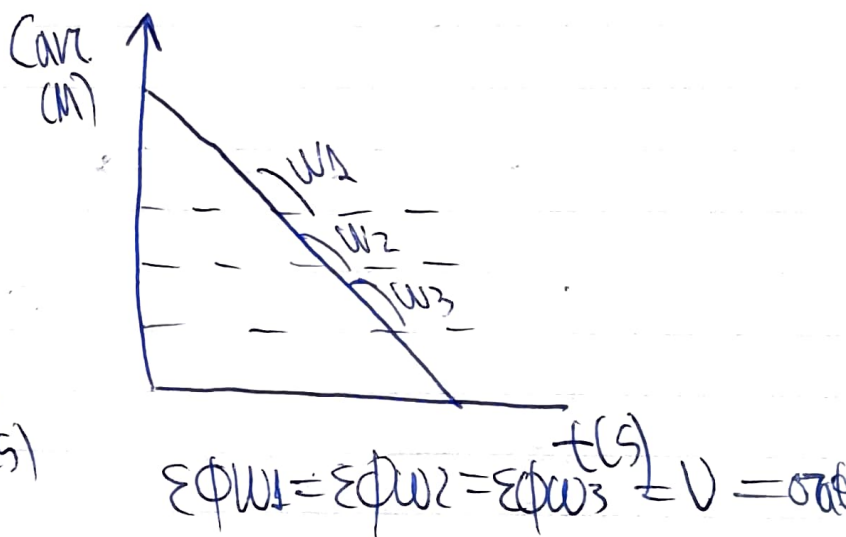
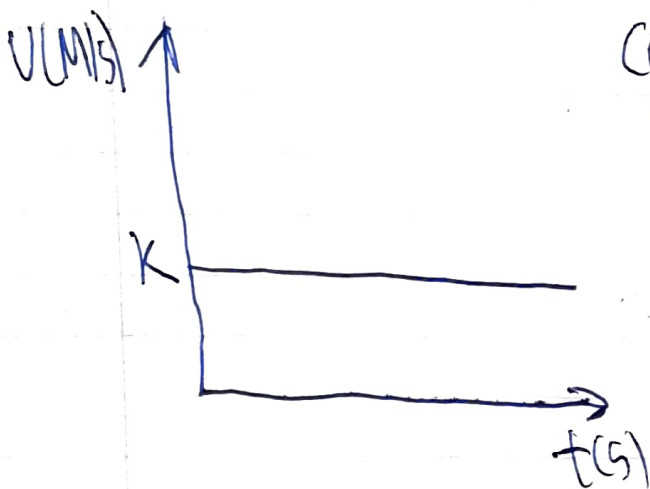
Π-11° (Στ - Μηχανισμός και τάξη αντίδρασης)

Φτιάξτε και εξηγήστε τα ποιοτικά διαγράμματα
 $C-t$, $U-t$ για ένα αντίδραση σε αντίδραση:
 α) μηδενικής τάξης, β) 1ης τάξης

Δύο

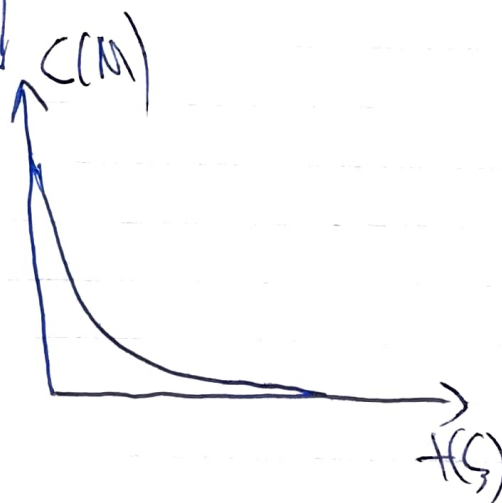
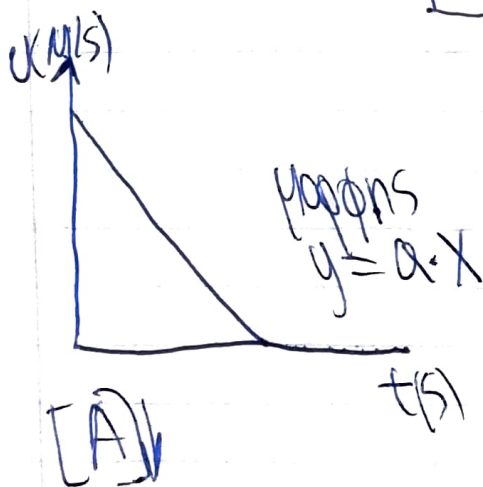
α) 0ης τάξης

$$U = k \cdot [A]^0 \Rightarrow \boxed{U = k}$$



β) 1ης τάξης

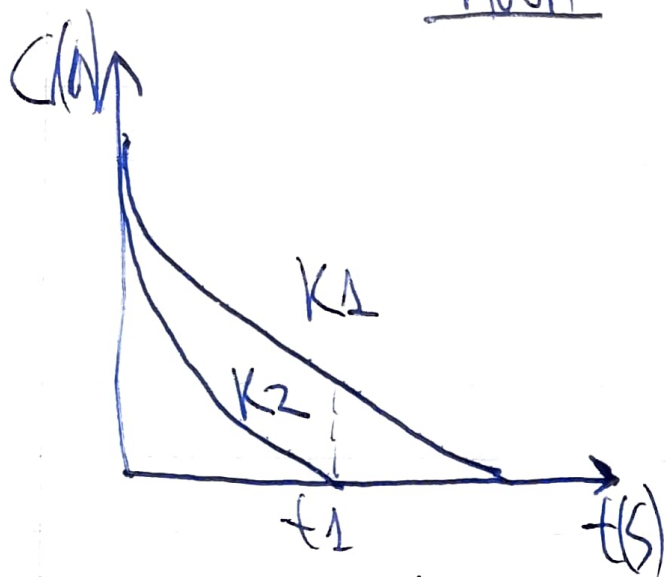
$$U = k \cdot [A]^1 \Rightarrow \boxed{U = k[A]}$$



$\eta = 12^\circ$ (27)

Δίνεται το κοινό διάγραμμα $C-t$, που αφορά
δύο διαφορετικές $K: K_1, K_2$, για την ίδια
αντίδραση. Εξηγήστε τη σχέση K_1, K_2

Λύση



Έστω η κοινή γενική αντίδραση: $\Delta A + \theta B \rightarrow \gamma \Gamma + \delta \Delta$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{K_1 [A]^x [B]^y}{K_2 [A]^x [B]^y} \Rightarrow \frac{v_1}{v_2} = \frac{K_1}{K_2} \quad (1)$$

Όμως, από το διάγραμμα $\frac{dC_2}{dt_1} > \frac{dC_1}{dt_1} \Rightarrow v_2 > v_1$

$$\text{από (1), έχω } \frac{K_1}{K_2} < 1 \Rightarrow K_1 < K_2$$

Π-130 (Σ1)

- Δίνεται η αντίδραση $2A + B + \Gamma \rightleftharpoons E + 2\Delta$, για την οποία πειραματικά έχω:
- Όταν διπλασιάσω μόνο την $[B]$ η $v_{αντ}$ μένει σταθερή.
 - Όταν διπλασιάσω ταυτόχρονα τις $[A]$, $[B]$, η $v_{αντ}$ τετραπλασιάζεται.
 - Όταν διπλασιάσω την $[\Gamma]$, η $v_{αντ}$ διπλασιάζεται.
- Βρείτε τον νόμο $v_{αντ}$ και εξηγήστε τις ποσότητες της άσκησης αν είναι Σ ή Λ.

Ο νόμος $v_{αντ}$ είναι $v_{αντ} = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^w$

$$\frac{v_a}{v_{αντ}} = \frac{k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^w}{k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^w} \xrightarrow{v_a = v_{αντ}} \frac{[B]^y}{[B]^y} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{2^y \cdot [B]^y}{[B]^y} = 1 \Rightarrow 2^y = 2^0 \Rightarrow \boxed{y=0}$$

$$\frac{v_b}{v_{αντ}} = \frac{k \cdot [2A]^x \cdot [2B]^y \cdot [\Gamma]^w}{k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^w} \xrightarrow[\substack{y=0 \\ v_b = 4 v_{αντ}}]{\substack{v_b = 4 \\ v_{αντ} = 1}} \frac{[2A]^x}{[A]^x} = 4$$

$$\Rightarrow \frac{2^x \cdot [A]^x}{[A]^x} = 4 \Rightarrow \boxed{x=2}$$

$$\frac{v_\gamma}{v_{αντ}} = \frac{k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [2\Gamma]^w}{k \cdot [A]^x \cdot [B]^y \cdot [\Gamma]^w} \xrightarrow{v_\gamma = 2 v_{αντ}} \frac{2^w \cdot [A]^x}{[A]^x} = 2$$

$$\Rightarrow \boxed{w=1}$$

όρα
$$U_{αντ} = K \cdot [A]^2 \cdot [\Gamma]$$

i) << Το σύστημα Α μόνο μετέχει στο βαθύτερο στάδιο της αντίδρασης >>

Λάθος, είναι και το Γ , επειδή μπαίνει στον νόμο της $U_{αντ}$.

ii) << Το σύστημα Β μετέχει σε ένα από τα ταχύτερα στάδια >>

Λάθος, είναι το Β που μπορεί να συμμετέχει στο ταχύτερο στάδιο, αλλά είναι αδύνατο να είναι σε κανένα στάδιο.

iii) << Το σύστημα Β μπορεί να είναι στερεό >>

Σωστό, αφού δεν είναι στον νόμο $U_{αντ}$.

iv) << Η αντίδραση είναι 4ης τάξης >>

Λάθος, αφού $x+y+w = 3$ ης τάξης

v) << Η αντίδραση δεν είναι απλή, αφού γίνεται σε στάδια >>

Λάθος, θα μπορούσε να είναι απλή, αν Β στερεό.

Παρατήρηση

Τα «καθαρά» στερεά και τα «καθαρά» υγρά, δεν ημεινουν· στο νόμο Daut, γιati έχουν $C = \text{σταθ.}$, αφαι

$$C = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M_r}}{V} \Rightarrow C = \frac{m}{M_r \cdot V} \xrightarrow{P = \frac{m}{V}} C = \frac{P}{M_r}$$

όπου P, M_r πάντα σταθερά, $\Rightarrow C = \text{σταθ.}$

505 Π-140 (E)

Βιβλίο σελ 98. ασκ 56

α) Επειδή η αντίδραση είναι αλλη, έχει $Daut = k \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2]$ ①

$$C_{NO} = \frac{n}{V} = \frac{3}{1} = 3M$$

$$C_{Cl_2} = \frac{1}{1} = 1M$$

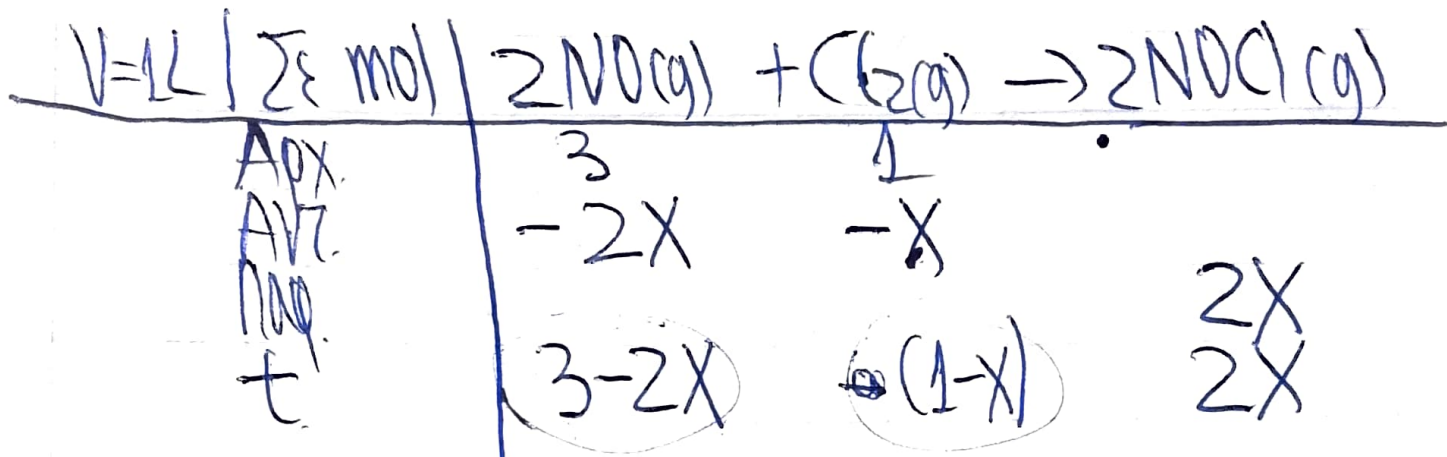
από ① έχω: $1,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot 9 \cdot 1 \Rightarrow 9k = 1,8 \cdot 10^{-3}$

$$k = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{9} = \frac{18 \cdot 10^{-4}}{9} = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$M/s = k \cdot M^3 \Rightarrow k = M^{-2} \cdot s^{-1}$$

$$\text{άρα } k = 2 \cdot 10^{-4} M^{-2} \cdot s^{-1}$$

β) Στις χημικές αντιδράσεις, όπου $n_{Cl_2} = 0,4 \text{ mol}$, έχω:



$$n_{Cl_2} = 1 - X = 0,4 \Rightarrow X = 0,6 \text{ mol}$$

$$C_{Cl_2} = \frac{1-X}{V} = 0,4 \text{ M}$$

$$n_{NO} = 3 - 2 \cdot 0,6 = 1,8 \text{ mol}$$

$$C_{NO} = \frac{3-2X}{V} = 1,8 \text{ M}$$

$$U_{\Delta p_T, 1} = K \cdot [NO]^2 \cdot [Cl_2] = 2 \cdot 10^{-4} \cdot (1,8)^2 \cdot 0,4 =$$

$$= 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ Mks}$$

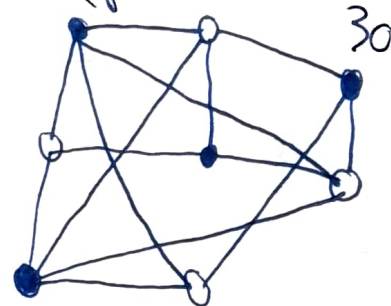
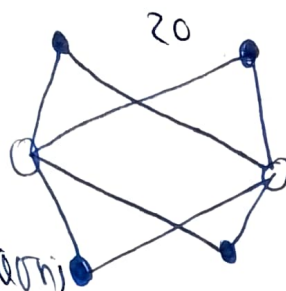
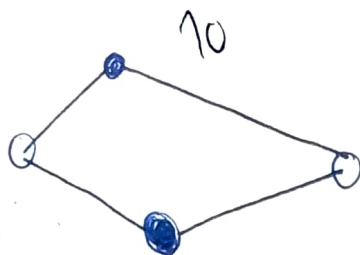
(*) προς 11-15° (Στ)

⊛ ΚΕΦ. 3^ε

1-15° (Στ-Μηδίες ενεργών κρούσεων)

Δίνεται η αντίδραση:

$A(g) + B(g) \longrightarrow$ προϊόντα, που περιγράφονται από το σχήμα των ενεργών κρούσεων.



Τι τάξη είναι η αντίδραση;

Η ταχύτητα είναι ανάλογη των ενεργών κρούσεων.
 ΝΕΥΚΑ Μ. ΜΗΔΕ Μ. Ενεργές κρ. Ταχύτητα

1^ο σχήμα

2^ο σχήμα

3^ο σχήμα

2

2

4

4U

2

4

8

8U

4

4

16

16U

Έστω V ο όγκος του δοχείου, τότε για κάθε χημική ένωση, έχω:

$$\eta = \frac{N}{N_A}$$

$$\text{και } V = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$$

Τις $[A]$ $[B]$, τις υπολογίζω:

$$[A] = \frac{N_A}{V} = \frac{\frac{N_1}{N_A}}{V} = \frac{N_1}{N_A \cdot V} \quad \text{ομοίως } [B] = \frac{N_2}{N_A \cdot V}$$

1ο σήμα: $N_1=2, N_2=2$ $[A]=\frac{2}{NA \cdot V}$, $[B]=\frac{2}{NA \cdot V}$
 $4U=U_{20}=K \cdot [A]^x \cdot [B]^y = K \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^y$ ①

2ο σήμα: $N_1=2, N_2=4$

$$U_{20}=8U=K \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^y$$
 ②

3ο σήμα: $N_1=4, N_2=4$

$$U_{30}=16U=K \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^y$$
 ③

$$\frac{\textcircled{1}}{\textcircled{2}} \Rightarrow \frac{4U}{8U} = \frac{K \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^y}{K \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^y} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{\frac{2^y}{(NA \cdot V)^y}}{\frac{4^y}{(NA \cdot V)^y}} \Rightarrow \frac{2^y}{4^y} = \frac{1}{2} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^y = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{y=1}$$

$$\frac{\textcircled{1}}{\textcircled{3}} \Rightarrow \frac{4U}{16U} = \frac{K \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{2}{NA \cdot V}\right)^1}{K \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^x \cdot \left(\frac{4}{NA \cdot V}\right)^1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^x \cdot \frac{1}{2} \Rightarrow \left(\frac{1}{2}\right)^x = \left(\frac{1}{2}\right)^{x+1} \rightarrow$$

$$\Rightarrow x+1=2 \Rightarrow \boxed{x=1}$$

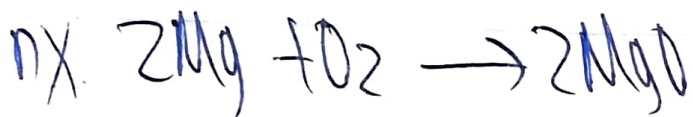
άρα ο νόμος $U_{av} = K \cdot [A] \cdot [B] \Rightarrow$ 2ος τάξης

Κεφάλαιο 4^ο

① Μονόδρομη-Αμφίδρομη αντίδραση, ΧΙ

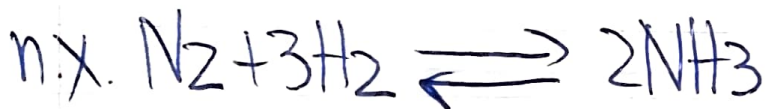
A) Μονόδρομη

Γίνεται σε μία μόνο κατεύθυνση, λέγεται και ποσο-
τική ή πλήρης.



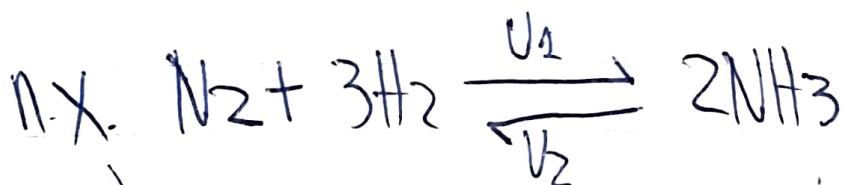
B) Αμφίδρομη

Γίνεται και προς τις δύο κατευθύνσεις, και φθάνει
σε Χ.Ι.



Γ) Χημική ισορροπία (Χ.Ι.)

Είναι η κατάσταση, που φθάνει μια αντίδραση, όταν
σπουδ $v_1 = v_2 \neq 0$



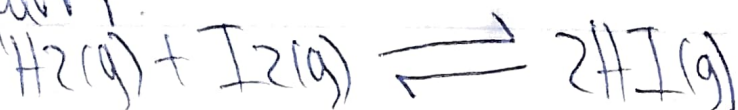
$$\boxed{v_1 = v_2 \neq 0}$$

Παρατήρηση

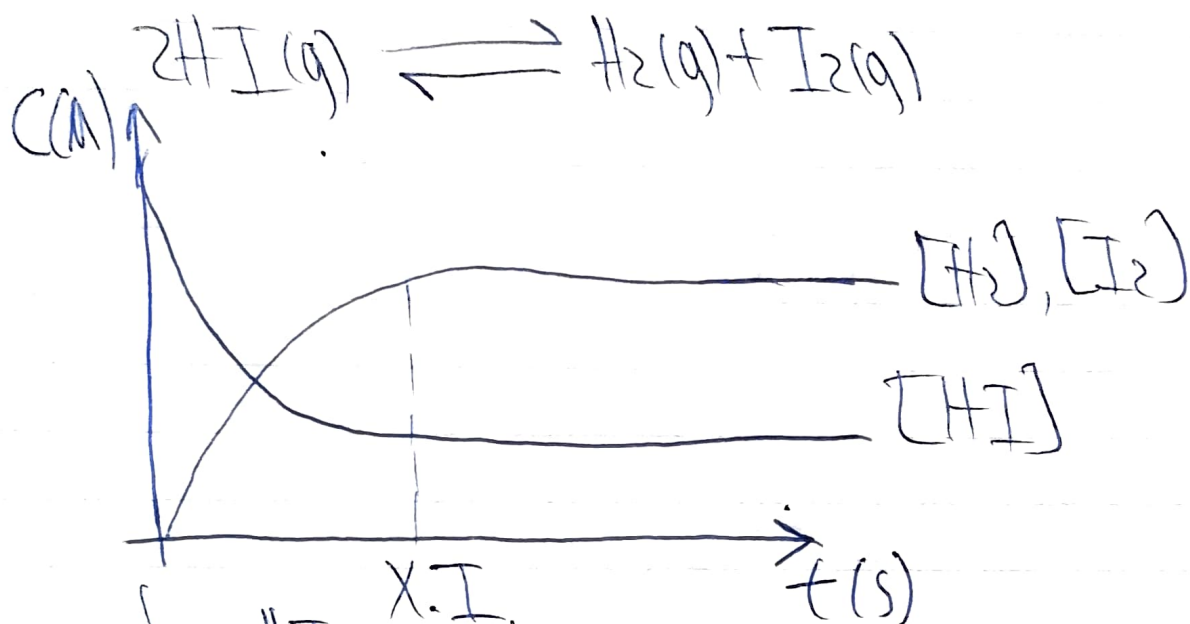
Υπάρχουν αντιδράσεις που εξελίσσονται πολύ αργά,
όπου $v \rightarrow 0$, δίνοντας την εντύπωση ότι
βρίσκονται σε Χ.Ι., δεν είναι όμως Χ.Ι.
π.χ. ζεύγισμα σταθμών.

(2) Το παράδειγμα του HI

Έστω η αντίδραση:

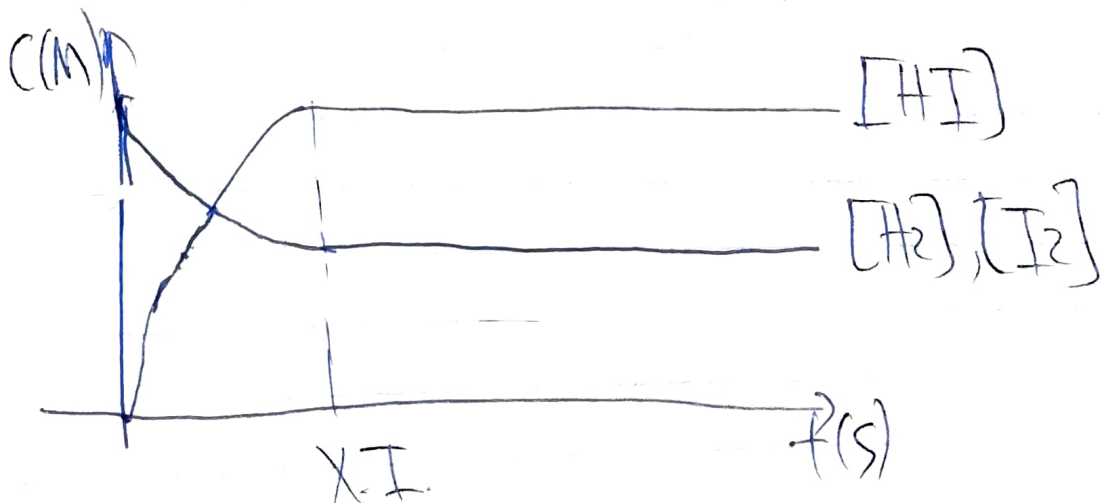


α) Διασπορά HI

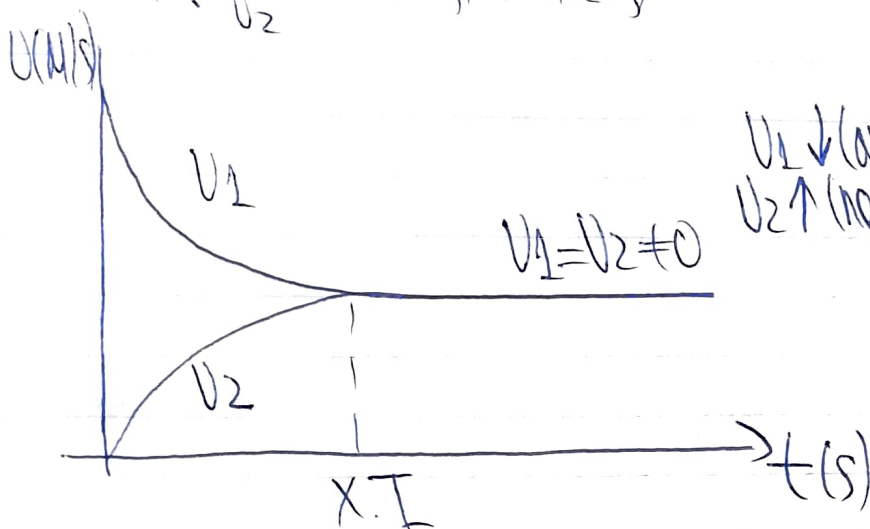
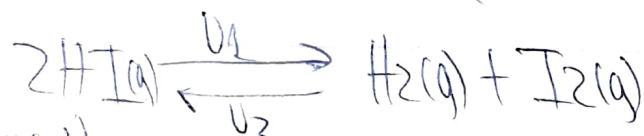


β) Σχηματισμός HI

Έστω ότι $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ή ισοψόφιστες ποσότητες $[\text{H}_2] = [\text{I}_2]$



γ) Ταχύτητες των δύο αντιδράσεων στην Χ.Ι



$U_1 \downarrow$ (αυξάνουν διαστάσεις)
 $U_2 \uparrow$ (μειώνουν σκληρότητα)

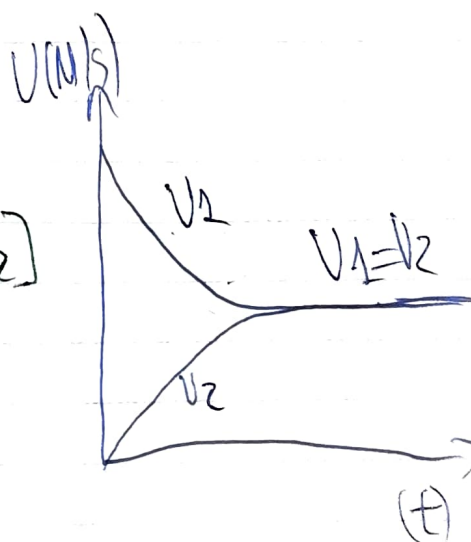
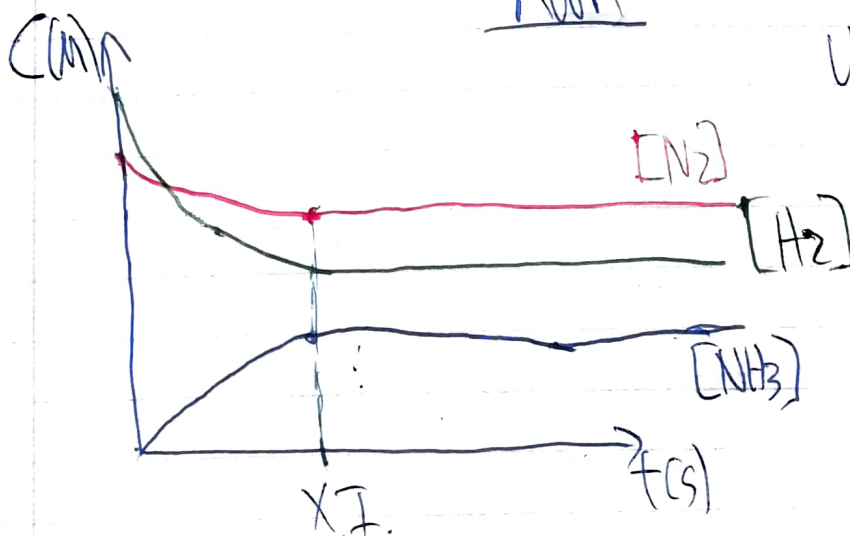
Παρατήρηση

Στην Χ.Ι, οι $C, U = σταθ.$ όπως $U_1 \neq U_2$ αλλά $C_{αντ} \neq C_{προ}$ (συνολικά $C_{αντ} = C_{προ}$).

Π-10 (Α - Διαγράμματα στην Χ.Ι)

Έστω η αντίδραση $N_2 + 3H_2 \xrightleftharpoons[U_2]{U_1} 2NH_3$. Να γίνουν τα κοινά ποιοτικά διαγράμματα α) $C-t$ σχηματισμού NH_3 , β) $U-t$

Απάν



3) Ομογενής - Ετερογενής ισορροπία

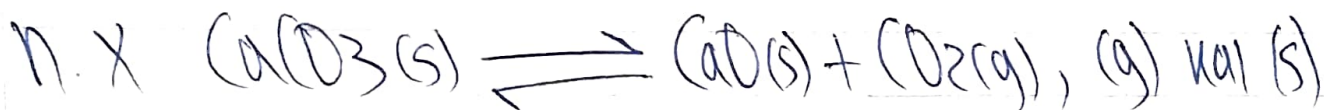
α) Ομογενής ισορροπία

Αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται στην ίδια φασική κατάσταση.



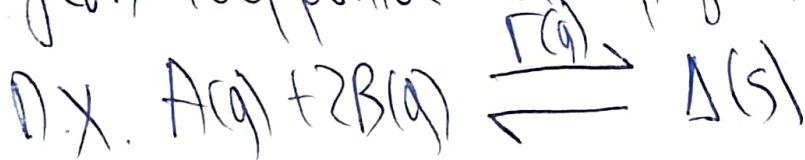
β) Ετερογενής ισορροπία

Αντιδρώντα και προϊόντα βρίσκονται σε διαφορετική φασική κατάσταση.



Παρατήρηση

Προσέχουμε στην διαφορά εννοιών ομογενής - ετερογενής ισορροπία και ομογενής - ετερογενής κατάσταση. Έτσι, π.χ. μπορούμε να έχουμε συγχρόνως ετερογενή ισορροπία και ομογενή κατάσταση.



4) Απόδοση αντίδρασης α

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό προϊόντος (mol)}}{\text{θεωρητικό ποσό προϊόντος, αν η αντίδραση ήταν πλήρης}}$$

Το α εξαρτάται από:

- i) την θερμοκρασία
- ii) τα αρχ. συστήματα και τις συγκέντρωσεις
- iii) την πίεση (αν υπάρχουν αέρια).

Παρατηρήσεις:

- α) Υπολογίζουμε το α σύμφωνα από το αυτίδρω που είναι σε ελίσυμα.
- β) Μια αντίδραση θεωρείται μονόδρομη, αν $\alpha \rightarrow 100\%$ (σύμφωνα αν $\alpha > 90\%$)
- γ) Η $\theta^\circ C$ αυξάνει, την α αυξάνει, όχι όμως και το α. Έτσι π.χ. στις εξωθερμες αντιδράσεις μειώνεται το α, αν $\theta^\circ C \uparrow$

Π-20 (B1) - Αντίδραση αντίδρασης με στοιχειομετρική αναλογία

2 mol N_2 και 6 mol H_2 αντιδρούν και φτάνουν σε Χ.Ι σύμφωνα με την εξίσωση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$, οπότε παράγονται 3 mol NH_3 . $\alpha = ?$

Σε mol	$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$		
Αρχ.	2	6	
Αντ.	-X	-3X	
Προ.			2X
Χ.Ι	2-X	6-3X	2X
	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$3=2X$
			$X = \frac{3}{2} \cdot 2 = 3$

$$2X=3 \Rightarrow X=\frac{3}{2} \text{ mol}$$

Για το
Από τον ορισμό: $\alpha = \frac{3}{4} = 75\%$

2ος 70.

Από το αντίδραση που είναι σε ξέλημα.
 Έχω, διαλέγουμε όποιο θέλουμε

$$a_{H_2} = a = \frac{3x}{6} = \frac{3 \cdot \frac{3}{2}}{6} = \frac{4,5}{6} = \frac{3}{4} = 75\%$$

11-30 (β) - Αντίδραση αντίδρασης με ένα αντίδραση σε ξέλημα.

Σε κενό δοχείο εισάγουμε 8 mol SO₂ και 7 mol O₂, οπότε γίνεται η αντίδραση:

$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$, και στην Χ.Ι, σχηματίζεται 3 mol SO₃.
 Υπολογίζετε την ποσότητα κάθε σώματος στην Χ.Ι, και την α.

	Αύξη		
Σε mol	2SO ₂ (g)	+ O ₂ (g)	2SO ₃ (g)
Αρχ.	8	7	
Αύξ.	-2x	-x	
Ποσ.			2x
Χ.Ι.	8-2x	7-x	2x

$$2x = 3 \Rightarrow x = 1,5$$

$$n_{SO_2} = 8 - 2 \cdot 1,5 = 5 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 7 - 1,5 = 5,5 \text{ mol}$$

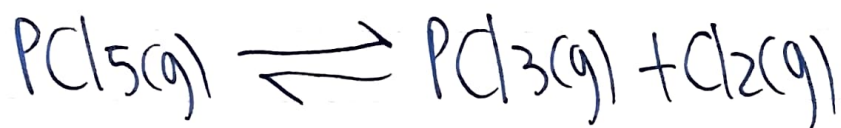
$$n_{SO_3} = 2 \cdot 1,5 = 3 \text{ mol}$$

Σε ξέλημα είναι ο SO₂, άρα $a_{SO_2} = a = \frac{2 \cdot x}{8} =$

$$= \frac{2 \cdot \frac{3}{2}}{8} = \frac{3}{8} = 37,5\%$$

Π-4° (B3 - Ανάδοση αντίδρασης με γνωστή απόδοση)

Σε δοχείο όγκου $V = 0.82 \text{ L}$ βάθουμε 5 mol PCl_5
θερμαίνουμε στους 300 K και διασπάται το 60%
του PCl_5 ως εξής:



Υπολογίστε τις ποσότητες των σωμάτων και το $P_{\text{ολ}}$
στην Χ.Ι.

Σε mol	$\text{PCl}_5(\text{g}) \xrightleftharpoons{\text{Νύση}} \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		
Αρχ.	5		
Αντ.	-X		
Ποσ.		X	X
Χ.Ι.	5-X	X	X

$$\text{Στην Χ.Ι., } \alpha = 60\% \Rightarrow \alpha = 0.6 \Rightarrow \alpha = \frac{X}{5}$$

$$\Rightarrow X = 0.6 \cdot 5 = 3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_5} = 5 - X = 2 \text{ mol}$$

$$n_{\text{PCl}_3} = X = 3 = n_{\text{Cl}_2}$$

$$P \cdot V = n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T \Rightarrow P = \frac{n_{\text{ολ}} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{8 \cdot 0.082 \cdot 300}{0.82}$$

$$= 240 \text{ atm}$$

11-5° (B4 - Αντίδραση αλκοόλης με διελευστικό υγρό με το αλκοόλ που είναι σε εξέλιξη)

Έστω η χημική εξίσωση: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$
 για την οποία ισχύει $K_C = \frac{1}{2}$ Αν η αρχική ποσότητα του A είναι 5 mol, ποια ποσότητα να είναι η ποσότητα του B για να γίνει η αντίδραση με $\alpha = 60\%$.

$\Sigma \epsilon \text{ mol}$	Έστω X mol		Από		η αρχ. ποσότητα του B.	
	$A(g)$	$+ B(g)$	$\rightleftharpoons$	$\Gamma(g)$	$+ \Delta(g)$	
Αρχ	5	X				
Αντ.	-y	-y		y	y	
Ποσ.	5-y	X-y		y	y	
X.I						

Η α υπολογίζεται από του αντιδρών που είναι σε εξέλιξη, εφόσον αυτή δεν το ξέρω, να πάω διελευστική.

1) Έστω $X \geq 5 \Rightarrow$ σε εξέλιξη ο A, και η α καθορίζεται από αυτόν

$$\alpha = \frac{3}{5} \Rightarrow \frac{3}{5} = \frac{y}{5} \Rightarrow \boxed{y = 3 \text{ mol}}$$

$$K_C = \frac{[\Gamma][\Delta]}{[A][B]} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{\frac{y}{V} \cdot \frac{y}{V}}{\frac{5-y}{V} \cdot \frac{X-y}{V}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{y^2}{(5-y)(X-y)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{9}{2 \cdot (X-3)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{9}{2X-6} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow 2X-6=18 \Rightarrow \boxed{X=12 \text{ mol}}$$

ii) Έστω $X \leq 5 \Rightarrow$ σε έλλειψη ο Β, και η α καθορίζεται
and αυτών.

$$a = \frac{3}{5} \Rightarrow \frac{y}{X} = \frac{3}{5} \Rightarrow 5y = 3X \Rightarrow \boxed{y = \frac{3X}{5} \text{ mol}}$$

$$K_c = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \Rightarrow \frac{y \cdot y}{(5-y)(X-y)} = \frac{1}{2} \Rightarrow \frac{y^2}{(5-y)(\frac{5}{3}y-y)} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow 2y^2 = (5-y)(\frac{2}{3}y) \Rightarrow 2y^2 = \frac{10y}{3} - \frac{2y^2}{3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2y^2 + \frac{2y^2}{3} - \frac{10y}{3} = 0 \Rightarrow \frac{8y^2}{3} - \frac{10y}{3} = 0$$

$$\Rightarrow 8y^2 - 10y = 0 \Rightarrow 4y^2 - 5y = 0 \Rightarrow y(4y-5) = 0$$

$y=0$ αρα. $4y-5=0$
 $y = \frac{5}{4} \text{ mol}$
 δεχτό

$$y = \frac{3X}{5} \Rightarrow \frac{5}{4} = \frac{3X}{5} \Rightarrow 12X = 25$$

$$\Rightarrow \boxed{X = \frac{25}{12} \text{ mol}}$$

n-60 (B5-Απόδοση αντίφρασης - Διμήν απόδοση)

Εστω η εξίσωση: $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ με $K_c = 4$. Αν αρχικά έχω 3 mol H_2 και 3 mol Br_2 ποια η α₂; 2την συνέχεια στην χ.τ. που προκύπτει προσθέτω ποσό 2ηδη H_2 , ώστε η α₂ = 60% στην χ.τ. 2. Ποσο H_2 προσέθεσα;

V / Σε mol	Μόνη		
	$H_2(g)$	$Br_2(g)$	$2HBr(g)$
Αρχ.	3	3	
Αντ.	-y	-y	2y
Ποσ.			2y
Χ.τ.	3-y	3-y	

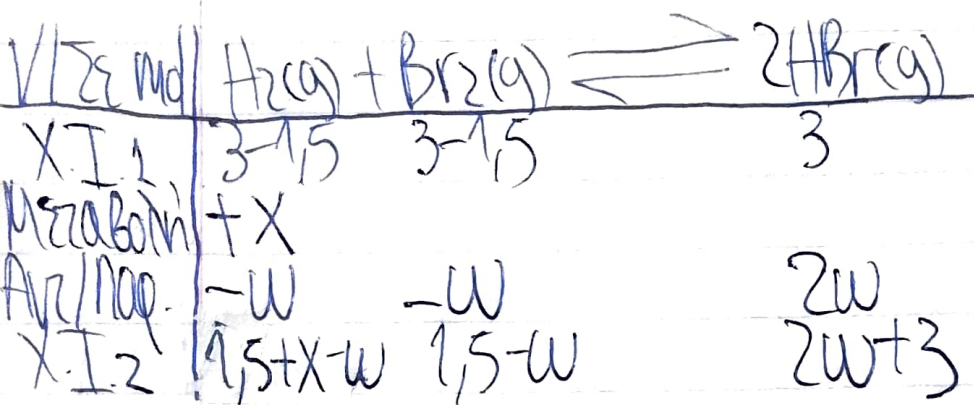
$$K_c = 4 \Rightarrow \frac{[HBr]^2}{[H_2][Br_2]} = 4 \Rightarrow \frac{(2y)^2}{(3-y)(3-y)} = 4$$

$$\Rightarrow \frac{(2y)^2}{(3-y)^2} = 2^2 \xrightarrow{y > 0} \frac{2y}{3-y} = 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2y = 6 - 2y \Rightarrow 4y = 6 \Rightarrow \boxed{y = \frac{3}{2} \text{ mol}}$$

$$a_2 = \frac{y}{3} = \frac{\frac{3}{2}}{3} = 50\%$$

Επειδή κανένα από τα αντιφράγματα δεν είναι σε εσοδείμια, η α υπολογίζεται ως ποσο 1 από τα 2.



Με την προϋπόθεση H_2 στην Χ.I.1, το Br_2 είναι σε έλλειψη, και καθορίζει το α2.

$$\alpha_2 = \frac{w}{1,5} = \frac{3}{5} = \frac{w}{\frac{3}{2}} \Rightarrow \frac{3}{5} = \frac{2w}{3} \Rightarrow 10w = 6$$

$$\Rightarrow w = 0,6 \text{ mol}$$

Αφού $\theta = \sigma \alpha \theta \Rightarrow K_C = \sigma \alpha \theta$.

$$K_C = \frac{(2w+3)^2}{(1,5+X-w)(1,5-w)} \Rightarrow 4 = \frac{(4,2)^2}{(0,9+X) \cdot 0,9} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow X = 1,4 \text{ mol } H_2$$

17° (B2)

Ισομοριακές ποσότητες N_2 και H_2 τοποθετούνται σε δοχείο με $V = 0.200$ και $\theta = 0.200$, οπότε έχουμε
 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$. Αν η αντίδραση γίνεται με $\alpha = 60\%$, υπολογίστε την 100% μεταβολή της πίεσης στο δοχείο, από την αρχική κατάσταση μέχρι την Χ.Ι.

έστω $X \text{ mol } N_2$ ^{100%} και $X \text{ mol } H_2$ (ισομοριακό μίγμα)

$V, T \text{ mol}$	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
Αρχ	X	X	
Αντ	-y	-3y	
Παρ			2y
Χ.Ι	X-y	X-3y	2y

$$\alpha = 60\% \Rightarrow \frac{3y}{X} = \frac{3}{5} \Rightarrow \boxed{5y = X} \quad (\text{Από 60\% μεταβολή } H_2)$$

$$P_{\text{αρχ}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow \boxed{P_{\text{αρχ}} = \frac{2X \cdot R \cdot T}{V}} \quad (2)$$

$$P_{\text{τελ}} = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow P_{\text{τελ}} = \frac{[(X-y) + (X-3y) + 2y] \cdot R \cdot T}{V}$$

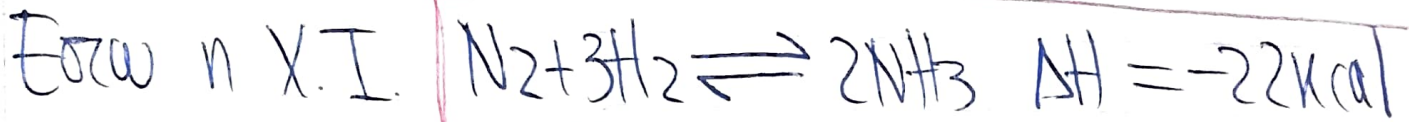
$$\Rightarrow P_{\text{τελ}} = \frac{(2X - 2y) \cdot R \cdot T}{V} \quad (1) \Rightarrow P_{\text{τελ}} = \frac{(2X - \frac{2X}{5}) \cdot R \cdot T}{V}$$

$$\Rightarrow \boxed{P_{\text{τελ}} = \frac{8X \cdot R \cdot T}{5V}} \quad (3)$$

$$\eta\% = \frac{P_{\text{αρχ}} - P_{\text{τελ}}}{P_{\text{αρχ}}} \cdot 100\% \quad (2) \quad (3) = \frac{\frac{2X \cdot R \cdot T}{V} - \frac{8X \cdot R \cdot T}{5V}}{\frac{2X \cdot R \cdot T}{V}} \cdot 100\%$$

$$= \frac{2X - \frac{8X}{5}}{2X} \cdot 100\% = \frac{2X - 1.6X}{2X} \cdot 100\% = \frac{0.4X}{2X} \cdot 100\% = \frac{1}{5} \cdot 100\% = 20\%$$

5) Παράγοντες επιρροής Χ.Ι. (Αρχή Le Chatelier)



Αρχή Le Chatelier: << Όταν μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες που επιρροάζει την Χ.Ι. το σύστημα (η Χ.Ι.) μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που τείνει να ανατρέψει την επιρροή που μεταβολή >> (χωρίς να την ανατρέξουν ποτέ πλήρως)

π.χ. α) Αύξηση $[N_2]$ ή $[H_2] \Rightarrow$ μετατόπιση Χ.Ι. δεξιά προς $[N_2]$ ή $[H_2]$

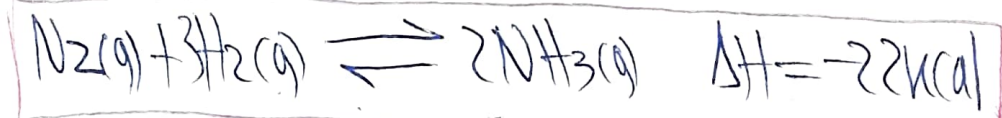
β) Αύξηση P (μόνο για αέρια) $\Rightarrow$ μετατόπιση Χ.Ι. προς την κατεύθυνση $P \downarrow \Rightarrow$ προς λιγότερα mol αερίων

* Μεταβολή P δεν προκαλεί καμία μεταβολή στην Χ.Ι., όταν $\Delta n_{αερίων} = 0$ ή $n_{αερίων}^{X.I.} = n_{αερίων}^{X.I.}$

γ) Αύξηση $\theta^\circ C \Rightarrow$ μετατόπιση Χ.Ι. προς μείωση θερμότητας $\Rightarrow$ προς τα αριστερά για μείωση θερμότητας

11-80 (Γ) - παράγοντες επιρροής Χ.Ι.

Σε κλειστό δοχείο, έχουμε την Χ.Ι.



Εξηγήστε προς τα που θα μετατοπιστεί στις παρακάτω περιπτώσεις

α) Αύξηση $[\text{N}_2]$

Πόσω $L.C \Rightarrow$ η Χ.Ι μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση μείωσης $[\text{N}_2]$, $\Rightarrow$ προς τα δεξιά.

β) Αύξηση $[\text{NH}_3]$

$L.C \rightarrow$ Μετάτοπιση Χ.Ι προς $[\text{NH}_3] \downarrow \Rightarrow$ προς τα αριστερά.

γ) Μείωση θ

$L.C \Rightarrow$ Μετάτοπιση Χ.Ι προς αύξηση θερμοκρασίας $\Rightarrow$ προς τα δεξιά.

δ) Αύξηση P

$L.C \rightarrow$ αφού $\Delta n_{\text{ολ}} \neq 0$, μετάτοπιση Χ.Ι προς μείωση $n_{\text{ολ}} \Rightarrow P \downarrow \Rightarrow$ προς τα δεξιά

ε) Αύξηση V_0

Μείωση $P \Rightarrow L.C \rightarrow$ αφού $\Delta n_{\text{ολ}} \neq 0$, μετάτοπιση Χ.Ι προς $n_{\text{ολ}} \uparrow \Rightarrow$ προς τα αριστερά

2) Προσθήκη ευγενούς αερίου, με $V = \text{σταθ.}$

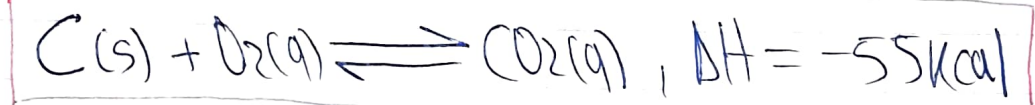
Αύξηση P και, αλλά οι συγκεντρώσεις των συστατικών της αντίδρασης στην $X.I \Rightarrow$ καμία μεταβολή

3) Προσθήκη ευγενούς αερίου με $P = \text{σταθ.}$

Για να διατηρηθεί το P σταθερό $\Rightarrow V \uparrow$ (ίδιο (ϵ))

ΔG° (Γ)

Σε δοχείο όγκου V , έχω την $X.I$



Εξηγήστε τις μεταβολές
πίεση

α) Προσθήκη $C(s)$

Η συγκεντρώση του στερεού παραμένει σταθερή $\Rightarrow$ καμία μεταβολή $X.I$.

β) Μείωση $^\circ C$

$L.C \Rightarrow$ Μετατόνιση $X.I$ προς αύξηση $Q \Rightarrow$
 $\Rightarrow$ προς τα δεξιά.

γ) Μείωση V

Αύξηση $P \Rightarrow$ όπως $\Delta n_{\text{αερίων}} = 0$, άρα δεν υπάρχει μεταβολή

δ) Προσθήκη στερεού $NaOH$

Τα $NaOH$ αντιδρά με το $CO_2 \Rightarrow [CO_2] \downarrow \Rightarrow L.C \Rightarrow$
 $\Rightarrow$ μετατόνιση $X.I$ προς $[CO_2] \uparrow \Rightarrow$ προς τα δεξιά

ε) Προσέθηκε ατμοσφαιρικός αέρας με $V = \sigma \alpha \theta$

Ο ατμ. αέρας περιέχει 20% V/V σε $O_2 \Rightarrow$
 $\Rightarrow [O_2] \uparrow \Rightarrow L.C \rightarrow$ μετατόνιση χ.Ι προς τα δεξιά.
 $[O_2] \downarrow \Rightarrow$ προς τα δεξιά.

6) Στάθρα $X.I (K_c)$

Έστω η αμφίδρομη γενική αντίδραση:



Στην $X.I$, $U_1 = U_2 \Rightarrow k_1 \cdot [A]^a \cdot [B]^b = k_2 \cdot [\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\Gamma]^\gamma \cdot [\Delta]^\delta}{[A]^a \cdot [B]^b} = K_c = \sigma \alpha \theta.$$

ισχύει και όταν η αντίδραση γίνεται σε σταδία.

Παρατηρήσεις

- 1) Η K_c εξαρτάται μόνο από την $\theta^\circ C$, χωρίς να είναι ανάλογη με αυτή.
Έτσι π.χ, σε μια εξώθερμη αντίδραση ($\Delta H < 0$), μείωση $\theta^\circ C \Rightarrow$ μετατόνιση $X.I$ προς τα δεξιά $\Rightarrow K_c \uparrow$
- 2) Η K_c συνήθως έχει μικρές, μπορεί όμως να είναι και καθαρός αριθμός.
- 3) Η μορφή υγρά και στερεά θεωρούνται στην K_c , γιατί $C = \sigma \alpha \theta$.

4) Η K_c αποτελεί μέτρο, για την θέση της χ.Ι.
 Έτσι, αν $K_c \gg 1 \Rightarrow$ η αντίδραση είναι σχεδόν
 μονόδρομη (πρόστιχη).

$$K_c = \frac{[Πρ]}{[Αν]} \gg 1.$$

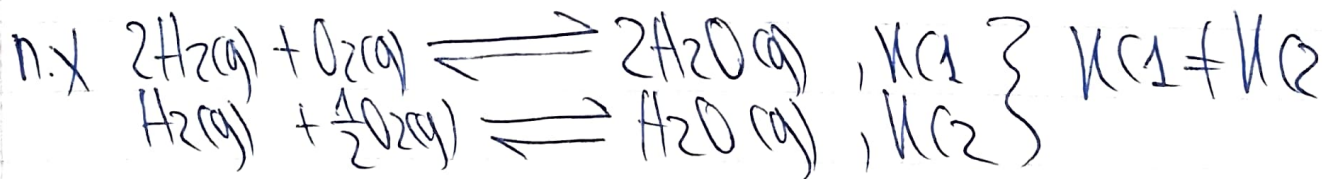
5) Υπαρξουνται την K_c , ελέγχω αν η αντίδραση είναι
 σε χ.Ι., υπολογίζοντας το ηχητικό αντίδρασης
 Q_c , για το οποίο ισχύει.

α) αν $Q_c = K_c \Rightarrow$ χ.Ι.

β) αν $Q_c > K_c \Rightarrow$ η αντίδραση εξελίσσεται
 προς τα αριστερά

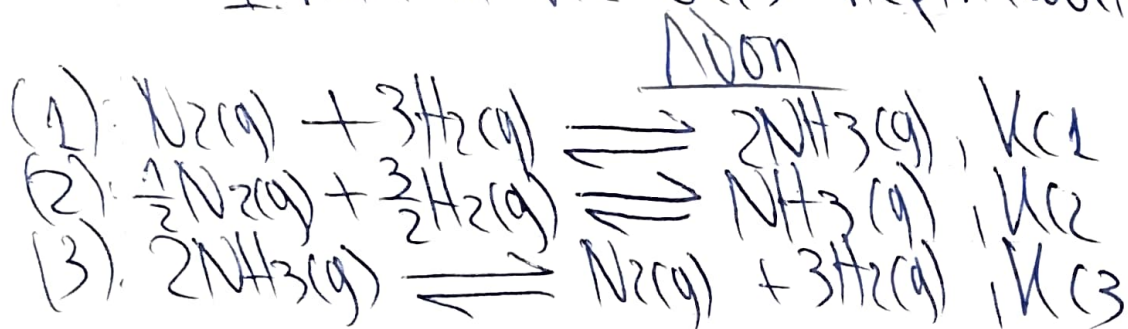
γ) αν $Q_c < K_c \Rightarrow$ η αντίδραση εξελίσσεται
 προς τα δεξιά

6) Η K_c αφορά μόνο ένα χημικό φαινόμενο,
 αλλά σε μια συγκεκριμένη αντίδραση και με
 συγκεκριμένους συντελεστές.



11-20° (Δ1-Υπολογισμός Kc)

Σε δοχείο 1L, έχω 4mol NH₃, 2mol H₂, 6mol N₂ σε
X.I. Ποια η Kc στις περιπτώσεις της, ανών:



$$K_{c1} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{\left(\frac{4}{1}\right)^2}{\frac{6}{1} \cdot \left(\frac{2}{1}\right)^3} = \frac{16}{6 \cdot 8} = \frac{1}{3} \text{ M}^{-2}$$

$$K_{c2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{\frac{1}{2}} \cdot [\text{H}_2]^{\frac{3}{2}}} = \frac{4}{\sqrt{6} \cdot (\sqrt{2})^3} = \frac{1}{\sqrt{3}} \text{ M}^{-1}$$

$$K_{c3} = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{6 \cdot 8}{16} = 3 \text{ M}^2$$

* Με βάση τα παραπάνω έχω: $K_{c3} = \frac{1}{K_{c1}}$, $K_{c2} = \sqrt{K_{c1}}$

Αυτά αποδεικνύονται:

$$K_{c3} = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{1}{\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3}} = \frac{1}{K_{c1}}$$

Π-11^ο (Δ2 - Γνωστή Kc και υπολογισμός άλλων μεγεθών).

Σε δοχείο $V=1L$, βάζουμε αρχικά 8 mol PCl_5 που διασπάται: $\text{PCl}_5(g) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$ με $K_c = 4M$.
Υπολογίστε τα mol στην Χ.Ι. και την απόδοση της αντίδρασης

	mol	mol	mol
Σε mol	$\text{PCl}_5(g)$	$\rightleftharpoons$	$\text{PCl}_3(g) + \text{Cl}_2(g)$
Αρχ.	8		
Αντ.	-X		
Ποσ.		X	X
Χ.Ι.	8-X	X	X

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]} \Rightarrow 4 = \frac{\frac{X^2}{8-X}}{\frac{8-X}{8}} \Rightarrow \frac{X^2}{8-X} = 4$$

$$\Rightarrow X^2 = 32 - 4X \Rightarrow X^2 + 4X - 32 = 0$$

$$\Delta = 16 - 4(-32) = 144$$

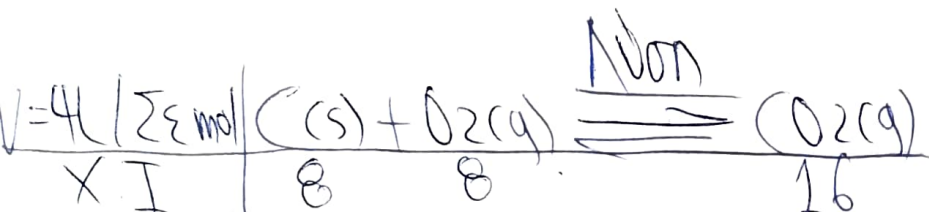
$$X_{1,2} = \frac{-4 \pm 12}{2} \quad \begin{array}{l} -4 \text{ δεκτή} \\ -8 < 0 \text{ απορ.} \end{array}$$

$$\boxed{X=4\text{ mol}}$$

$$\alpha = \frac{X}{8} = \frac{4}{8} = 50\% \quad (\text{δεν υπάρχει αντίδραση σε εξίσωση είναι βίαιη})$$

Π-120 (Δ1)

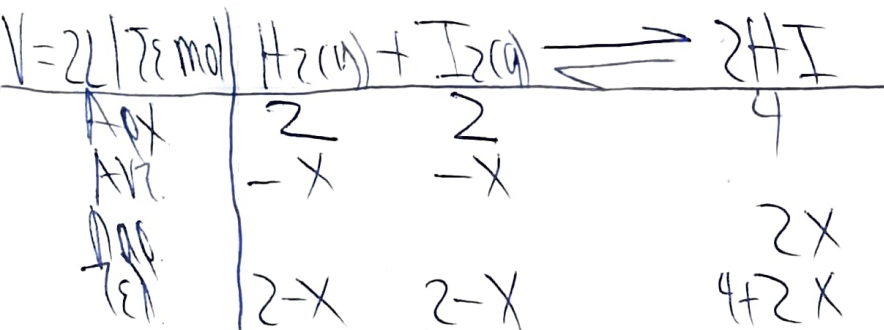
Σε δοχείο $V=4L$, έχουμε σε χ.Ι. $8\text{ mol } C(s)$,
 $8\text{ mol } O_2(g)$ και $16\text{ mol } CO_2(g)$. $K_c =$;
 Δίνεται: $C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$.



$$K_c = \frac{[CO_2]}{[O_2]} = \frac{\frac{16}{4}}{\frac{8}{4}} = 2$$

Π-130 (Δ3-QC, Έλεγχος χ.Ι.)

Σε δοχείο $V=2L$, έχουμε $4\text{ mol } HI$, $2\text{ mol } H_2$,
 $2\text{ mol } I_2$ με αντί: $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI$
 Διευρύνουμε αν είναι σε χ.Ι. και ποια η K_c
 Δίνεται $K_c=16$



$$Q_c = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{\left(\frac{4}{2}\right)^2}{\frac{2}{2} \cdot \frac{2}{2}} = 4 = Q_c$$

$Q_c < K_c$, αφού $4 < 16 \Rightarrow$ η αντίδραση εξελίσσεται προς τα δεξιά.

$$K_c = \frac{\left(\frac{4+2x}{2}\right)^2}{\left(\frac{2-x}{2}\right)^2} \Rightarrow \frac{2x+4}{2-x} = 4 \Rightarrow 2x+4 = 8-4x \Rightarrow 6x=4 \Rightarrow x = \frac{2}{3} \text{ mol}$$

Επειδή και τα 2 προϊόντα ^{είναι} σε στοιχειομετρική αναλογία υπολογίζω την α σε ένα από αυτά.

$$\alpha = \frac{x}{2} = \frac{2}{3} = \frac{1}{3} = 33,3\%$$

Π-14° (Δ4-Επίδραση στην Χ.Ι. - Μεταβολή V)

Σε δοχείο με $V=2L$, έχουμε την Χ.Ι.
 $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, με ποσότητες 8 mol PCl_5 , 4 mol PCl_3 και 8 mol Cl_2 . Διπλασιάζουμε το V του δοχείου, με $\theta = σταθ$. Υπολογίστε τα mol Cl_2 στην νέα Χ.Ι.

Λύση
 $L.C \rightarrow V \uparrow \rightarrow P \downarrow, \Delta n_{gas} \neq 0 \rightarrow$ Μετατόνιση Χ.Ι. προς $P \uparrow \rightarrow$ προς τα αριστερά mol $\rightarrow$ προς τα δεξιά.

$V=2L$ (Σε mol)	$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$		
Χ.Ι.1	8	4	8
Μεταβολή V	$V_{\text{νέη}} = 2V_{\text{αρχ}} = 4L$	$V \uparrow \rightarrow$	α Χ.Ι. προς τα δεξιά
Αντ(παρ.)	-x	+x	+x
Χ.Ι.2	$8-x$	$4+x$	$8+x$

Από Χ.Ι.1, έχω $K_c = \frac{[PCl_3] \cdot [Cl_2]}{[PCl_5]} = \frac{\frac{4}{2} \cdot \frac{8}{2}}{\frac{8}{2}} = 2M$

Αφού $\theta = σταθ \rightarrow K_c = σταθ$.

Χ.Ι.2 $K_c = \frac{\frac{4+x}{4} \cdot \frac{8+x}{4}}{\frac{8-x}{4}} = 2 \Rightarrow x \approx 1,5 \text{ mol δεξιά, αφού } 0 < x < 8$

Άρα $n_{Cl_2} = 8 + 1,5 = 9,5 \text{ mol}$

Π-15° (Δ4 - Μεταβολή θ°C)

Σε δοχείο με $V=10L$, εισάγονται $1 \text{ mol } H_2$, $1 \text{ mol } I_2$ στους $450^\circ C$, και γίνεται η αντίδραση:
 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$, οπότε στην $X \cdot I_2$, έχω $0,4 \text{ mol } H_2$.

Υπολογίστε:

α) $K_C = ?$ ($\theta = 450^\circ C$)

β) Αυξάνω την $\theta^\circ C$ στους $600^\circ C$, οπότε στην νέα $X \cdot I$

γ) έχω $0,2 \text{ mol } H_2$. $K_C' = ?$

δ) $\Delta H < 0$ ή $\Delta H > 0$ και γιατί;

α) $V=10L$ / Σε mol / $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

Αρχ.	1	1	0
Αντ/Παρ	-x	-x	+2x
$X \cdot I_2$	1-x	1-x	2x

$$1-x=0,4 \Rightarrow x=0,6 \text{ mol}$$

$$n_{HI} = 1,2 \text{ mol}$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{2x}{10}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{10}\right)^2} = \frac{(2x)^2}{(1-x)^2} = \frac{(2 \cdot 0,6)^2}{(1-0,6)^2} = \frac{(1,2)^2}{(0,4)^2}$$

$$= 3^2 = 9$$

β) $V=10L$ / Σε mol / $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$

$X \cdot I_2$	0,4	0,4	1,2
Μεταβολή	+g	+g	-2g
Αντ/Παρ	-g	-g	+2g
$X \cdot I_2$	0,4-g	0,4-g	2g+1,2

⊗ Λόγω $[H_2]$

Στην Χ.Ι₂, έχω:

$$0,4 - y = 0,2 \Rightarrow y = 0,2 \text{ mol}$$

$$K_C' = \frac{\left(\frac{2y+1,2}{20}\right)^2}{\left(\frac{0,4-y}{20}\right)^2} = \frac{(2y+1,2)^2}{(0,4-y)^2} = \left(\frac{1,6}{0,2}\right)^2 = 64$$

γ) Η θέρμηση μετατοπίζει την Χ.Ι. δεξιά, αφού $\Delta H < 0$.
 $\Rightarrow$ με θέρμηση το σύστημα μετατοπίζεται προς μείωση Q που γίνεται προς τα δεξιά, $\Rightarrow \Delta H > 0$.

Π-16 (Δ4-Μεταβολή C)

Σε δοχείο σταθερού V και θ^οC, έχουμε την Χ.Ι.:

$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$. Στην Χ.Ι. 1, προσέθηκαν 0,5 mol O₂ και 1 mol CO₂, ενώ μετά την προσθήκη 0,6 mol CO₂ σε θ = σταθ, το σύστημα οδηγήθηκε σε Χ.Ι. 2. Ποια τα mol στην Χ.Ι. 2;

Λύση

V/mol	$C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$		
Χ.Ι. 1	n	0,5	1
Μεταβολή	Χ.Ι. $\rightarrow$ αριστερά		+0,6
Αντίστροφο	+X	+X	-X
Χ.Ι. 2	n+X	0,5+X	1,6-X

$\Delta C \rightarrow$ προσέθηκαν mol O₂ μετατόπιση προς CO_2 $\rightarrow$ αριστερά.

Από Χ.Ι. 2, έχω:

$$K_C = \frac{1/V}{0,5/X} = 2$$

Θ ίδια $K_C = \text{σταθ.}$

έγινε σίον C(s), ποσότητας 0,2 mol

$$X.I.2 \div K_C = \frac{1,6-X}{0,5+X} = 2 \Rightarrow 1+2X = 1,6-X$$

$$\Rightarrow 3X = 0,6 \Rightarrow X = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = 0,7 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = 1,4 \text{ mol}$$

1-17° (14)

Σε δοχείο με $V=1L$, έχουμε σε Χ.Ι. $1mol A, 1mol B$
 $2mol \Gamma$ στην εξίσωση: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$ Στην
 Χ.Ι. προσθέτουμε $1mol B$, ενώ ταυτόχρονα
 αλσώνουμε την V στα $4L$. Ποιες οι ποσότητες των
 σωμάτων στην νέα Χ.Ι.

Λύση

$V=1L$ / Σε mol	$A(g) + B(g) \rightleftharpoons \Gamma(g)$	
Χ.Ι.1	1	1
Μεταβ.	$\bar{V} \uparrow$	+1
Αυξ/μειω.	+X	+X
Χ.Ι.2	1+X	2+X
		2-X

* $L \rightarrow [B] \uparrow \rightarrow$ Χ.Ι. εξισ.
 $L \rightarrow V \uparrow \rightarrow P \downarrow, \Delta mol \rightarrow 0$
 $\rightarrow$ Χ.Ι. προς τα δεξιά
 $mol \rightarrow$ Χ.Ι. αριστερά

$$X.I_1 \cdot K_C = \frac{\frac{2}{4}}{\frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4}} \stackrel{V=1L}{=} 2 M^{-1}$$

Νάνω ελέγχο με Q_C

$$Q_C = \frac{2/4}{\frac{1}{4} \cdot \frac{2}{4}} = 4$$

$Q_C > K_C \Rightarrow$ Χ.Ι. αριστερά

$X.I_2: K_C = σταθ \rightarrow \theta = σταθ$

$n_A = 1+X=1.5$
 $n_B = 2.5$
 $n_\Gamma = 1.5$

$$K_C = \frac{\frac{2-X}{4}}{\frac{1+X}{4} \cdot \frac{2+X}{4}} \Rightarrow \frac{2-X}{(1+X)(2+X)} = 2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{8-4X}{2+X+2X+X^2} = 2 \Rightarrow \frac{8-4X}{X^2+3X+2} = 2$$

$$\Leftrightarrow 2X^2+6X+4=8-4X \Leftrightarrow 2X^2+10X-4=0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow X^2+5X-2=0 \rightarrow \begin{cases} X = \frac{1}{2} mol \text{ σωστό} \\ X = -\frac{11}{2} \text{ άσπ} \end{cases}$$

Παρατήρηση

Όταν σε μια Χ.Ι. έχω αντίστροφες μεταβολές που επηρεάζουν σε αυτόν, έχω με $Q <$ προς τα που μετατοπίζεται η Χ.Ι.

Π-180 (Δ4)

Το δοχείο με $V = 2L$, έχουμε την Χ.Ι. $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ και βρέθηκαν $2mol N_2$, $1mol H_2$ και $5mol NH_3$. Προσθέτουμε $3mol N_2$, ενώ ταυτόχρονα μεταβαλλούμε τον όγκο του δοχείου, ώστε η ποσότητα της NH_3 να παραμείνει σταθερή. Είναι ο τελικός όγκος;

Λύση

Επειδή η ποσότητα της NH_3 παραμένει αμετάβλητη, σημαίνει ότι οι δύο μεταβολές είναι αντίστροφες, για αυτό και δεν μετατοπίζεται τελικά η Χ.Ι.

Αφού προσθέτουμε ποσότητα N_2 , λόγω $L.C.$, η Χ.Ι. μετατοπίζεται δεξιά, άρα η αντίστροφη μεταβολή θα είναι προς $\uparrow$ αριθμό, και αφού συνδυάζεται με μεταβολή V , λόγω $(\Delta n \neq 0)$ η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς αύξηση V .

Σε mol	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
Χ.Ι.1	1	1	5
Μεταβ.	+3	$V \uparrow \rightarrow$ δεν μετατοπίζεται η $V.I.$	
Αντ/μολ			
Χ.Ι.2	4	1	5

$$X.I.2: K_c = \frac{\left(\frac{5}{2}\right)^2}{\frac{1}{1} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^3} = \frac{25}{1} = 25 M^{-2}$$



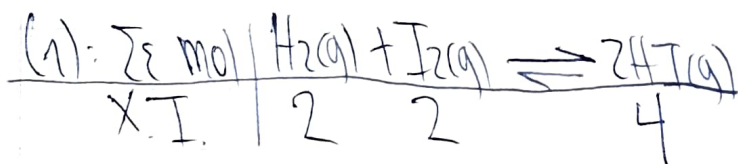
$$K_c = \frac{(5)^2}{\frac{4}{V} \cdot \left(\frac{1}{V}\right)^2} \Rightarrow \frac{\frac{25}{V^2}}{\frac{4}{V} \cdot \frac{1}{V^2}} = \frac{25}{4} \Rightarrow \frac{1}{\frac{4}{V} \cdot \frac{1}{V}} = 1$$

$$\Rightarrow \frac{4}{V^2} = 1 \quad V > 0 \Rightarrow V = 2L$$

Π-19° (Δ5-Αντίστροφες K_c)

Σε δύο διαφορετικά δοχεία V και $\Theta^\circ C$, έχουμε τις Χ.Ι.
 (2): $2HI \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$
 (1): $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
 Στην Χ.Ι. της (1), βρέθηκαν 2mol H_2 , 2mol I_2 , 4mol HI .
 Γνωρίζοντας ότι στην (2) οι ποσότητες H_2 , I_2 είναι
 ισομοριακές στην Χ.Ι, ποια είναι η αναλογία mol
 H, HI .

Λύση



$$K_c = \frac{4^2/V^2}{2 \cdot 2/V^2} = \frac{16}{4} = 4$$



|| Διο V και Διο $\Theta^\circ C$

$K_2 = \frac{1}{K_1}$

αφού $K_2 = \frac{[H_2] \cdot [I_2]}{[HI]^2} = \frac{1}{\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}} = \frac{1}{K_1}$

$$K_{c2} = \frac{1}{K_{c1}} \Rightarrow \frac{x^2/v^2}{y^2/v^2} = \frac{1}{4} \Rightarrow \boxed{\frac{x}{y} = \frac{1}{2}} \quad x, y > 0$$

Π-20° (Δ6-Σύγχρονες Χ.Ι.)

Σε δοχείο $V=1L$, εισάγουμε ταυτόχρονα $0,2 \text{ mol } \text{PCl}_5$, και $0,2 \text{ mol } \text{COCl}_2$, θερμαίνουμε το μείγμα σε 20°C , οπότε έχουμε τις Χ.Ι.: (1) $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$
(2) $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

Αν $K_{c1} = 0,15 \text{ M}$, ενώ η $[\text{Cl}_2] = 0,15 \text{ M}$, υπολογίστε το ποσοστό διάσπασης του COCl_2 , και την K_{c2} .

	N ₂ O					
Σε mol	$\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$		$\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$			
Αρχ.	0,2				0,2	
Αντίδραση	-x	+x	+x		-y	+y
Χ.Ι.	0,2-x	x	x+y		0,2-y	y+x

$$[\text{Cl}_2] = 0,15 \text{ M} \Rightarrow x+y = 0,15 \Rightarrow \boxed{x+y = 0,15} \quad (1)$$

$$K_{c1} = \frac{x \cdot (x+y)}{0,2-x} \stackrel{(1)}{\Rightarrow} \frac{0,15x}{0,2-x} = 0,15 \Rightarrow \frac{x}{0,2-x} = 1$$

$$\Rightarrow x = 0,2-x \Leftrightarrow 2x = 0,2 \Rightarrow \boxed{x = 0,1 \text{ mol}}$$

$$\text{άρα } \boxed{y = 0,05 \text{ mol}}$$

$$K_{c2} = \frac{0,15 \cdot 0,05}{0,15} = 0,05 \text{ M}$$

$$\alpha = \frac{y}{0,2} = \frac{1}{4} \cdot 100\% = 25\%$$

(Δεν υπάρχει αντίδραση σε ελλείμμα, άρα η α υπολογίζεται από το COCl_2)

Π-21° (Δ7 - Καταστροφή της Χ.Ι.)

Σε δοχείο σταθερού όγκου $V=1L$, εισάγονται 2 mol $\text{CaCO}_3(s)$. Το δοχείο θερμαίνεται στους 50°C οπότε το $\text{CaCO}_3(s)$ διασπάται σύμφωνα με την



β) Ποσα mol CO_2 πρέπει να αφαιρεθούν από το δοχείο, έτσι ώστε η P να υποδιπλασιάζεται σε $\theta = \text{σταθ}$;

Λύση

$V=1L \text{ σταθ}$	$\text{CaCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$			+1 a υπολογίζεται μόνο από τα CaCO_3 , γιατί δεν υπάρχει αντίστροφο σε εξίσωση
Αρχ.	2			
Αντ/μω.	-x	+x	+x	
Χ.Ι.	2-x	x	x	

$$a = \frac{x}{2} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

$$\text{αρα } n_{\text{CaCO}_3} = 1 \text{ mol} = n_{\text{CaO}} = n_{\text{CO}_2}$$

$$K_c = [\text{CO}_2] = \frac{1}{1} = 1 \text{ M}$$

β) Για να υποδιπλασιαστεί η P που εξαρτάται μόνο από το $[\text{CO}_2]$, πρέπει να υποδιπλασιαστεί η $[\text{CO}_2]$

$$\frac{P_{\text{αρχ}}}{P_{\text{τελ}}} = \frac{\frac{n_{\text{αρχ}} \cdot R \cdot T}{V}}{\frac{n_{\text{τελ}} \cdot R \cdot T}{V}} = 2 \Rightarrow \frac{1}{n_{\text{τελ}}} = 2 \Rightarrow n_{\text{τελ}} = \frac{1}{2} \text{ mol CO}_2$$

Αφού $V = \sigma \alpha \theta = 1L$, στην Χ.Ι. θα έχω:

$$K_C' = [CO_2]' = \frac{1}{2} = \frac{1}{2} M$$

Όπως $\theta = \sigma \alpha \theta \Rightarrow K_C = \sigma \alpha \theta$.

Εδώ $K_C' \neq K_C \Rightarrow$ πρέπει να μεταστραφεί η Χ.Ι.
 $\Rightarrow$ η αντίδραση γίνεται μοιόδρομη

$V=1L$			
$\Sigma \epsilon \text{ mol}$	$Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + (H_2O(g))$		
Χ.Ι.	1	1	1
Αντ./Ναρ.	-1	+1	+1
Σελ.	0	2	2

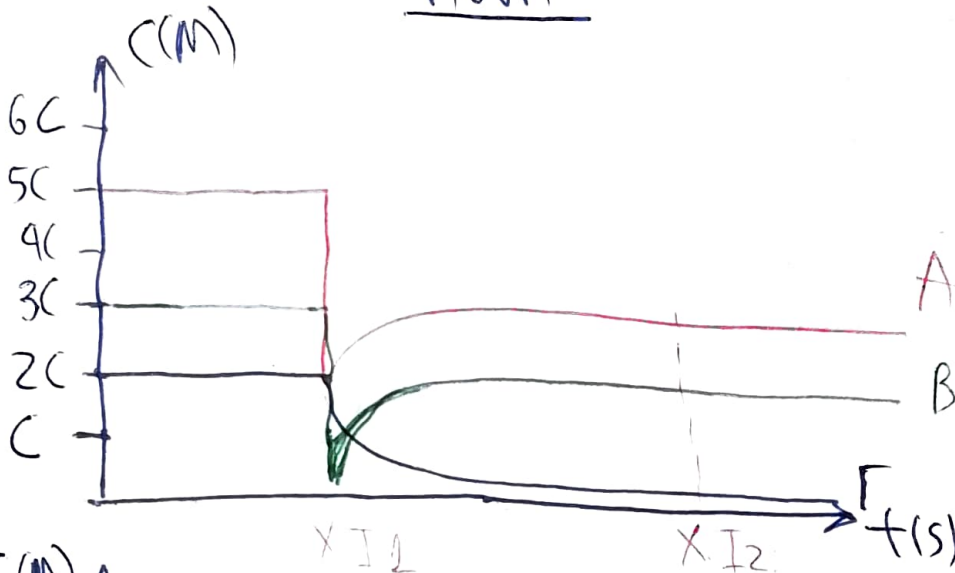
Αρα, για να μείνει $\frac{1}{2} \text{ mol } CO_2$, πρέπει να αφαιρέσω:

$$2n_{CO_2} = 2 - y = \frac{1}{2} \Rightarrow y = \frac{3}{2} \text{ mol } CO_2$$

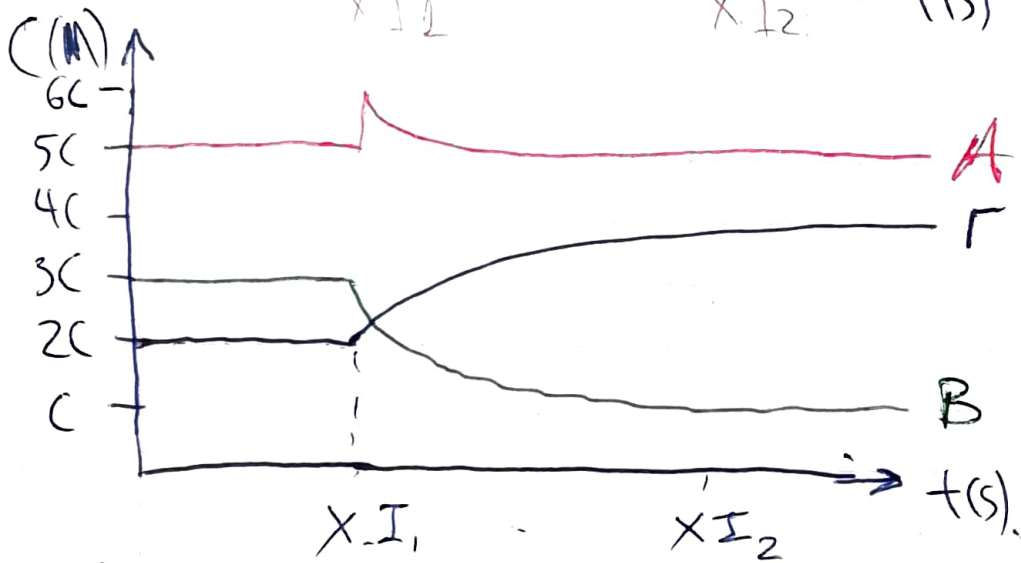
Π-22° (Ε₁-διαγράμματα και μετατόπιση στην Χ.Ι.)

Δίνονται τα παρακάτω 3 διαγράμματα που περιγράφουν μια εξώθερμη χημική εξίσωση, όπου ανήκουν 3 σώματα Α, Β, Γ. Γράψτε την μορφή της εξίσωσης και εξηγήστε ποια μεταβολή αντιστοιχεί σε κάθε διάγραμμα.

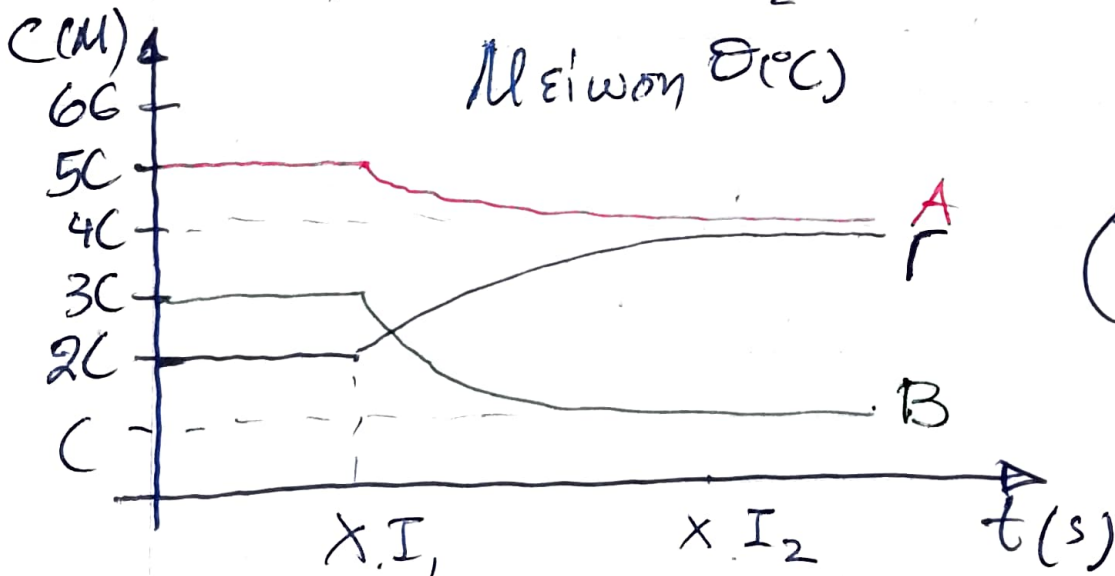
Αύξηση



(I)



(II)



(III)

Μείωση $\theta(^{\circ}C)$

Με βάση το διάγραμμα (III), παρατηρούμε ότι λόγω $L.C \rightarrow \theta \downarrow \rightarrow$ μετατόνιση $X.I$ δεξιά, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη

Με δεδομένο ότι $[A] \downarrow, [B] \downarrow, [C] \uparrow \Rightarrow A, B$ αντιδρώντα και C προϊόν.

Αντίμα, ο τρόπος μεταβολής των C , έχει αναλογία $A/B/C \rightarrow 1/2/2$

Άρα η αντίδραση είναι $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ $\Delta H < 0$

Στο διάγραμμα (II), έχουμε προσθήκη μόνο ποσότητας A , και αυτό φαίνεται από την καθέτη αύξηση της $[A]$. Λόγω $L.C$, η $X.I$ θα μετατοπιστεί δεξιά και αυτό φαίνεται $[A] \downarrow, [B] \downarrow$ και $[C] \uparrow$

Στο διάγραμμα (I), η ταυτόχρονη μείωση των $[A], [B], [C]$, δηλαδή $V \uparrow \Rightarrow$ μετατόπιση $X.I$ (Δηλαδή $\neq 0$) αριστερά, και αυτό φαίνεται από $[A] \uparrow, [B] \uparrow, [C] \downarrow$

$11-23^\circ$ (ΣΤ1 - θεωρητικές - Επίδραση της θ σε $X.I$ και K_c)
Πως επηρεάζει η $\theta^\circ C$, την $X.I$ και την K_c .

Ενδόθερμες Αντιδράσεις ($\Delta H > 0$)

$\theta \uparrow \Rightarrow X.I$ δεξιά $\Rightarrow K_c \uparrow$
 $\theta \downarrow \Rightarrow X.I$ αριστερά $\Rightarrow K_c \downarrow$

Εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$)

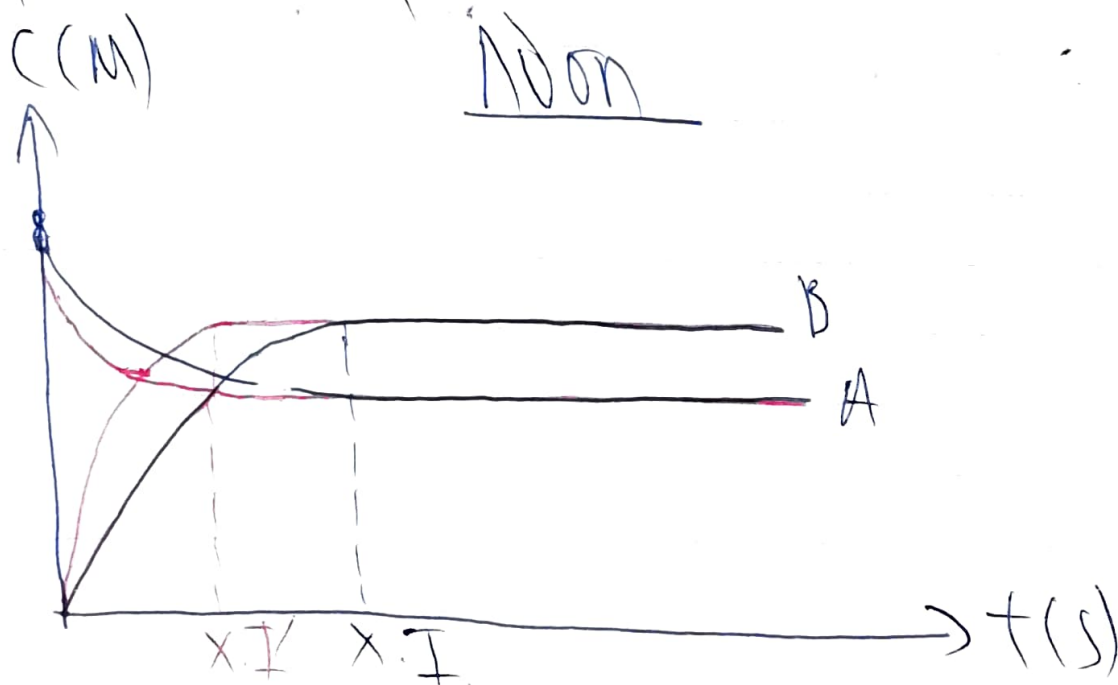
$\theta \uparrow \Rightarrow X.I$ αριστερά $\Rightarrow K_c \downarrow$
 $\theta \downarrow \Rightarrow X.I$ δεξιά $\Rightarrow K_c \uparrow$

Θερμότητα αυξάνεται ($\Delta H \geq 0$)

$\theta \uparrow \text{ ή } \theta \downarrow \Rightarrow \text{X.I. μεταβάλλεται} \Rightarrow \underline{K_c = \sigma_{\theta, \theta}}$

$\Delta - 24^\circ$ ($\Sigma \Sigma_2$ - Θερμότητες - καταλύτες στην X.I.)

Να φτιάξετε ποιοτικό διάγραμμα $G-t$, που περιγράφει την χημική εξίσωση $A(g) \rightleftharpoons 2B(g)$ με και χωρίς καταλύτη



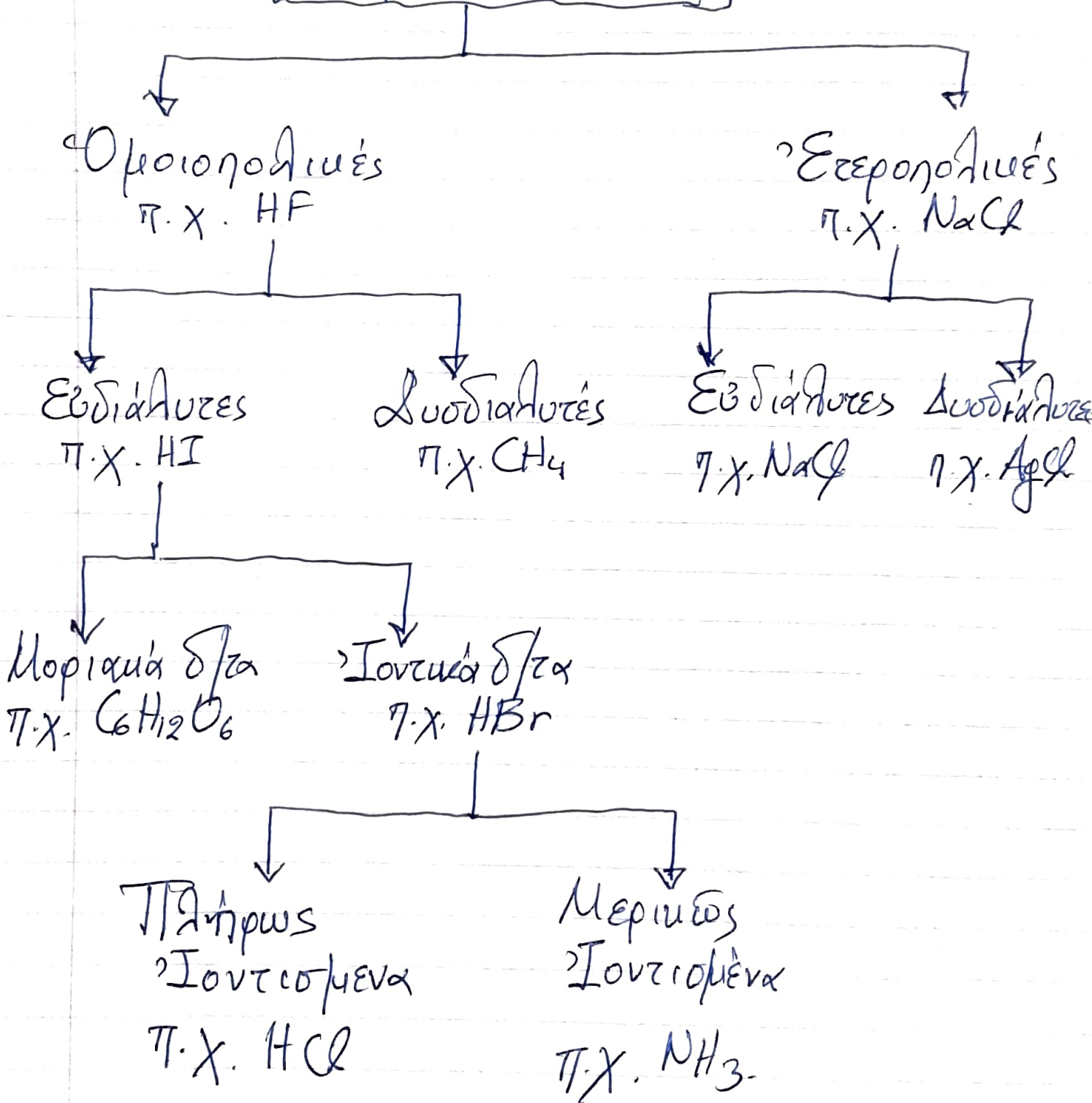
Οι καταλύτες, αυξάνουν την θ και των δύο αντι-
θέτων αντιδράσεων, χωρίς να επηρεάσουν α και
την θέση της X.I.

Έτσι, μετά την $X.I.$ ή $X.I.'$, οι C των σωμάτων
είναι ίσες. Όμως, $t_{X.I.'} < t_{X.I.}$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

① Ιοντισμός-ομοιοπολικές ενώσεις

{ Χημικές Ενώσεις }



② Διάσταση, ιοντισμός, ηλεκτρολύτες

α) Διάσταση:

Καταστροφή κρυσταλλικού πλέγματος, και εμφάνιση ιόντων στο διάλυμα:

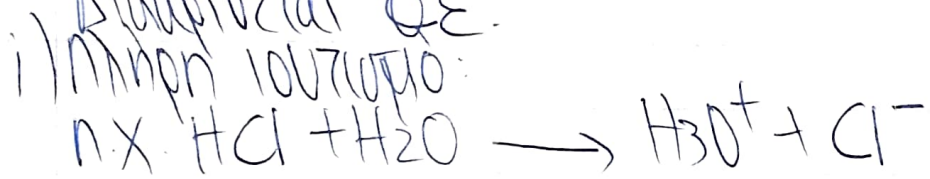


β) Ιοντισμός:

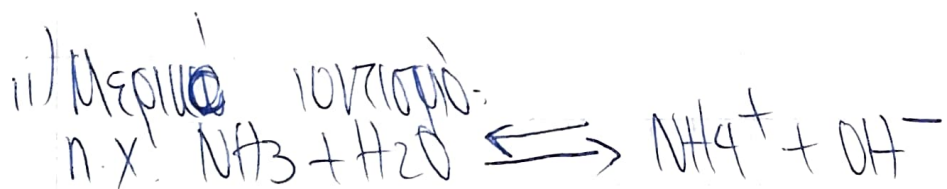
Σχηματισμός ιόντων, κατά την διάλυση ορισμένων ενώσεων στο H_2O .

Διακρίνεται σε:

i) Πλήρη ιοντισμό:



ii) Μερικό ιοντισμό:

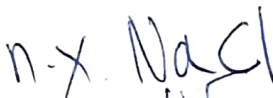


γ) Ηλεκτρολύτες:

Όλες οι ουσίες, δηλαδή οξέα, βάσεις, αλάτια, που δίνουν ηλεκτρικά αγωγά διαλύματα.

Διακρίνονται σε:

i) Ισχυρούς ($\alpha \rightarrow 1$)



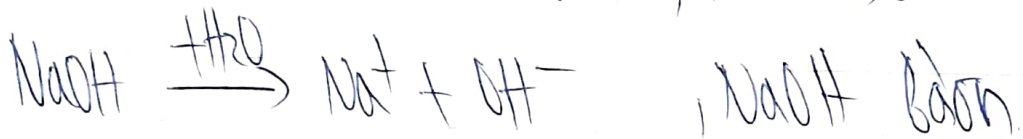
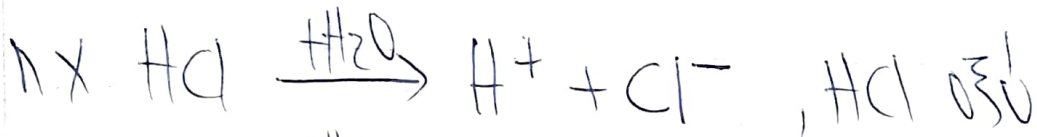
ii) Αδυνείς ($\alpha < 85\%$)



③ Οξέα-Βάσεις κατά Arrhenius και Brønsted-Lowry

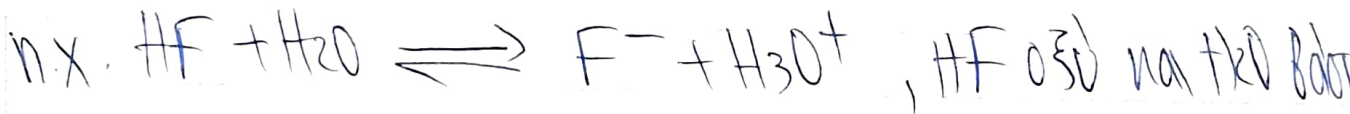
Arrhenius:

Οξέα είναι οι ενώσεις που όταν διαλύονται στο H_2O δίνουν H^+ , ενώ βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλύονται στο H_2O δίνουν OH^- .



Brønsted-Lowry:

Οξέα είναι οι ενώσεις που δίνουν πρωτόνια, ενώ βάσεις οι ενώσεις που δέχονται πρωτόνια.



④ Μεριονεκτήματα θεωριών

Arrhenius:

- i) Περιγράφεται μόνο σε υδατικά διαλύματα
- ii) Δεν μπορεί να ερμηνεύσει την οξύτητα ή βασικότητα στερεών αλάτων π.χ. $NaCN$
- iii) Φαίνεται ότι στα διαλύματα υπάρχουν H^+ , κάτι που δεν συμβαίνει λόγω μικρού μεγέθους του H^+ .

B-L:

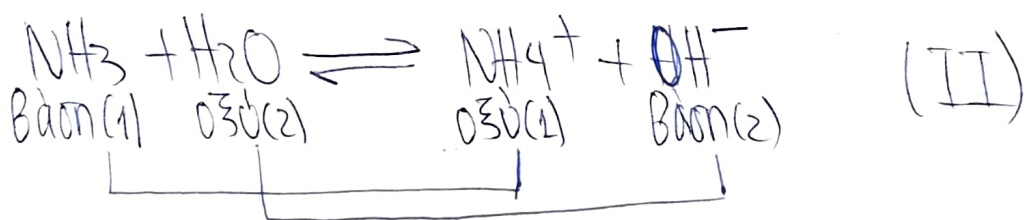
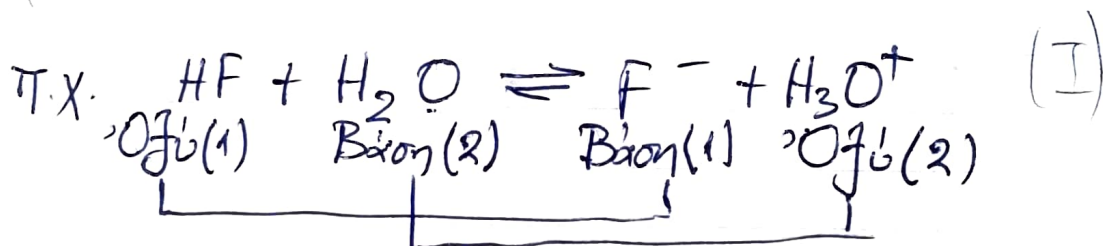
- i) Δεν <<βλέπει>> ότι π.χ. το HCl όταν δεν αυξάνει, η όταν βρίσκεται σε αέρια κατάσταση είναι οξύ.

⑤ Σύγκριση θεωριών (Arrhenius - B.L)

Η θεωρία του B.L είναι γενικότερη από του Arrhenius, ωστόσο ο Arrhenius λειτουργεί συμπληρωματικά με αυτήν.

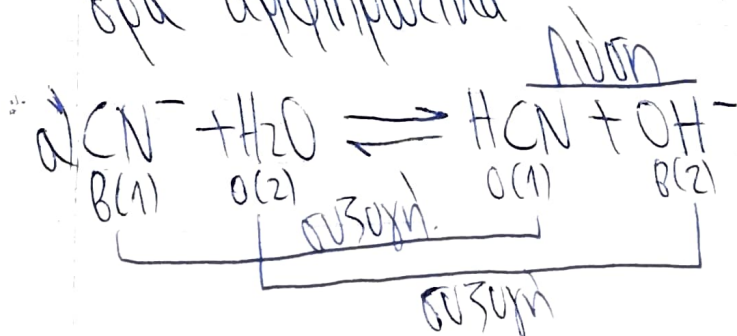
⑥ Αμφιπρωτικές ουσίες

Είναι ουσίες που ~~αλλά~~ συμπεριφέρονται ως οξέα, και ~~αλλά~~ ως βάσεις. Λέγονται και αμφιπρωτικές.



Το H_2O στην (I) είναι βάση και στην (II) είναι οξύ. $\Rightarrow$ Το H_2O είναι αμφιπρωτική ουσία.

η-1° (Αλ-σύζυγη ζεύγη - Αμφιπρωτικές ουσίες)
Στις αντιδράσεις που δίνονται στην άσκηση, χαρακτηρίστε τα συζυγή ζεύγη και χαρακτηρίστε ποια ουσία θα αμφιπρωτικά





Συγκρίνοντας τις αντιδράσεις α, β ή α, γ, παρατηρούμε ότι το H_2O δρα τότε ως οξύ και τότε ως βάση $\rightarrow \text{H}_2\text{O}$ αμφιπρωτική ουσία

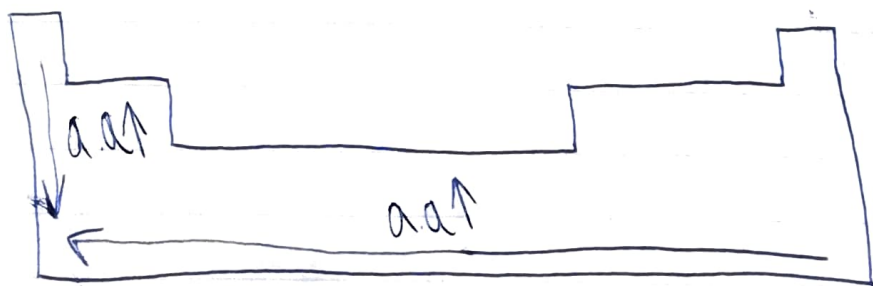
η-20 (Α1)

Στις παραπάνω ενώσεις, γράφτε χωρίς αντιδράσεις, τα συζυγή οξέων-βάσεων.

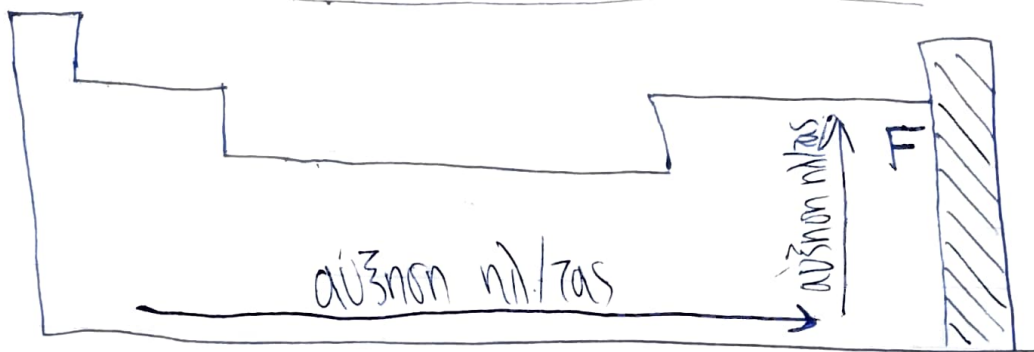
Συζυγέ οξύ	Λύση Ένωση	Συζυγή βάση
$^+ \text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ NH_4^+ H_2SO_4	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ NH_3 HSO_4^-	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ NH_2^- SO_4^{2-}

⑦ Ισχύς οξέων-βάσεων, ατομική αριθμό, εναρμονισμένο φαινόμενο.

I) Αύξηση α.α. στον π.π.



II) Αύξηση ηλεκτροαφυνκτικότητας στον ππ.



III) Επαγωγικό φαινόμενο.

Είναι η μετατόπιση e^- σε έναν δεσμό, λόγω της παρουσίας ατόμων - υποκαταστάτων σε γειτονικές ομάδες.

- Ετσι, χωρίζουμε τους υποκαταστάτες:
• Σε αυτούς που εμφανίζουν -I επαγωγικό φαινόμενο, και <<τραβούν>> τα e^- πάνω τους.



- Σε αυτούς που εμφανίζουν +I επαγωγικό φαινόμενο, και απωθούν τα e^- από πάνω τους



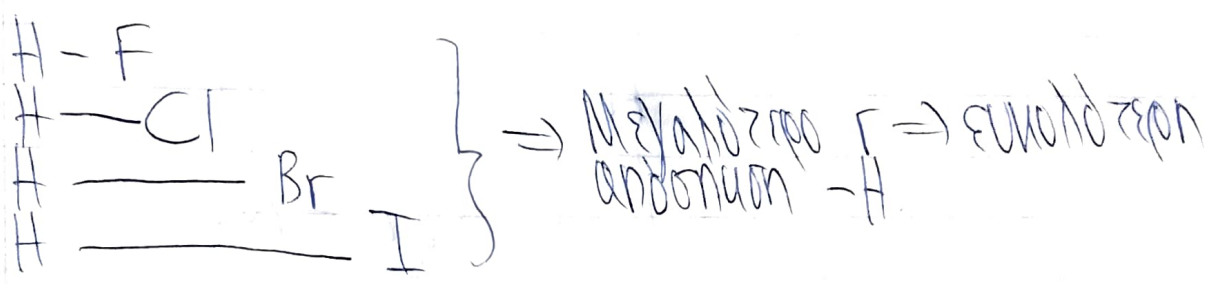
IV) Ισχύς οξέων - βάσεων, με βάση την α.α.

α) Οξέα



αφού $r_F < r_{Cl} < r_{Br} < r_I \Rightarrow$ όσο στον δεσμό $H-X$ μεγαλώνει το r του X , ο δεσμός

$H-X \xrightarrow{\text{εξασθενεί}} \Rightarrow \text{εύκολότερη απόσπαση } -H \Rightarrow \text{ισχυρότερο οξύ} \Rightarrow \text{εδώ το HI}$



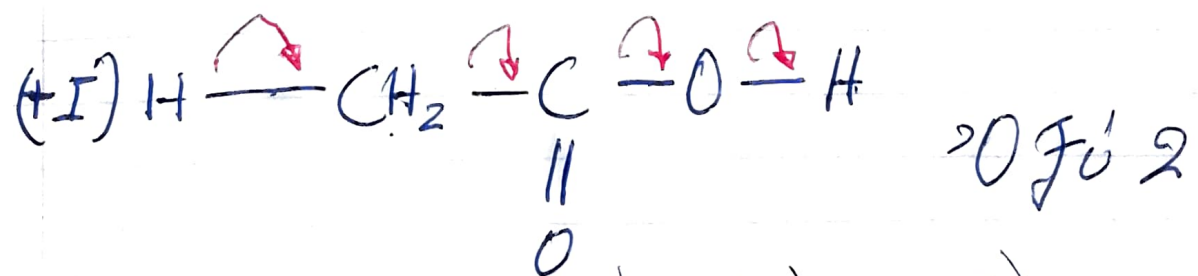
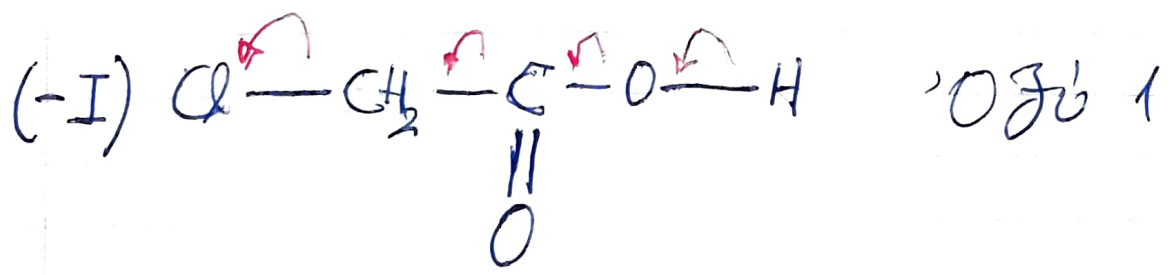
β) Βάσεις

π.χ. $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$.

Αντίθετα με τα οξέα, αφού $r_N < r_P < r_{As} < r_{Sb} < r_{Bi}$, $\Rightarrow$ όσο πιο κοντά είναι το H, τόσο δυσκολότερα αποσπάζεται $\Rightarrow$ εδώ ισχυρότερη βάση η NH_3 .

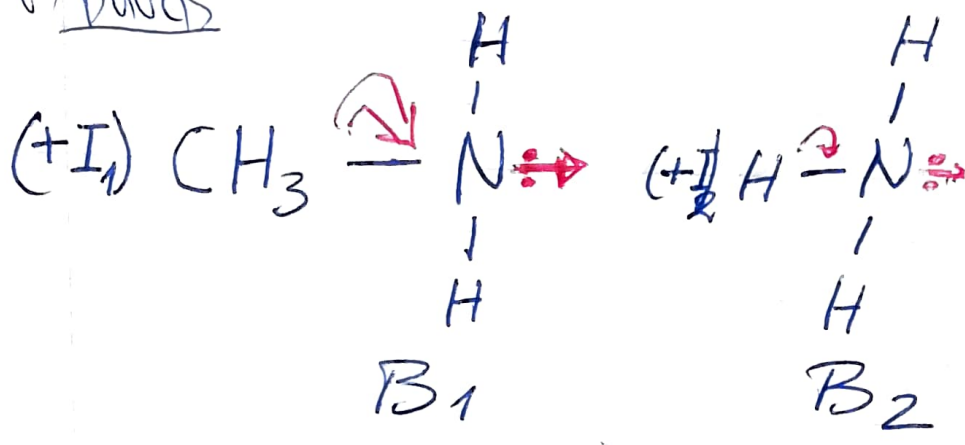
γ) Ισχύς οξέων-βάσεων, με βάση το ηλεκτρονικό φαινόμενο.

α) Οξέα



Λόγω του -I υποκαταστάτη (Cl) στο οξύ 1, τα e^- του δεσμού O-H, μετατονίζονται προς το O, και ο δεσμός εξασθενεί $\Rightarrow$ εύκολότερη απόσπαση $H \Rightarrow$ ισχυρότερο οξύ

Β) Βάσεις



Το CH_3- είναι ισχυρότερος +I υποκαταστάτης από το H $+I_1 > +I_2 \Rightarrow$ <πυρρεχίς> ισχυρότερα e^- στο N $\Rightarrow$ ισχυρότερη η B_1 .

η-3° (A2 - Ισχύς οξέων - βάσεων)

Συγκρίνεται ως προς την ισχύ τους τα παρακάτω ζεύγη οξέων (Νανίβις 2020)

- α) $\text{HCl}(\text{O}_1) - \text{HI}(\text{O}_2)$
- β) $\text{HOC}(\text{O}_3) - \text{HOI}(\text{O}_4)$

α) $\text{H}-\text{Cl} \quad \text{I}$ } $\Rightarrow$ λύση $r_{\text{Cl}} < r_{\text{I}}$, αφού η α-α στον π.η αυξάνεται σε μια ομάδα από πάνω προς τα κάτω $\Rightarrow$ ευκολότερη απο-σπασή $-\text{H}$ στο $\text{HI} \Rightarrow$ το O_2 ισχυρότερο οξύ.

β) $\text{H}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl} \quad \text{I}$ } $\Rightarrow$ Το $\text{Cl}-$ είναι ισχυρότερος -I υποκαταστάτης από το $-\text{I}$, αφού το Cl είναι πιο ηλεκτροαρνητικό (π.η) $\Rightarrow$ Έλκει ισχυρότερα το κοινό ζεύγος $e^- \Rightarrow$ ο δέσμος $\text{O}-\text{H}$ εξασθενεί $\Rightarrow$ ευκολότερη αποσπασή $-\text{H}$ στο $\text{H}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{Cl}$ ισχυρότερο οξύ.

8) Βάσεις ιοντισμού ηλεκτρολύτη (α)

$$\alpha = \frac{\text{moles που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά moles ηλεκτρολύτη}}$$

όπως το α στην ΧΙ.

- Ο α εξαρτάται από:
- φύση ηλεκτρολύτη
 - φύση διαλύτη
 - θερμοκρασία
 - συγκέντρωση ηλεκτρολύτη
 - παρουσία κοινού ιόντος

9) Είδη οξέων - βάσεων

Α. Οξέα

i) Ασθενή - Ισχυρά

→ αν $\alpha < 90\% \Rightarrow$ ασθενή π.χ. $\text{HF}, \text{HCOOH}, \text{HCN}, \text{CH}_3\text{COOH}, \dots$
που δίνουν ΙΙ

→ αν $\alpha \rightarrow 100\% \Rightarrow$ ισχυρά π.χ. $\text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4$
και όλα τα $\text{HOX}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$ (στον
το ιοντισμό), ...
που δίνουν πλήρη ιοντισμό.

ii) Μονοπρωτικά - Πολυπρωτικά

→ Μονοπρωτικά: με ένα άτομο H, π.χ. $\text{HF}, \text{HCl}, \dots$

→ Πολυπρωτικά: Διπρωτικά με 2H, π.χ. H_2S
Τριπρωτικά, με 3H, π.χ. $\text{H}_3\text{PO}_4, \dots$

Β. Βάσεις

i) Ασθενείς - Ισχυρές

→ Ασθενείς: π.χ. NH_3 , CH_3NH_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, ...
δίνουν I^-

→ Ισχυρές: (α → 100%) που δίνουν πλήρη διάσταση
π.χ. NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ..., CH_3O^- , NH_2^- , ...
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
 $\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^-$

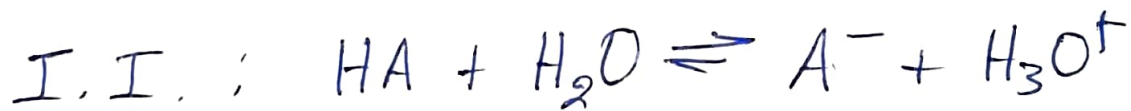
ii) Μονόξινες - Πολυόξινες

→ Μονόξινες: με ένα -OH π.χ. NaOH

→ Πολυόξινες: με δύο ή περισσότερα -OH, π.χ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{Al}(\text{OH})_3$

10) Σταθερές K_a , K_b , K_w

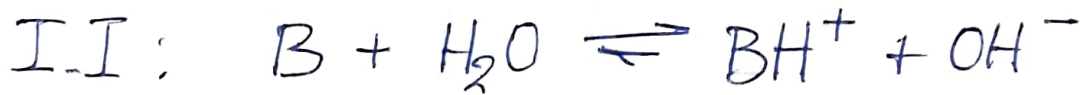
A) Σταθερά Ιοντισμού Όξέων K_a



$$K_{\text{I.I.}} = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \xrightarrow{[\text{H}_2\text{O}] = \text{const.}}$$

$$K_{\text{I.I.}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \Rightarrow K_a = \frac{[\text{A}^-] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

B] Σταθερά Ιοντισμού Βάσεων: K_{basis}



$$K_{\text{I.I}} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B][H_2O]} \xrightarrow{[H_2O] = 55.5} \Rightarrow$$

$$K_{\text{I.I}} \cdot [H_2O] = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

□ Σταθερά Ιοντισμού H_2O , K_{water}



$$K_{\text{I.I}} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O] \cdot [H_2O]} \xrightarrow{[H_2O] = 55.5} K_{\text{I.I}} [H_2O]^2 = [H_3O^+][OH^-]$$

$$\Rightarrow K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Παρατηρήσεις

1) Η $[H_2O]$ σταθερή, αφού για τις K_a, K_b, K_w τα διαλύματα του νερού είναι σταθερά.

$$\rho_{H_2O} = \frac{m}{V} = \frac{1000g}{1L}$$

$$[H_2O] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{1000g}{18 \cdot 1L} = 55.5M$$

Η $[H_2O]$ είναι ενσωματωμένη στις K_a, K_b, K_w

2) Οι σταθερές K_a, K_b, K_w εξαρτώνται μόνο από $\theta^\circ C$.
 οσοδήποτε, σημαίνει όλες οι αυτιοκρασις ιουτισμου
 είναι ενδοθερμικές ($\Delta H > 0$) $\Rightarrow \theta \uparrow \Rightarrow K_a, K_b, K_w \uparrow$

3) Οι K_a, K_b για οποιαδήποτε ουσία, εξαρτώνται από:

- i) την φύση του διαλυτού
 - ii) την φύση του οξέος ή της βάσης.
- π.χ. $K_{aHCl} > K_{aHF}$

4) Τα μέγεθος K_a, K_b σε ίδια $\theta^\circ C$, αποτελούν μέτρο σύγκρισης της ισχύος ενός οξέος ή μιας βάσης. Έτσι π.χ. $K_{aHBr} > K_{aHF} \Rightarrow$ το HBr ισχυρότερο οξύ από το HF.
 Αποφεύγουμε την σύγκριση ισχύος οξέων-βάσεων με τον βαθμό ιοντισμού, γιατί εξαρτάται από πολλούς παράγοντες

5) Η K_w για του καθαρό νερό, σε $\theta = 25^\circ C$, είναι $K_w = 10^{-14}$
 όπως όλες οι K , αυξάνεται με την $\theta \uparrow$
 έτσι π.χ. σε $\theta = 35^\circ C \Rightarrow K_w = 10^{-13} \Rightarrow$
 $pH + pOH = 13 \Rightarrow$ ουδ. σημ $\Rightarrow pH = 6,5$.

6) Οι σταθερές K_a, K_b, K_w , συνδέονται μεταξύ τους

$$K_{a_{HA}} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]}, \quad K_{b_{A^-}} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]}$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+ \quad A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$$

$$\hookrightarrow K_{a_{HA}} \cdot K_{b_{A^-}} = \frac{[H_3O^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \cdot \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = K_w$$

$$\Rightarrow K_w = K_{a_{HA}} \cdot K_{b_{A^-}}$$

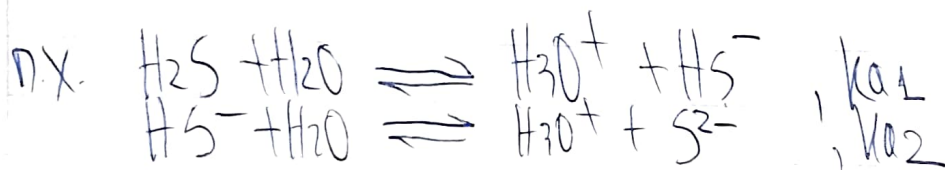
7) Οι σταθερές K_a, K_b δίνω του νόμου αραιώσεως Ostwald, συνδέονται με το α :

$$K_a = \alpha^2 \cdot C_0 \quad \text{και} \quad K_b = \alpha^2 \cdot C_0$$

8) Οι K_a, K_b , έχουν μονάδες $M (mol/L)$, που παραλείπονται

9) Στα ισχυρά οξέα, $K_a \gg 1$, ενώ στα ασθενή $K_a \ll 1$.
 π.χ. αν $K_a = 10^{-4}$ και μικρότερο $\Rightarrow$ αδθ. οξύ.
 Αντιστοίχα στις βάσεις

10) Τα πολυπρωτικά έχουν τόσες σταθερές ιοντισμού, όσα και τα στάδια που ιοντίζονται.



$$\text{Ισχύει } K_{a1} \gg K_{a2}$$

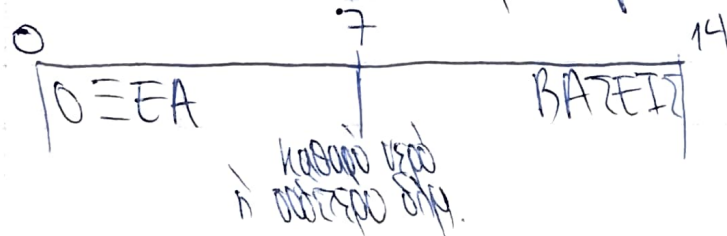
11) Έννοια του pH

Το pH είναι μέτρο οξύτητας για ένα ένα διάλυμα και ορίζεται.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad \text{και} \quad pOH = -\log [OH^-]$$

Παρατηρήσεις

1) Σε $\theta = 25^\circ C$, οι τιμές pH είναι συνήθως



12) Διαλύματα Ισχυρών Πάρεκτοντων

Στα διαλύματα αυτά, έχουμε ισχυρά οξέα που ιοντίζονται πλήρως και ισχυρές βάσεις και άρα η μέση διάσταση, χωρίς ιοντισμό των ιόντων τους.

Ισχυρόν οι ίδιοι τύποι που έχουμε δει στα διαλύματα

Όσοσο, τα όρια pH δεν είναι το 0 και το 14, αφού υπάρχουν διαλύματα π.χ. $\text{HCl } 10\text{M} \Rightarrow \text{pH} = -1$

2) Όσο πιο όξινο είναι ένα διάλυμα, το $\text{pH} \rightarrow 0$, ενώ όσο πιο βασικό, το $\text{pH} \rightarrow 14$

3) Όταν σε μια βάση προσθέσουμε οξύ, το pH πάντα μειώνεται. (αντίστροφα για τα οξέα.)

4) Ανάλογα, ως γνωρίζουμε ότι π.χ. $[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-3} \text{M} > 10^{-3}$
 $\Rightarrow \text{pH} < 3$.

5) Όταν αραιώνουμε (με H_2O) ένα διάλυμα οξέος, το pH πάντα αυξάνεται.

Σε ισχυρά οξέα, αραιωση 10 φορές από του αρχικά όγκο ($V_1 = 10 \text{V}_2$), ανεβαίνει το pH κατά μια μονάδα.

π.χ. $\text{pH}_\text{Α} = 2 \Rightarrow \text{pH}_\text{Β} = 3$.

Σε ασθενή οξέα, όταν $V_1 = 10 \text{V}_2 \Rightarrow$ μεταβολή pH κατά μισή μονάδα $\Rightarrow$ π.χ. $\text{pH}_\text{Α} = 2 \rightarrow \text{pH}_\text{Β} = 2,5$.
 (αντίστροφα στις βάσεις.)

6) Σε πολύ αραιά διαλύματα (ισχυρών) οξέων ή βάσεων, για τον υπολογισμό του pH λαμβάνουμε υπόψη τον ιοντισμό του H_2O . Έτσι π.χ. διάλυμα HCl με $[\text{HCl}] = 10^{-8} \text{M}$ έχει $\text{pH} < 7$ ($\text{pH} \rightarrow 7^-$)

7) $\text{pH} = 7$, σε $\theta = 25^\circ\text{C}$, αφορά ασθενή διαλύματα ή καθαρό H_2O , μόνο σε αυτήν την θερμοκρασία γνωρίζοντας ότι $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$, $K_\text{H}_2\text{O}$
 ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδοθερμική αντίδραση
 $\Rightarrow \theta \uparrow$, μετατόπιση Ι.Ι. δεξιά $\Rightarrow$ π.χ. $K_\text{H}_2\text{O}(35^\circ\text{C}) > K_\text{H}_2\text{O}(25^\circ\text{C})$
 $\Rightarrow K_\text{H}_2\text{O} = 13$ $\text{pH} = \text{pOH} = 6,5$. (*)

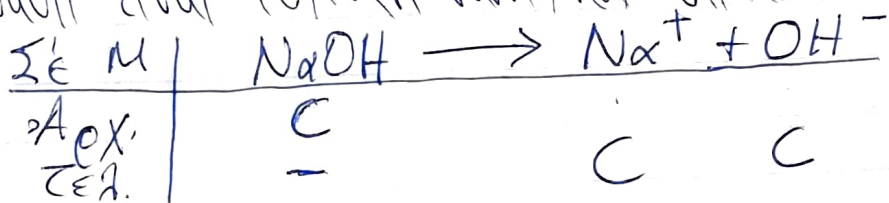
Β' Κατηγορία Ασκήσεων
Διαλύματα Ισχυρών Ηλεκτρολυτών

ΤΤ-40 (Β₁ - Άηδός υδατολογισμός pH)

- Δίνεται το pH των διαλυμάτων:
- α) [NaOH] = 0,0001M , β) [HCl] = 0,01M
 γ) [NaCl] = 0,3M

Λύση

α) Το NaOH είναι ισχυρή βάση, και διασπάται πλήρως.

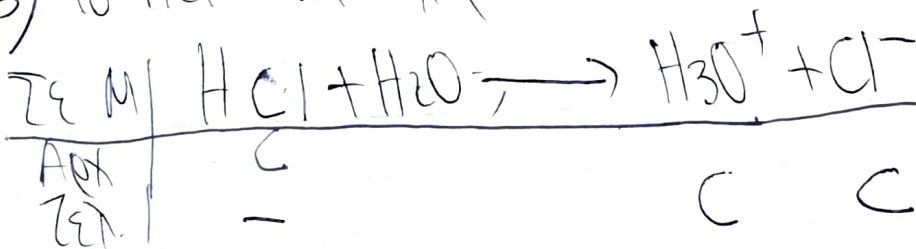


$$[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{M} = C$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-4} = 4$$

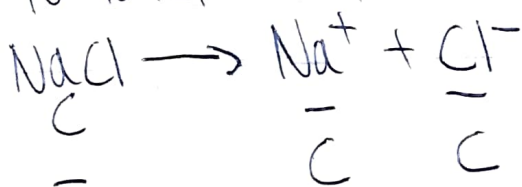
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - 4 = 10 \Rightarrow \text{pH} = 10$$

β) Το HCl είναι ισχυρό οξύ και ιοντίζεται πλήρως.



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

γ) Το NaCl είναι άλας, και διασπάται πλήρως



Τα ιόντα Na^+ και Cl^- δεν δίνουν H^+
 με το $\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{pH} = 7$.

$\text{pH} = 5$ (Β2 - Χρήση βασικών τύπων)

Υπολογίστε το pH των παρακάτω διαλυμάτων.

α) Δίψα με $0,1 \text{ mol}$ Ca(OH)_2 σε $V = 20 \text{ L}$
 β) Δίψα HCl $0,4 \text{ M}$ αραιωμένο 10 φορές του
 αρχικού του όγκου.

γ) Δίψα NaOH με $0,3 \text{ g}$ NaOH σε $V = 1 \text{ L}$, στο οποίο
 προσθέτω $0,1 \text{ g}$ NaOHCl
 δ) Δίψα $0,46 \text{ M}$ HI , $V = 1 \text{ L}$, που αναμιγνύεται
 με δίψα $0,06 \text{ M}$ HI με $V = 9 \text{ L}$

$$[\text{Ca(OH)}_2] = \frac{n}{V} = \frac{\frac{\text{Μολ}}{0,1}}{20} = \frac{5}{1000} = 0,005 \text{ M}$$

Τα Ca(OH)_2 είναι ισχυρή βάση, και διίσταται πλήρως



$$C = 0,005 \text{ M} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 0,01 \text{ M}$$

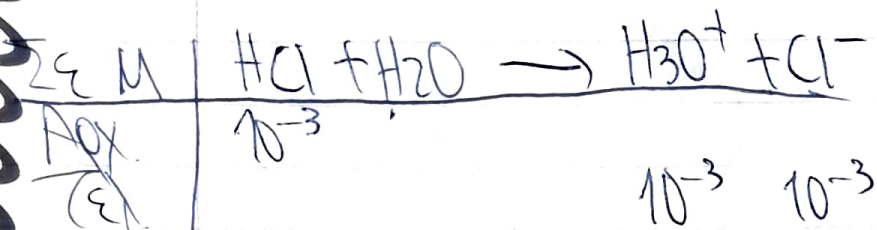
$$\Rightarrow \text{pOH} = 2$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 12$$

$$\text{b) } C_A \cdot V_A = C_T \cdot V_T \quad V_T = 10 \text{ VA} \Rightarrow C_T = \frac{C_A \cdot V_A}{10 \text{ VA}} \Rightarrow C_T = \frac{0,01}{10}$$

$$\Rightarrow C_T = 10^{-3} \text{ M}$$

Το HCl είναι ισχυρό οξύ, και ιοντίζεται πλήρως

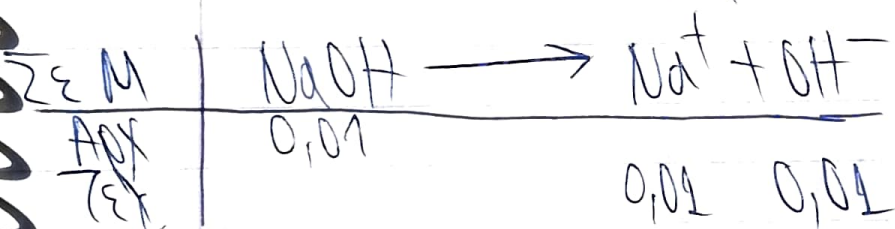


$$pH = -3$$

γ) $m_{NaOH} = m_1 + m_2 = 0,3 + 0,1 = 0,4g$ $V = σταθ.$

$$[NaOH] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{0,4}{40 \cdot 1} = \frac{4}{400} = 0,01M$$

Τα NaOH είναι ισχυρή βάση και διασπάται πλήρως



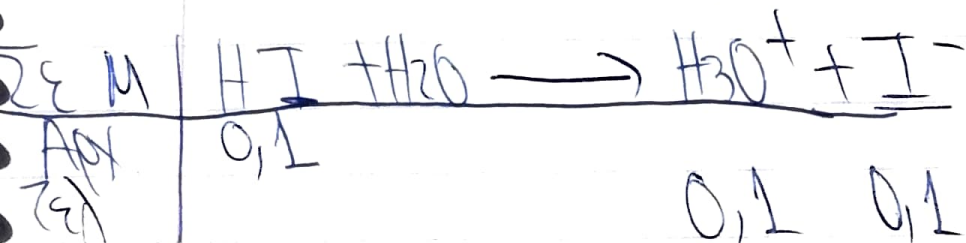
$$pOH = 2 \Rightarrow pH = 12$$

δ) Ανάμειξη: $C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C_T \cdot (V_1 + V_2) \Rightarrow$

$$\Rightarrow 0,46 \cdot 1 + 0,06 \cdot 9 = C_T \cdot (9 + 1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0,46 + 0,54 = 10 C_T \Rightarrow C_T = 0,1M$$

Το HI είναι ισχυρό οξύ και ιοντίζεται πλήρως



$$pH = 1$$

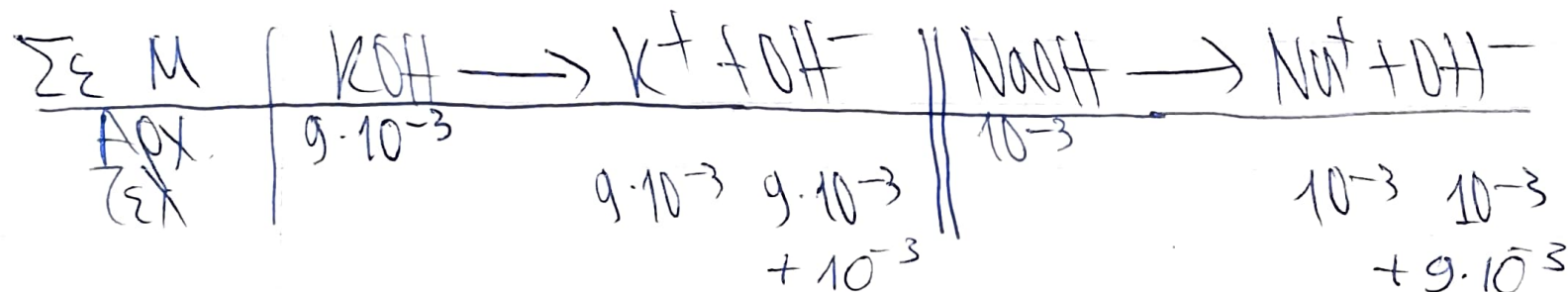
η-6° (B3 - Συνδυασμένη δίοη η περιστατικών ισχυρών οξέων - βάσεων)

Σε δίοη. κοή 0,009M ηε V=1L, προσέχουμε 0,04g NaOH(s). PH=;.

Η προσέχουνη ^{NaOH} ουσία δεν μεταβάλλει το pH.

$$[NaOH] = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_r \cdot V} = \frac{0,04}{40 \cdot 1} = \frac{4}{4000} = 10^{-3} M$$

Το κοή και το NaOH είναι ισχυρές βάσεις και διασπώνται πλήρως.



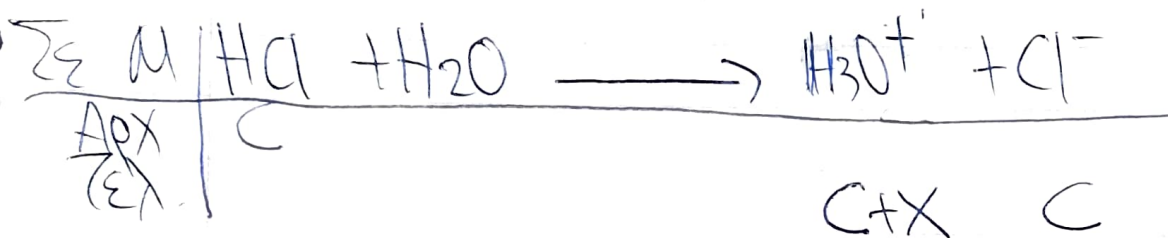
$$[OH^-] = [OH^-]_1 + [OH^-]_2 = 10^{-2} M$$

$$pOH = 2 \Rightarrow pH = 12$$

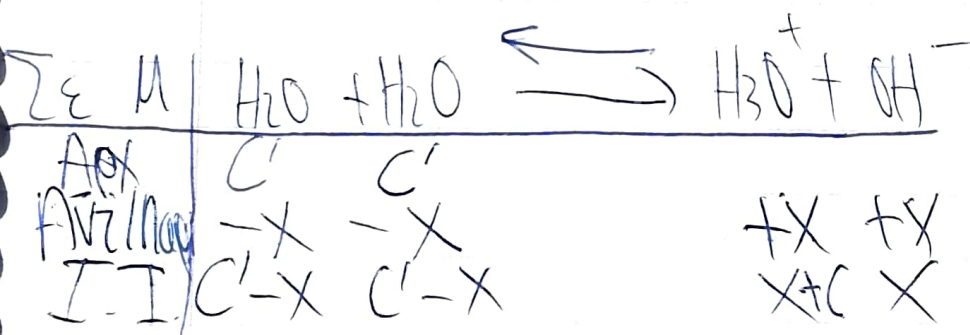
Π-7° (B4- Να λαμβάνετε υπόψη ο ιοντισμός του H_2O)
 Ποιο το pH διαλύματος $HCl=10^{-7} M$ ($pH > 7$ ή $pH < 7$)

Λύση:

Το HCl είναι ισχυρό οξύ και ιοντίζεται πλήρως.



Όμως, σε πολύ αραιά διαλύματα ισχυρών ηλεκτρολύτων, λαμβάνεται υπόψη και ο αυτοϊοντισμός του H_2O .



Έτσι, στο διάλυμα τελικά έχω: $[H_3O]^+ = C+X$,

$[OH]^- = X \Rightarrow [H_3O]^+ > [OH]^- \Rightarrow pH < 7$

* Υπολογισμός pH: $K_w = 10^{-14} \Rightarrow \underline{(C+X) \cdot X} = 10^{-14}$

$\Rightarrow 10^{-7} X + X^2 = 10^{-14} \Rightarrow X \approx 6,1 \cdot 10^{-8} \Rightarrow$

$\Rightarrow pH \approx 6,97, \quad pOH \approx 7,03$

Π-80 (B5 - διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη που προσέχεται από περίπου εξουδε-
τερωτή).

Σε διάλυμα HCl με $V=1L$ και $0,05 \text{ mol HCl}$
πίχνω $0,04 \text{ mol NaOH}$ με $V=0,2 \text{ L}$ $\text{pH}=?$

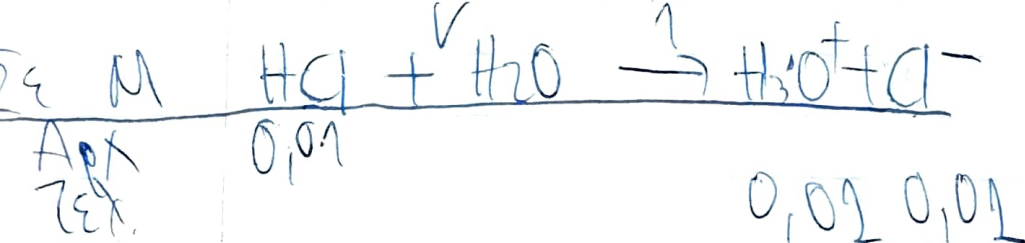
$V=1L$ 2 mol	HCl + NaOH $\xrightarrow{\text{λύση}}$ NaCl + H ₂ O			
Αρχ	0,05	0,04		
Αντ	0,04	-0,04		
Παρ			0,04	0,04
Τελ	0,01	0	0,04	0,04

Το παραχόμενο άλας NaCl διασπάται πλήρως
 $\text{NaCl}_{(\text{αα})} \rightarrow \text{Na}^+_{(\text{αα})} + \text{Cl}^-_{(\text{αα})}$

Τα ιόντα Na^+ και Cl^- που παραχονται, δεν
 δίνουν I I με το H_2O . $\Rightarrow$ δεν επηρεάζουν
 το pH.

Άρα το pH καθορίζεται μόνο από το HCl

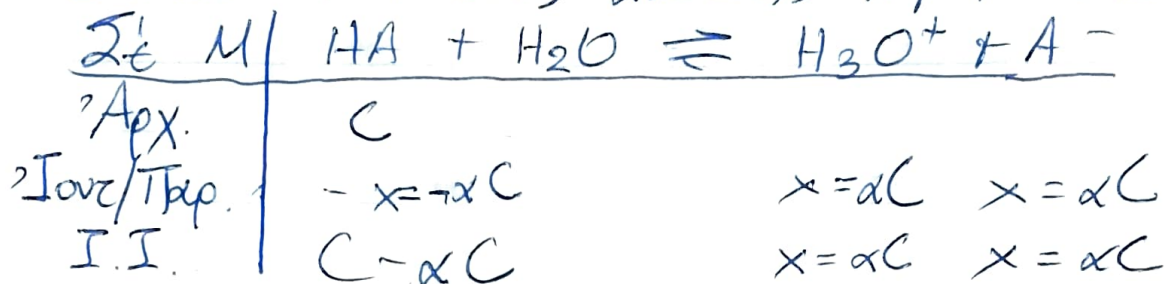
$$C_{\text{HCl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{1} = 0,01 \text{ M}$$



$$C_{\text{H}_3\text{O}^+} = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \underline{\text{pH} = 2}$$

13) Νόμος Αραίωσης Ostwald

Έστω HA ένας ασθενής ηλεκτρώλυς τότε:



$x = \alpha C$ άφού $\alpha = \frac{x}{C}$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C - \alpha C} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

Ν. Αραίωσης: αν $\alpha \leq 10\%$, ή $\alpha \leq 0,1 \Rightarrow$

$$1 - \alpha \approx 1 \Rightarrow K_a = \alpha^2 C$$

ή $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$ ή $K_a = \frac{x^2}{C} \Rightarrow K_a = \frac{x^2}{C}$

Ομοίως για βάσεις $K_b = \alpha^2 C$ ή $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$

$K_b = \frac{x^2}{C}$ ή $x = \sqrt{K_b \cdot C}$

Η Γ' παρατήρηση ασκήσεων περιλαμβάνει
ασκήσεις με έναν ασθενή ηλεκτρώλυτη και ΙΙ

n-9° (F₂ - διάλυμα ασθενούς οξέος)

Νοίω το pH διαλύματος HF 0,01M με $\alpha = 0,1$
 $K_a =$;

Το HF είναι ^{Νύση} ~~ασθενές~~ οξύ, και δίνει Ι.Ι

$\Sigma \epsilon$ M	HF + H ₂ O $\rightleftharpoons$ H ₃ O ⁺ + F ⁻	
Αρχ	C	
Ioniz/Map	- $\alpha \cdot C$	$\alpha \cdot C$ $\alpha \cdot C$
I.I.	C - $\alpha \cdot C$	$\alpha \cdot C$ $\alpha \cdot C$

$$[H_3O]^+ = \alpha \cdot C = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} M \Rightarrow pH = 3$$

$$K_a = \alpha^2 \cdot C = 0,01 \cdot 0,01 = 10^{-4}$$

n-10° (F₂ - διάλυμα ασθενούς βάσης).

Νοίω το pH διαλύματος NH₃ 0,1M, με $K_b = 10^{-5}$

Η NH₃ είναι ^{Νύση} ~~ασθενής~~ βάση και δίνει Ι.Ι.

$\Sigma \epsilon$ M	NH ₃ + H ₂ O $\rightleftharpoons$ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	
Αρχ	C	
Ioniz/Map	-x	+x +x
I.I.	C - x	x x

$$K_b = 10^{-5} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x^2}{C-x} \Rightarrow x = \sqrt{10^{-5} \cdot C}$$

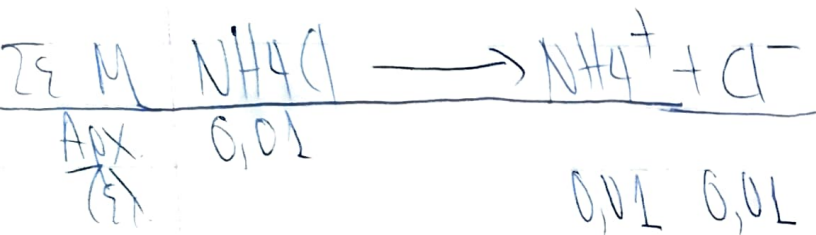
$$\Rightarrow x = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} \Rightarrow x = 10^{-3} M \Rightarrow [OH^-] = x = 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$

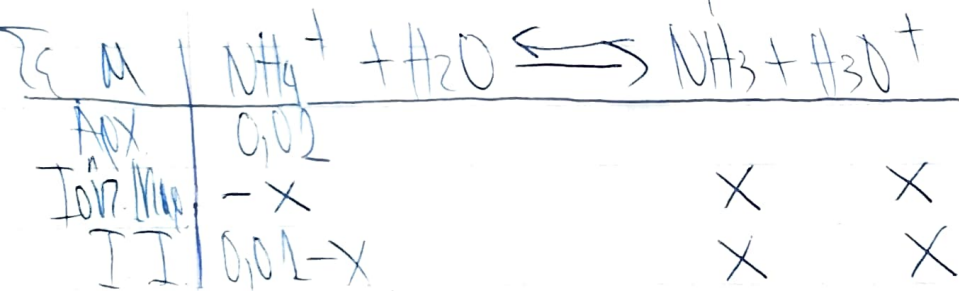
Π-11° (Γ3 - Διάλυμα ασθενούς οξέος, που προκύπτει από διάλυση αλάτος, π.χ. NH_4Cl).

Ναίο το pH διαλύματος NH_4Cl , 0,01M, $K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$

Το NH_4Cl είναι ^{λύση} άλας που διασπάται πλήρως



Το NH_4^+ , δίνει Ι.Ι. με το H_2O , ενώ το Cl^- όχι.



$$K_w = K_{b_{\text{NH}_3}} \cdot K_{a_{\text{NH}_4^+}} \Leftrightarrow K_{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{K_w}{K_{b_{\text{NH}_3}}} =$$

$$\Rightarrow K_{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$K_{a_{\text{NH}_4^+}} = \frac{x \cdot x}{0,01-x} \Leftrightarrow 10^{-9} = \frac{x^2}{10^{-2}} \quad \Rightarrow x^2 = 10^{-11}$$

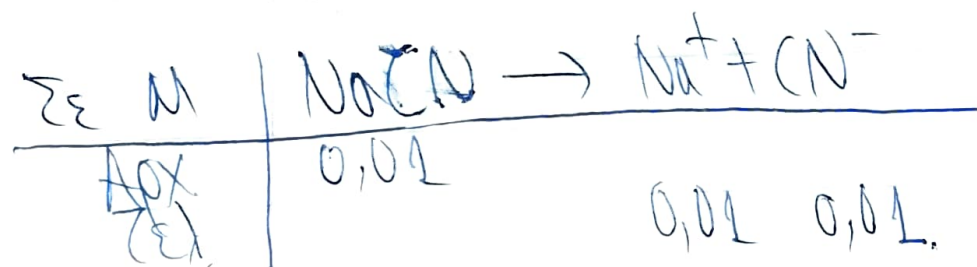
$$x = 10^{-5,5} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-5,5} \Rightarrow \text{pH} = 5,5$$

n=12° (Γ4 - διάλυμα ασθενούς, ελαφρύ που ηαίνεται
από διάσπαση άλατος, π.χ. KF).

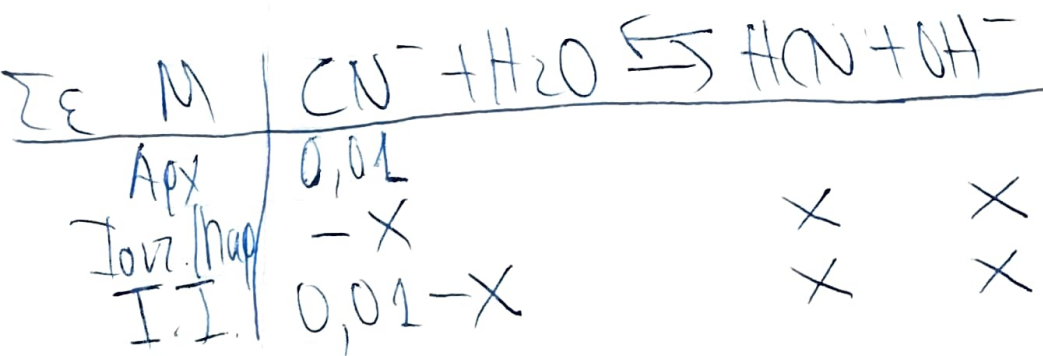
Ποιο το pH διαλύματος NaCN, 0,01M εάν $\alpha_{CN^-} = 0$.

Λύση

Το NaCN είναι άλας και διασπάται πλήρως.



Το Na⁺ δεν δίνει Ι.Ι. με το H₂O, ενώ το CN⁻ δίνει



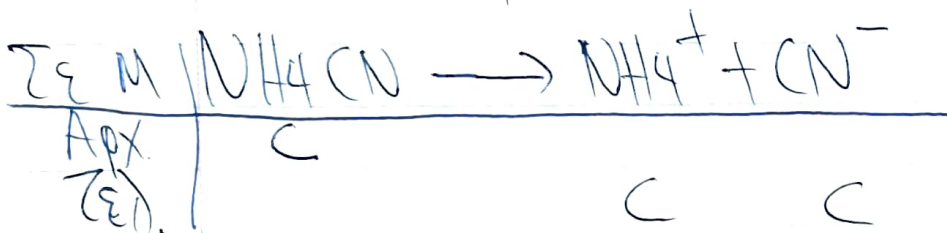
$$\frac{X}{0,01} = \alpha_{CN^-} \Leftrightarrow 0,1 = \frac{X}{0,01} \Rightarrow X = 0,001 M$$

$$[OH^-] = 10^{-3} M \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow \underline{pH = 11}$$

Π-13° (Γ5 - διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης ή ουδέτερο που προήλθε από διάσταση αλατος π.χ. NH_4F)

Τι διάλυμα προκύπτει (οξύ, βασικό ή ουδέτερο), από την διάσταση αλατος NH_4CN ; Δίνονται $K_{\text{aNH}_4^+} = 4,9 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{bCN}^-} = 1,8 \cdot 10^{-10}$.

Το NH_4CN είναι ^{λύση} άλας; έστω με συγκέντρωση C, και διασπάται πλήρως.



Τα παραχόμενα ιόντα NH_4^+ , CN^- δίνουν ΙΙ με το H_2O .
Επειδή έχουμε ίδιες C ή $[\text{NH}_4^+] = [\text{CN}^-] = C$,
έλεγχω την οξύτητα του διαλύματος με βάση τις K.
Έστω $K_{\text{aNH}_4^+} > K_{\text{bCN}^-} \Rightarrow \text{pH} < 7$ (διάλυμα οξύνο.)

Π-14° (Γ6 - διάλυμα υποπληρών Γ3, Γ4, Γ5 (αλάτων), που προήλθε με πλήρη εξουδετέρωση οξέος-βάσης)

Ποιο το pH διαλύματος HCOOH 0,01 mol σε $V = 1\text{L}$, στο οποίο προσθέτουμε 0,4g NaOH (s), χωρίς μεταβολή V. Δίνεται $K_{\text{aHCOOH}} = 10^{-4}$.

$$m_{\text{NaOH}} = \frac{m}{M} = \frac{\overset{\text{λύση}}{0,4}}{40} = 0,01 \text{ mol NaOH}$$

Το NaOH εξουδετερώνεται με το HCOOH

$\Sigma \epsilon \text{ mol}$	$\text{HCOOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{H}_2\text{O}$			
Apx	0,01	0,01		
Avr. mop	-0,01	-0,01	0,01	0,01
$\Sigma \epsilon$	0	0	0,01	0,01

Το HCOONa είναι άλας και διασπάται πλήρως

$\Sigma \epsilon \text{ M}$	$\text{HCOONa} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Na}^+$
Apx	0,01
$\Sigma \epsilon$	0,01 0,01

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{1} = 10^{-2}$$

Το HCOO^- δίνει Ι.Ι. με το H_2O , ενώ το Na^+ όχι.

$\Sigma \epsilon \text{ M}$	$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$
Apx	0,01
Ιοντ. mop	-X
Ι.Ι.	0,01-X
	+X
	X

$$K_a = 10^{-4} \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{X^2}{0,01-X} = 10^{-10} \Rightarrow X^2 = 10^{-12} \Rightarrow X = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{pOH} = 6 \Rightarrow \underline{\text{pH} = 8}$$

Π-15° (Γ- Διαλύματα όπου των παραπάνω κατηγοριών, για τα οποία δεν ισχύει ο νόμος αραιώσεως του Ostwald).

Νοίτο το pH διαλύματος ασθενούς οξέος HA 0,1M, με $K_a = 0,2$
Λύση.

Το HA είναι ασθενές οξύ, και δίνει Ι.Ι.

Σε Μ	$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$		
Αρχ	0,1		
Ion. της	-x	x	x
Ι.Ι.	0,1-x	x	x

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{0,2}{0,1}} = \sqrt{2} > 0,1 \text{ } \Rightarrow \text{δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις} \Rightarrow \text{δχι Ostwald.}$$

$$K_a = \frac{x^2}{0,1-x} \Rightarrow \frac{x^2}{0,1-x} = 0,2 \Rightarrow x^2 + 0,2x - 0,02 = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = -0,15 \text{ M απορ.}$$

$$x_2 = 0,03 \text{ M δεκτήη.}$$

$$[H_3O]^+ = 0,03 \approx 0,01 \text{ M} \Rightarrow \text{pH} \approx 2$$

Π-16° (Γ-)

14) Επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

Ε.Κ.Ι. είναι τα διαλύματα στα οποία έχουμε κοινό ιόν που δίνει Ι.Ι. με το H_2O . π.χ. HF/KF , NH_3/NH_4Cl , HA/HB , ...

Παρατηρήσεις

- 1) Η Ε.Κ.Ι. μειώνει πάντα το α του ασθενούς οξέος ή βάσης, ενώ αφήνει αμετάβλητες τις K_a, K_b .
- 2) Συνήθως, δημιουργούμε ασθενές Ε.Κ.Ι. όταν σε ασθενή ή ηλεκτρολύτη, π.χ. HF , προσθέσω αντίστοιχο άλας π.χ. KF .

15) Ρυθμιζόμενα Διαλύματα (P.A.)

A) Ορισμός - εξίσωση H-H

P.A. είναι μία ειδική περίπτωση διαλύματος Ε.Κ.Ι., όπου το pH τους παραμένει πρακτικά σταθερό, ακόμα και μετά την προσθήκη μικρής ποσότητας ισχυρού οξέος ή βάσης

Εξίσωση H-H (Henderson-Hasselbach)

π.χ. Στην περίπτωση όπου σε ένα διάλυμα υπάρχει ένα ασθενές οξύ και η συζυγή του βάση π.χ. HF/KF
 τότε $\text{KF} \rightarrow \text{K}^+ + \text{F}^-$ $\text{HF} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{F}^-$
 (1) (1) (1) II: C-X X X

$$K_{a\text{HF}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \Leftrightarrow -\log K_a = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$\Leftrightarrow \text{p}K_a = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log [\text{F}^-] + \log [\text{HF}] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{F}^-] - \log [\text{HF}] \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad \text{H-H.}$$

Προεκτείνοντας και κάνοντας αριθμητικές προσεγγίσεις, έχω:

$$\text{pH} = \text{p}K_{a\text{HF}} + \log \frac{x + C_1}{C_1 - x} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a\text{HF}} + \log \frac{C_1}{C_1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{p}K_{a\text{HF}} = \text{pH} + \log \frac{C_1}{C_1}$$

Με παρόμοιο τρόπο, αποδεικνύεται ότι σε βασική διαλύματα έχουμε $pOH = pKb + \log \frac{[ΣΥ.Ο.ΣΥ.]}{[Α. ΒΑΣΗ]}$
 ή $pKb = pOH + \log \frac{[Α. ΒΑΣΗ]}{[ΣΥ.Ο.ΣΥ.]}$

Β) Τρόποι παρασκευής Ρ.Δ.

- Παρασκευάζουμε Ρ.Δ.:
- Με ανάμειξη ασθενούς οξέος με συζυγή βάση
 - Με φιλκή εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Τα παραπάνω δίνουν αζίνα, διαλύματα. Αυτισοίχα, παρασκευάζουμε και βασικά.

Γ) Ανόρθιση ύπαρξης Ρ.Δ.

Για την ανόρθιση ύπαρξης Ρ.Δ., απαιτούνται 2 προϋποθέσεις:

- Διαλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη με το αντίστοιχο άλας. π.χ. HF
- Παραληντές στήγειες, μέγιστο και $\frac{1}{100}$ για του ασθενούς ηλεκτρολύτη με το αντίστοιχο άλας.
 π.χ. ορακά είναι Ρ.Δ. ένα διάλυμα της μορφής $0,1M HF // 0,001M KF$.

Δ) Δράση Ρ.Δ. - ροθμιστική ικανότητα

Η δράση του Ρ.Δ. φαίνεται, καθώς όταν προσθέτουμε σ' αυτό μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος ή βάσης, η τιμή του αραιώνεται σε μεταβολή του pH.

Ex. n.x. NaOH σε P.A. $\text{HF} / \text{NaF} \Rightarrow$ Silver
 $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$ και το NaOH

$\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[illegible]

NH₄Cl.
 P. D₂: 0,3M NH₃, 0,5M

E) Amplexa proprius maxillaris P.1

- 1) Με προσέγγιση ψευδών στοιχείων
2) Με ψευδή απάντηση ώστε να μην ισχυριστείται

2. Хронология Р.Д.

- ii) ~~Στην~~ ~~ανα~~ ~~πύλη~~ ~~χρησία~~
 iii) ~~Στην~~ ~~διο~~ ~~χρησία~~
 iv) ~~Στην~~ ~~ιστορία~~, ~~από~~ ~~βρίσκονται~~ ~~στα~~ ~~πρωτότυπα~~ ~~υφά~~
~~Ζωών~~ ~~και~~ ~~φύταν.~~

1-170 (Δ1 - Διαλυμα ασθενούς οξέος με ισχυρό οξύ.
π.χ. HF/HCl).

Ποιο το pH και το α διαλύματος 0,01M HCN
με $V=1L$.

- α) πριν από την προσθήκη HCl
β) μετά την προσθήκη 0,365g HCl ($V=σταθ$) με
 $K_{a(HCN)} = 10^{-6}$

Λύση

- α) Πριν από την προσθήκη HCl έχω:

Σε M	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$		
Αρχ.	0,01		
Τελ./Πα	-x	+x	+x
Ι.Ι.	0,01-x	x	x

$$K_{a(HCN)} = 10^{-6} \Rightarrow \frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-6} \Rightarrow x = 10^{-4} M$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4} \Rightarrow \underline{pH = 4}$$

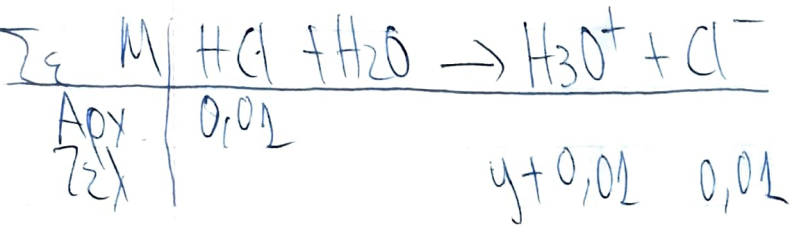
$$\alpha = \frac{10^{-4}}{10^{-2}} = 10^{-2} = 1\%$$

- β) Μετά την προσθήκη HCl έχω:

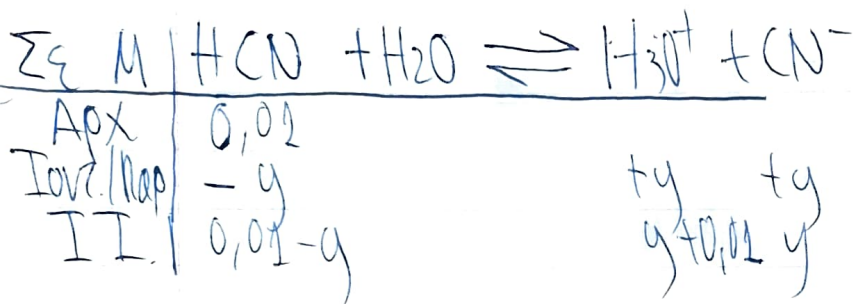
$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{0,365}{36,5} = 0,01 \text{ mol}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{1} = 0,01 M$$

Το HCl είναι ισχυρό οξύ και ιοντίζεται πλήρως



Το Cl⁻ δεν δίνει ΙΙ με το H₂O.



E.K.I. [H₃O⁺] = 0,02 + y = 10⁻² M ⇒ pH = 2.

$\alpha = \frac{y}{0,02} \text{ ①}, K_a(\text{H}_2\text{CN}) = 10^{-6} \Rightarrow \frac{(y+0,02) \cdot y}{0,02-y} = 10^{-6}$

⇒ $\frac{0,02y}{0,02} = 10^{-6} \Rightarrow y = 10^{-6}$ όρα ισχύουν οι προσεγγίσεις

① ⇒ $\alpha' = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} = 10^{-4} < \alpha \quad \text{ή} \quad \alpha' = 0,01\%$

η-18° (Δ₂ - Διαλυμα ασθενούς βάσης και ισχυρής βάσης
π.χ. NH₃ / NaOH)

Ποιο το pH και το α διαλύματος 0,001M NH₃ σε V=2L.

- α) πριν την προσθήκη KOH,
β) Μετά την προσθήκη KOH(s) 11,2g σε V=σταθ.
K_b(NH₃) = 10⁻⁵

Νύκτ

α) Πριν την προσθήκη ΚΟΗ, έχω:

H NH₃ είναι ασθενές βάση, και δίνει ΙΙ με το H₂O.

Σε Μ	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻		
Αρχ	0,001		
Ιοντ./μολ	-x	+x	+x
ΙΙ	0,001-x	x	x

$$K_b(NH_3) = 10^{-5} \Rightarrow \frac{x^2}{0,001-x} = 10^{-5} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x = 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow pOH = 4$$

$$\Rightarrow pH = 10. \quad \alpha = \frac{x}{0,001} = \frac{10^{-4}}{10^{-3}} = 0,1 = 10\%$$

β) Μετά την προσθήκη ΚΟΗ, έχω:

Σε Μ	ΚΟΗ → K ⁺ + OH ⁻		
Αρχ	0,01		
Σελ.		+0,01	0,01+y

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{11,2}{56} = 0,2$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,2}{2} = 0,1 \text{ M}$$

Σε Μ	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻		
Αρχ	0,001		
Ιοντ./μολ	-y	+y	+y
ΙΙ	0,001-y	y	y+0,01

$$K_b = 10^{-5} \Rightarrow \frac{y(y+0,01)}{0,001-y} = 10^{-5} \Rightarrow$$

$$\frac{0,01y}{0,001} = 10^{-5} \Rightarrow 10^{-2} \cdot y = 10^{-8} \Rightarrow y = 10^{-6}$$

10⁻⁶ mol
10⁻³ mol
προσέγγιση

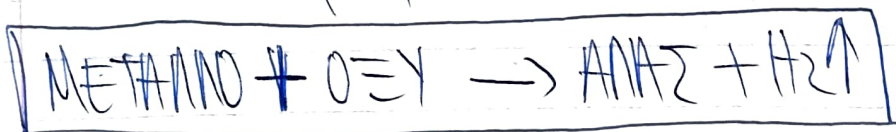
$$[\text{OH}^-] = y + 0,01 = 10^{-2} \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$$

$$a' = \frac{y}{0,001} = \frac{10^{-6}}{10^{-3}} = 10^{-3} = 0,1\% < a$$

Π-19° (Δ2β - Διάλυμα ασθενούς, και ισχυρής βάσης
που προέκυψε από αντίδραση
π.χ. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} / \text{Ca}(\text{OH})_2$

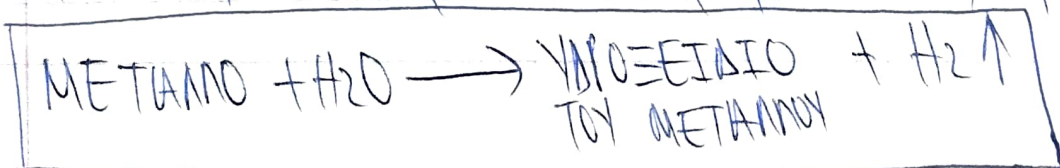
Διάλυμα $V = 1\text{L}$, CH_3COOH περιέχει $0,06\text{mol}$ CH_3COOH .
Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε $0,035\text{mol}$ CaCl_2 ,
με $V = 0,020\text{L}$ ποιος ο συνολικός V αερίου σε STP που
παράγεται και ποιο το pH του διαλύματος.
 $K_a \text{CH}_3\text{COOH} = 10^{-5}$
Λύση

Το CaCl_2 αντιδρά με το CH_3COOH , αφού:



Σε mol	$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2 \uparrow$			
Αρχ.	0,06	0,035		
Αντ/Παρ.	-0,06	-0,03	+0,03	+0,03
Τελ.	0	0,05	0,03	0,03

Το CaCl_2 που περιμένει αντιδρά με το H_2O , αφού:



Σε mol	$\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2 \uparrow$		
Αρχ.	0,005		
Αντ/Προρ.	-0,005	+0,005	+0,005
(Σ)	0	0,005	0,005

Συνολικά, ο παραχόμενος όγκος H_2 είναι:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow V = (0,03 + 0,005) \cdot 22,4 =$$

$$= 0,784 \text{ L σε STP.}$$

Επί, τώρα στο διάλυμα έχω: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} / \text{Ca(OH)}_2$

$$C_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}} = \frac{n}{V} = \frac{0,03}{1} = 0,03 \text{ M}$$

$$C_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{1} = 0,005 \text{ M.}$$

Τα Ca(OH)_2 είναι ισχυρή βάση, και διασπάται πλήρως.

Σε M	$\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$		
Αρχ.	0,005		
(Σ)	0,005	0,01 + x	

Το $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ είναι άλας και διασπάται η/μ/ως.

Σε M	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2(\text{CH}_3\text{COO})^-$		
Αρχ.	0,03		
(Σ)	0,03	0,06	

Τα Ca^{2+} δεν δίνει ΙΙ με το H_2O , ενώ το $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ δίνει

$\Sigma \epsilon \text{ M}$	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$		
Αρχ	0,06		
Ion. Παρ	-x	+x	+x
I.I.	0,06-x	x	x+0,01

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow 10^{-5} \cdot K_b = 10^{-14} \Rightarrow K_b = 10^{-9}$$

$$K_b = 10^{-9} \Rightarrow \frac{x(x+0,01)}{0,06-x} = 10^{-9} \Rightarrow \frac{x \cdot 0,01}{0,06} = 10^{-9}$$

$$\Rightarrow x \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^{-12} \Leftrightarrow x = 6 \cdot 10^{-9} \text{ από το οποίο οι προσεγγίσεις}$$

$$[\text{OH}^-] = 0,01 + x = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 12 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 12$$

Π-20° (Π3 - διάλυμα με δύο ασθενή οξέα ή δύο ασθενείς βάσεις).

Ποιο το pH διαλύματος που περιέχει δύο ασθενή οξέα HA 0,1M και HB 0,1M, αν γνωρίζετε ότι $K_{aHA} = 10^{-5}$, $K_{aHB} = 9 \cdot 10^{-5}$ (Π. 2021)

Λύση
Αφού και τα δύο είναι ασθενή οξέα, δίνουν I.I. με το H_2O .

$\Sigma \epsilon \text{ M}$	$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \boxed{\text{H}_3\text{O}^+} + \text{A}^-$		$\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}^- + \boxed{\text{H}_3\text{O}^+}$	
Αρχ	0,1		0,1	
Ion. Παρ	-x	+x	-y	+y
I.I.	0,1-x	x+y	0,1-y	y+x
	Ε.Κ.Ι		Ε.Κ.Ι	

λογω, ΕΚΙ $[H_3O]^+ = x + y$

$$K_{aHA} = 10^{-5} \Rightarrow \frac{x(x+y)}{0,1-x} = 10^{-5} \quad (1)$$

$$K_{aHB} = 9 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{y(x+y)}{0,1-y} = 9 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

$$(1) + (2) \Rightarrow \frac{x(x+y) + y(x+y)}{0,1} = 9 \cdot 10^{-5} + 10^{-5}$$

$$\Rightarrow \frac{(x+y)^2}{0,1} = 10^{-4} \Rightarrow (x+y)^2 = 10^{-5}$$

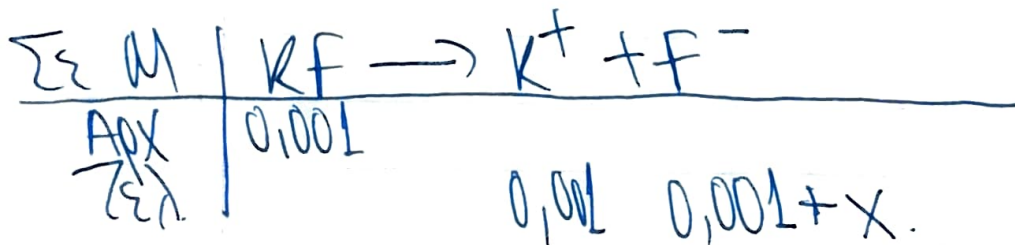
$$\Rightarrow x+y = 10^{-2,5} \Rightarrow pH = 2,5$$

Π-21° (Δ4 - Διαλύμα ασθενούς οξέος με αντίστοιχο άλας. π.χ HF / KF.)

Ποιο το pH διαλύματος 0,01M HF / 0,001M KF
 $K_{a(HF)} = 10^{-5}$

Λύση
Α' τρόπος

Το KF είναι άλας και διασπάται πλήρως.



Το HF είναι ασθενές οξύ και δίνει I.I.

Σε Μ	HF + H ₂ O	⇌	F ⁻ + H ₃ O ⁺
Αρχ.	0,01		
Τελ. ματ.	-x		+x +x
I.I.	0,01-x		x+0,001 x

$$K_a(\text{HF}) = 10^{-5} \Rightarrow \frac{x(x+0,001)}{0,01-x} = 10^{-5}$$

$$\Rightarrow x \cdot 0,001 = 10^{-7} \Rightarrow x = 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 4.$$

Ισχύει η προσέγγιση $x+10^{-3} \approx 10^{-3}$, αφού $x = 10^{-4} < 10^{-3}$.

Β' τρόπος

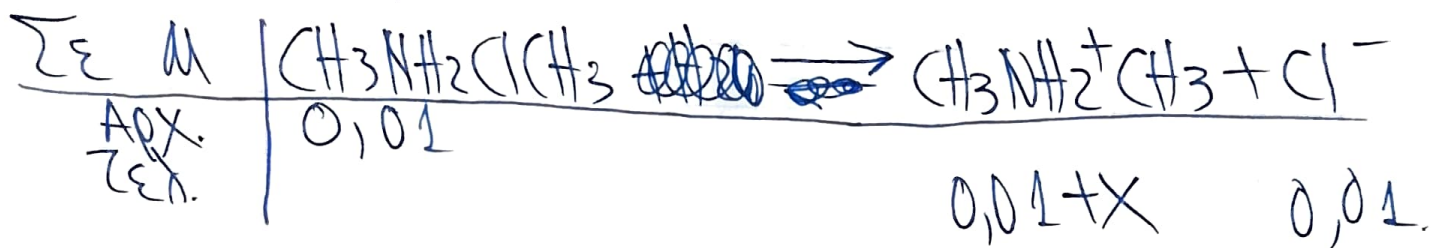
$$\begin{aligned} \text{Εξίσωση H-H: } \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \\ &= 5 + \log 10^{-3} - \log 10^{-2} = 5 - 3 + 2 = 4. \end{aligned}$$

Π-22° (Δ5- Διάλυμα ασθενούς βάσης με αντιστοιχό
άλας και σχηματισμό π.Δ. / NH₃ / NH₄Cl.)

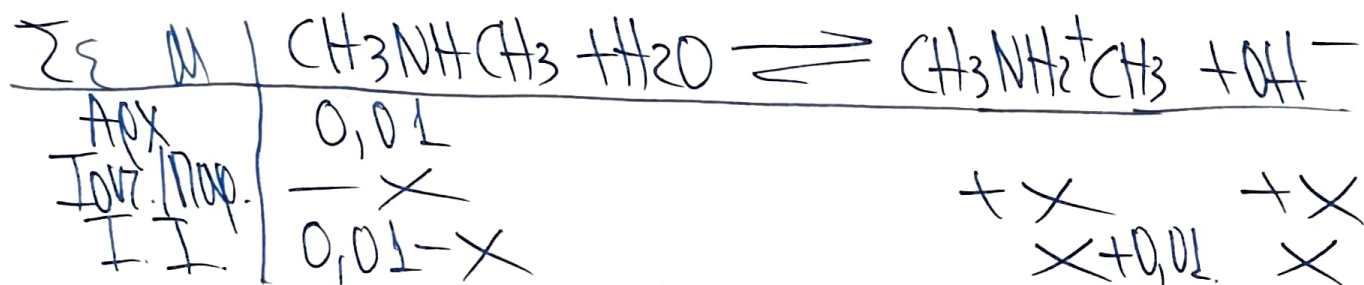
Ποιο το pH διαλύματος 0,01M CH₃NHCH₃ / ~~0,01M CH₃NH₂~~
0,01M CH₃NH₂ClCH₃; $K_b(\text{CH}_3\text{NHCH}_3) = 10^{-6}$.

Λύση

Το $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{ClCH}_3$ είναι άλας και διασπάται
 ιονίως.



Το CH_3NHCH_3 είναι ασθενής βάση και δίνει II



$$K_b(\text{CH}_3\text{NHCH}_3) = 10^{-6} \Rightarrow \frac{(x+0,01) \cdot x}{0,01-x} = 10^{-6}$$

$$\Rightarrow 0,01-x = 10^{-8} \Leftrightarrow x = 10^{-6} \text{ M}$$

Ισχύουν οι προσεγγίσεις, αφού $x < 10^{-2}$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-6} \Rightarrow \text{pOH} = 6 \Rightarrow \text{pH} = 8$$

$$* \text{ Εξίσωση H-H: } \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2^+\text{CH}_3]}{[\text{CH}_3\text{NHCH}_3]}$$

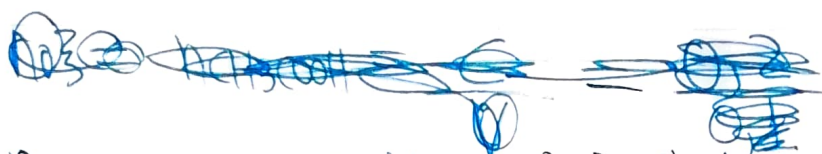
$$= 6 + \log \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 6$$

$$f'(x) = \frac{x+f(x)}{x} \Rightarrow x \cdot f'(x) = x+f(x) \Rightarrow \frac{x \cdot f'(x) - f(x)}{x^2} = \frac{x}{x^2}$$

pH = 23° (Δ_6 - διάλυμα περιπτώσεων Δ_4, Δ_5 , που προήλθε από μερική εξουδετέρωση οξέος-βάσης.)

Ποιο το pH διαλύματος που προκύπτει με την ανά-
 μίξη 100mL 0,2M CH_3COOH με 100mL 0,1M NaOH ; $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$. (Παν/ες 2010)

→ 1ο βήμα: Βρίσκω τα moles της κάθε ουσίας



$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C \cdot V = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol } \text{NaOH}$$

→ 2ο βήμα: Γράφω την αντίδραση εξουδετέρωσης
 σε mol.

Σε mol	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$			
Αρχ.	0,02	0,01		
Αντ/μπαρ.	-0,01	-0,01	0,01	0,01
Τελ.	0,01	—	0,01	0,01

→ 3ο βήμα: Υπολογίζω πρώτα του τελικού όγκου του διαλύματος που προέκυψε μετά την ανάμειξη/αντί-
 δράση και μετά την συγκέντρωση κάθε ουσίας.

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $V_{\text{τελ}} = 0,2\text{L}$.

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ M}$$

→ 4ο βήμα: Κάνω την διάσταση του αλάτος και την Ι.Ι. του οξέος. Συνήθως έχω έχουμε Ε.Κ.Ι ή Ρ.Δ.

Αφού στο διάλυμα έχω 0,05M CH_3COOH και 0,05M CH_3COONa , έχω Ρ.Δ. και ισχύει η εξίσωση H-H.

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COONa}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \text{pKa}$$

$$= 5.$$

Π-240 (17α- Διαλύματα προερχόμενα από πλήρη αντίδραση δίνης, αντικατάστασης που δίνουν ένα αλφές οξύ ή μία αλφές βάση.
 $\text{NaF} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{NaCl}$)

Ποιο το pH διαλύματος που προκύπτει από την αναμείξη 1L CH_3COONa 0,01M με 0,365HCl;
 $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$.
Λύση.

$$n_{\text{HCl}} = \frac{m}{M_r} = \frac{0,365}{36,5} = 0,01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = C \cdot V = 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ mol}.$$

Σε mol	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$			
Αρχ.	0,01	0,01		
Αντ. Ισορ.	-0,01	-0,01	0,01	0,01
Σελ.			0,01	0,01



→ Λεφάναιο 5°

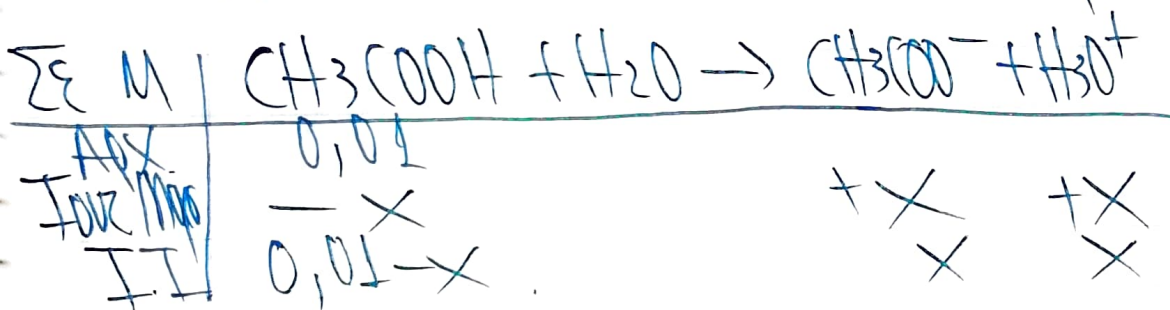
η-24°

Στο τελικό διάλυμα έχω:

$$V_1 = 1L$$

$$[CH_3COOH] = \frac{n}{V} = 0,01M. \text{ και } NaCl.$$

Το NaCl δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος. Δίνει ιόντα Na^+ και Cl^- που δεν δίνουν Ι.Ι. με το H_2O . Αλλά το pH καθορίζεται από το CH_3COOH που είναι ένα ασθενές οξύ και δίνει Ι.Ι. με το H_2O .



$$K_a = 10^{-5} \Rightarrow \frac{x^2}{0,01-x} = 10^{-5} \Rightarrow x^2 = 10^{-7}$$

$$\Rightarrow x = 10^{-3,5} \Rightarrow pH = 3,5$$

η-25° (Δ78- Διαλύματα προσεχόμενα από μερική αντίδραση δίνης αντικατάστασης που τελικά δίνουν Ρ.Δ. π.χ. $NaF + HCl \rightarrow HF + NaCl$).

Ποιο το pH διαλύματος που προκύπτει από την αναμείζση 20ml 8/20ς CH_3COONa 0,1M και 50ml HCl 0,01M; $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. (Nov 1985 2011).

Νοοη

$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,05 \cdot 0,01 = 0,0005 \text{ mol HCl}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = C \cdot V = 0,01 \cdot 0,1 = 0,001 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$$

$\Sigma \xi$ mol	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$			
Αρχ.	0,0010	0,0005		
Αντ. / Νοο.	-0,0005	-0,0005	0,0005	0,0005
Τελ.	0,0005		0,0005	0,0005

Μετα την αναμείξη έχω.

$$V_{\Sigma} = V_{\text{CH}_3\text{COONa}} + V_{\text{HCl}} = 0,06 \text{ L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{n}{V} = \frac{0,0005}{0,06}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{n}{V} = \frac{0,0005}{0,06}$$

Αρα έχω π.δ. CH_3COOH (CH_3COONa με ίσες συγκεντρώσεις και άρα NaCl με δυν. επηρεάζει το pH.....

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{\text{CH}_3\text{COONa}}{\text{CH}_3\text{COOH}} = 5 + \log \frac{\left(\frac{5}{6}\right) \cdot 10^{-2}}{\frac{5}{6} \cdot 10^{-2}}$$

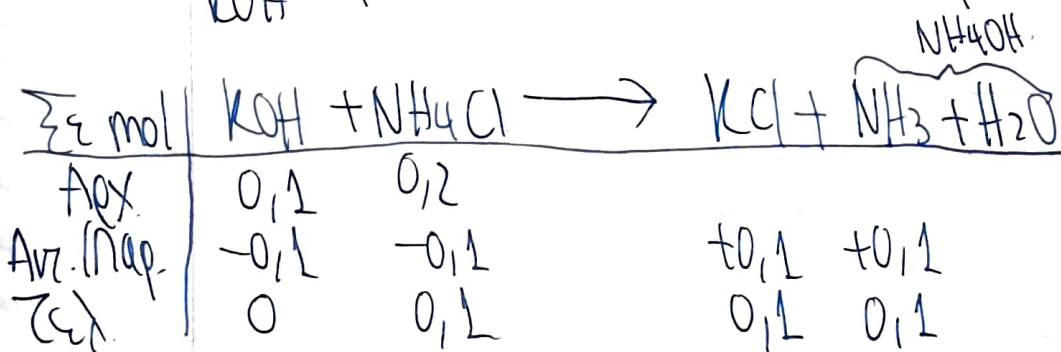
$$= 5.$$

Π-26° (Δ7γ- Διαλύματα, προσεχόμενα από μερική αντίδραση
 οπτικής αλκαλινότητας που δίνουν P. Δ.) (Ομοιο με
 Δ7β, αλλά αντί για οξέα έχουμε βάσεις
 π.χ. $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$).

Δίπλα 300mL KOH περιέχει 0,1mol KOH . Σε αυτό προσθέ-
 ζουμε 200mL NH_4Cl με 0,2 mol NH_4Cl . $\text{pH} = 9$
 $K_b \text{NH}_3 = 2 \cdot 10^{-5}$.

Λύση

Το NH_4Cl είναι άλας ασθενούς βάσης, για αυτό δίνει
 αντίδραση οπτικής αλκαλινότητας με την ισχυρή βάση
 KOH



Μετα την ανάμειξη, $V_{\text{τελ}} = 300 + 200 = 500\text{mL} = 0,5\text{L}$.
 Στο διάλυμα έχω:
 0,1 mol NH_4Cl
 0,1 mol KCl
 0,1 mol NH_3 .

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\text{M}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{n}{V} = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\text{M}$$

Έχουμε P. Δ, ενώ το KCl δεν επηρεάζει το pH,
 επειδή τα K^+ και Cl^- δεν δίνουν I.I.
 με το H_2O .

Ισχύει H-H: $pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]} =$
 $= 5 + \log 1 = 5$ άρα $pH = 9$

π-27° (Δ70 - διάλυμα όλων των κατηχορών Δ7 με διερευνήση).

Διάλυμα NH_3 έχει $V = 100ml$ και $0,1M$, πόσο V διαλύματος HCl $0,1M$ πρέπει να προσθέσουμε στο δίσκο της NH_3 , για να μεταβάλλουμε το pH κατά 2 μονάδες; $K_b(NH_3) = 10^{-5}$

Λύση
 Πριν την προσθήκη HCl , έχω:

Το NH_3 είναι ασθενές βάση και δίνει Ι.Ι. με το H_2O .

Σε M	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	
Αρχ.	0,1	
Ιοντ. Παρ	-X	+X +X
Ι.Ι.	0,1-X	X X

$$K_b = 10^{-5} \Rightarrow \frac{X^2}{0,1-X} = 10^{-5} \Rightarrow X = 10^{-3} M$$

άρα $pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$

Μετά την προσθήκη HCl :

Η προσθήκη HCl θα προκαλέσει μείωση στο pH κατά 2 μονάδες $\Rightarrow pH' = pH - 2 = 9$

Έστω ότι προσθέτουμε $V \text{ HCl } 0,1 \text{ M} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = \frac{V}{10} = 0,1 \cdot V$

Διακρίνουμε περιπτώσεις:

i) έστω $n_{\text{HCl}} > n_{\text{NH}_3} \Rightarrow$ θα περισσεύει HCl (ισχυρό οξύ)
 $\Rightarrow \text{pH} < 7$ απόρ.

ii) έστω $n_{\text{HCl}} = n_{\text{NH}_3} \Rightarrow C_{\text{NH}_3} \cdot V_{\text{NH}_3} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \Rightarrow$

$$\Rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,1} = 0,1 \text{ L}$$

$$* n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 = n_{\text{NH}_3}$$

Σε mol	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$		
Αρχ.	0,01	0,01	
Αντ/Παρ	-0,01	-0,01	+0,01
Τελ.	0	0	0,01

Μετά την ανάμειξη, $V_{\text{τελ}} = V_{\text{NH}_3} + V_{\text{HCl}} = 0,2 \text{ L}$.

Στο διάλυμα έχω: NH_4Cl

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ M}$$

Το NH_4Cl είναι άρτος και διασπάται πλήρως

Σε M	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$		
Αρχ	0,05		
Τελ.		0,05	0,05

Το Cl^- δεν δίνει Ι.Ι με το H_2O , το NH_4^+ δίνει.

Σε M	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$		
Αρχ	0,05		
Ιαν/Παρ	-y	+y	+y
Ι.Ι	0,05-y	y	y

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

$$\Rightarrow K_a(\text{NH}_4^+) = 10^{-9}$$

$$K_a = 10^{-9} \Rightarrow \frac{y^2}{0,05 - y} = 10^{-9} \Rightarrow \frac{y^2}{5} = 10^{-11}$$

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

$$\Rightarrow \text{pH} \approx 5,5 < 7 < 9 \text{ άπορ.}$$

αρα μοναδική λύση $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_3$

Το HCl είναι σε έλλειψη $\text{NH}_4\text{Cl} = 0,1 \cdot V_{\text{HCl}}$

$\Sigma \text{ mol}$	$\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$			
Αρχ	0,12 V _{HCl}	0,01		
Αντ. μαρ.	- 0,12 V _{HCl}	- 0,12 V _{HCl}	+ 0,12 V	+ 0,12 V
Τελ.	0	0,01 - 0,12 V	0,12 V	0,12 V

Στο διάλυμα έχω: NH_3
 NH_4Cl

$$V_2 = V + 0,1$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{(0,01 - 0,12 \cdot V)}{0,12 + V}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,12 \cdot V}{0,12 + V}$$

Έχω Ρ.Δ. Ισχύει η Η-Η.

$$pH = pK_{a(NH_4^+)} + \log \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]} \Rightarrow 5 = 5 + \log \frac{0,01 - 0,1 \cdot V}{\frac{0,1 \cdot V}{0,1 + V}}$$

$$\Rightarrow 0 = \log \frac{0,01 - 0,1 \cdot V}{0,1 \cdot V} \Rightarrow \frac{0,01 - 0,1 \cdot V}{0,1 \cdot V} = 1$$

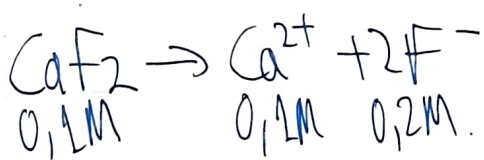
$$\Rightarrow 0,1 \cdot V = 0,01 - 0,1 \cdot V \Rightarrow 0,2V = 0,01 \Rightarrow$$

$$V = \frac{10^{-2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 0,05 L$$

Π-28° (Δ8 - P.Δ. με λύση ανεξαρτήτως από την εξίσωση H-H).

Νοίτο το pH P.Δ. 0,1M CaF_2 / 0,2M HF; $K_{a(HF)} = 10^{-5}$.

Αφού είναι P.Δ., λύση in H-H.



$$pH = pK_a + \log \frac{[F^-]}{[HF]} = 5 + \log \frac{0,2}{0,2} = 5.$$

Παρατήρηση

Όταν το αλάτι δίνει ιόντα που μπαίνουν σε Ε.Κ.Τ., υπολογίζουμε την C των ιόντων αυτών.
 π.χ. MgF_2 0,1M $\Rightarrow [F^-] = 0,2M$
 AlF_3 0,3M $\Rightarrow [F^-] = 0,9M$

Π-29° (Δ9 - Σχηματισμός P.Δ.).

Πόσα g KF πρέπει να προσθέσουμε σε διάλυμα $V = 0,5L$ που περιέχει $0,2g$ HF ώστε να προκύψει P.Δ. με $pH = 6$. $Ka_{HF} = 10^{-5}$.

Αφού είναι Αδύνα P.Δ., ισχύει η H-H:

$$pH = pKa + \log \frac{[KF]}{[HF]} \Rightarrow 6 = 5 + \log \frac{[KF]}{[HF]}$$

$$\Rightarrow \log 50 [KF] = 1 \Rightarrow 50 [KF] = 10^1$$

$$\Rightarrow [KF] = 0,2M$$

$$C_{HF} = \frac{n}{V} = \frac{m}{M_r \cdot V} = \frac{0,2}{20 \cdot 0,5} = \frac{1}{10 \cdot 5} = \frac{1}{50} M$$

$$[KF] = 0,2 \Rightarrow \frac{m}{M_r \cdot V} = 0,2 \Rightarrow \frac{m}{58 \cdot 0,5} = 0,2$$

$$\Rightarrow m = 0,2 \cdot 29 = 5,8g \text{ KF.}$$

Π-30° (Δ10a - Επίδραση σε P.Δ. με προσθήκη ουσίας).

Σε $1L$ P.Δ. $0,2M$ NH_3 ($0,4M$ NH_4Cl), προσθέτουμε $1L$ HCl $0,05M$, οπότε και παίρνουμε ένα νέο διάλυμα. Ποια η $[H_3O^+]$ στο αρχικό P.Δ. και σε αυτό που προκύπτει μετά την προσθήκη HCl ; $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$.

NON

Πριν την προσθήκη HCl:

Είναι P.D. 10 φορές π. H-H.

$$pOH = pK_b + \log \frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]} \quad \text{h} \quad K_b = \frac{[NH_4Cl] \cdot [OH^-]}{[NH_3]}$$

$$\Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot [OH^-]}{1} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5}$$

$$\Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow pH = 9 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-9} M$$

Μετα την προσθήκη HCl - Δράση P.D.:

Το P.D. δρα αφού «εξουδετερώνει» την ποσότητα HCl με την NH_3 .

$$n_{NH_3} = C \cdot V = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = C \cdot V = 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ mol}$$

$$n_{NH_4Cl} = C \cdot V = 0,4 \cdot 1 = 0,4 \text{ mol}$$

$\Sigma \text{ mol}$	$HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$		
Αρχ.	0,05	0,2	
Αντ/Παρ	-0,05	-0,05	+0,05
Τελ.	0	0,15	0,05

Μετα την αναμείξη, $V_{\text{τελ}} = 1 + 1 = 2 L$.

$$C_{NH_3} = \frac{n}{V} = \frac{0,15}{2} = 0,075 M$$

$$C_{NH_4Cl} = \frac{n}{V} = \frac{0,05 + 0,4}{2} = 0,225 M$$

Έχουμε P.A., αφού έχω $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ με παραπάνω συγκεντρώσεις. Ισχύει η H-H.

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]} \quad \text{ή} \quad K_b = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$\Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} = \frac{22,5 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{OH}^-]}{7,5 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-5}} = \frac{3}{2} \cdot 10^{-9} \text{ M}$$

Άρα, η δράση P.A. φαίνεται αφού $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{αρχ}} = 10^{-9} \text{ M}$, ενώ μετά την προσθήκη HCl,

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{τελ}} = \frac{3}{2} \cdot 10^{-9} \text{ M} \Rightarrow \text{ελάχιστη μεταβολή}$$

Π-31° (Δ108 - Επίδραση σε P.A., από την ρυθμιστική ικανότητα P.A.).

P.A. όγκου $V = 200 \text{ mL}$ περιέχει $0,2 \text{ M HF} / 0,2 \text{ M KF}$. Στο διάλυμα προσθέτουμε $200 \text{ mL HCl } 0,2 \text{ M}$. Βρείτε το pH πριν και μετά την αναμείξη.
 $K_a \text{ HF} = 10^{-5}$ λύση $\log \sqrt{2} = 0,15$.

Πριν το HCl:
P.A. ισχύει η H-H.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{KF}]}{[\text{HF}]} = 5 + \log \frac{0,2}{0,2} = 5$$

Προσθήκη HCl:

$$n_{HF} = C \cdot V = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol}$$

$$n_{KF} = C \cdot V = 0,04 \text{ mol}$$

$$n_{HCl} = C \cdot V = 0,04 \text{ mol}$$

$\Sigma \epsilon \text{ mol}$	$HCl + KF \longrightarrow HF + KCl$			
Αρχ	0,04	0,04		
Αντ/Μορ	-0,04	-0,04	+0,04	+0,04
Τελ	0	0	0,04	0,04

Το τελικό διάλυμα έχει $V_{\text{τελ}} = 0,2 + 0,2 = 0,4 \text{ L}$ και $0,04 \text{ mol KCl}$ και $0,04 + 0,04 = 0,08 \text{ mol HF}$.

Το KCl δεν επηρεάζει το pH...
Το pH καθορίζεται μόνο από το HF.

$\Sigma \epsilon \text{ M}$	$HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$	
Αρχ	0,2	
Αντ/Μορ	-x	+x +x
Τελ	0,2 - x	x x

$$C_{HF} = \frac{n}{V} = \frac{0,08}{0,4} = 0,2$$

$$K_a = \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-1}} = 10^{-5} \Leftrightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{x^2}{2} = 10^{-6} \Leftrightarrow x = \sqrt{2} \cdot 10^{-3}$$

$$[H_3O^+]^2 = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} \Rightarrow pH = -\log(\sqrt{2} \cdot 10^{-3})$$

$$= -\log \sqrt{2} - \log 10^{-3} = -0,15 + 3 = 2,85$$

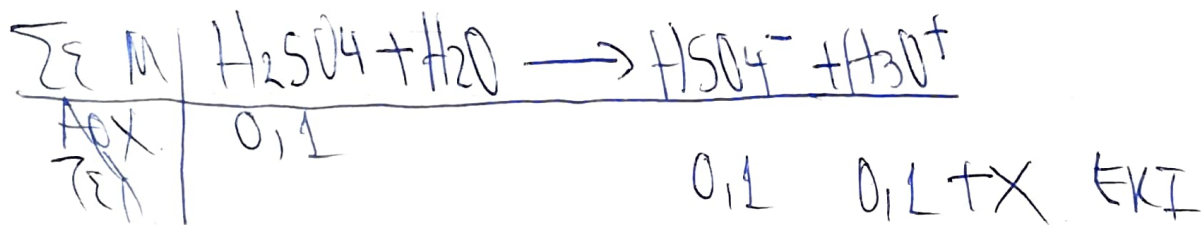
Η μεταβολή του pH είναι πολύ μεγάλη, γιατί καταστρέφεται το p.A.

Π-32° (Δίνονται Διωνυμικά οξέα - Ε.Κ.Ι. στο H_2SO_4
 με πρώτη και δεύτερη ιοντισμό και Ι.Ι.).

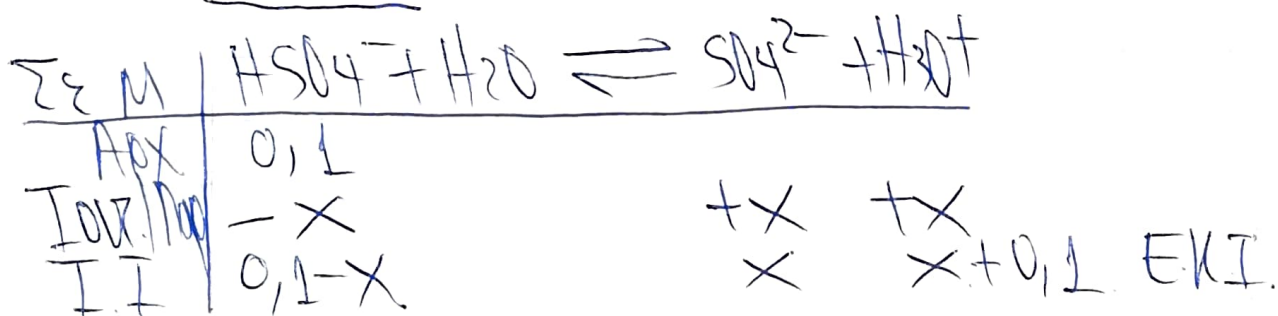
Ποιο το pH και ο β. ιοντισμού διαλύματος 0,1M
 H_2SO_4 , $K_{aH_2SO_4} = 10^{-2}$.

Το H_2SO_4 στο 1ο στάδιο ιοντίζεται, ενώ μετά
 δίνει Ι.Ι.

1ο στάδιο:



2ο στάδιο:



$$K_{aH_2SO_4} = 10^{-2} \Rightarrow \frac{x(x+0,1)}{0,1-x} = 10^{-2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-1} x}{10^{-1}} = 10^{-2} \Rightarrow x = 0,01 \ll 0,1$$

(Ορθή προσέγγιση)

$$[H_3O^+] = 0,1 + x \approx 0,1M \Rightarrow pH = 1$$

Παρατήρηση:

Προσοχή στο πότε ισχύουν οι προσεγγίσεις στην ΙΙ του H_2SO_4^-

Ετσι, αν $\frac{K_a}{[\text{H}_2\text{SO}_4^-]} = \frac{10^{-2}}{10^{-2}} = 10^{-1} > 10^{-2} \Rightarrow$
 $\Rightarrow$ δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις

Όπως $[\text{H}_2\text{SO}_4^-] < 10^{-2}$

Γενικά, ισχύουν οι προσεγγίσεις (αν $C=0,1$, για $X \leq 0,01M$)

Εστώ αν $[\text{H}_2\text{SO}_4] < 0,1M$ π.χ. $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,05M$
 δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις

Π-33° (Διυ-πολυπρωτικά οξέα-Ε.Κ.Ι στο H_2S , H_2CO_3 , H_3PO_4 με 2 ή παραπάνω Ι.Ι, όπου η πρώτη καθορίζει το pH)

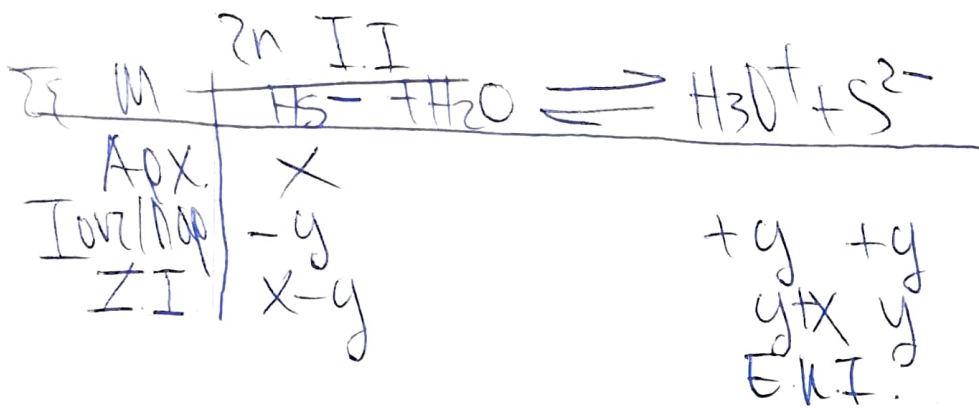
Ποιο το pH διαλύματος H_2S $0,1M$; $K_{a1}=10^{-7}$, $K_{a2}=10^{-14}$

Το H_2S είναι ασθενές οξύ και δίνει 2 Ι.Ι.

2ο στάδιο - 1η Ι.Ι

Σε M	$\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^-$
Αρχ	0,1
Ισορροπία	-x +x +x
ΙΙ	0,1-x x+y x

Ε.Κ.Ι



And 1o σάβιο: $K_{a1} = \frac{(x+y) \cdot x}{0,1-x} = 10^{-7}$
 $\Rightarrow \frac{x^2}{10^{-2}} = 10^{-7} \Rightarrow x = 10^{-4}$

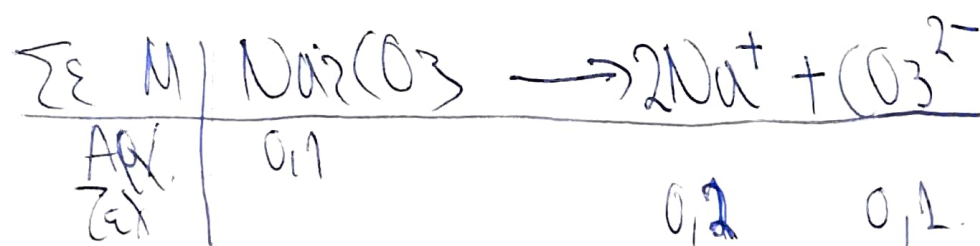
And 2o σάβιο: $K_{a2} = \frac{y(y+x)}{x-y} = 10^{-13}$
 $\Rightarrow \frac{y \cdot x}{x-y} = 10^{-13} \Rightarrow y = 10^{-13} \ll 10^{-4}$
 $\Rightarrow$ ~~10x0000~~ or προσεγγίσεις.

$[\text{H}_3\text{O}^+] = x+y = x = 10^{-4} \Rightarrow \text{pH} = 4$

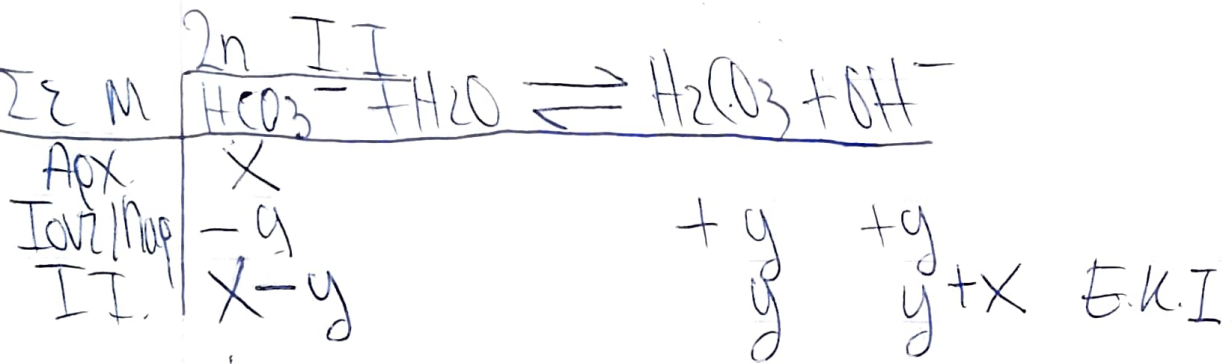
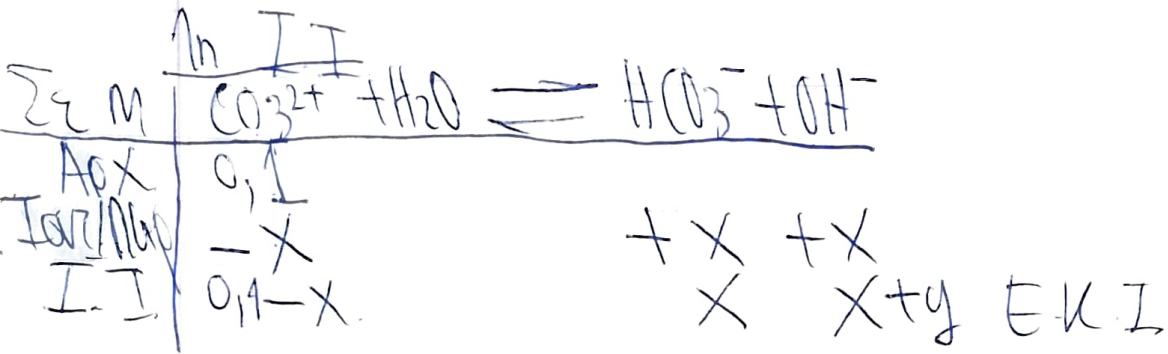
n-34° (Διη. Με δυο I.I. που προκύπτουν από διάσταση
 άλλοις, όπου η πρώτη καθορίζει το pH).

Ποιο το pH διαλύματος Na_2CO_3 0,1M; Δίωστα:
 $K_{a1} = 10^{-7}$, $K_{a2} = 10^{-11}$
 H_2CO_3 , HCO_3^-

Το Na_2CO_3 είναι άλλος και διάσταση μήπως



Το CO_3^{2-} είναι ασθενές βάση, και δίνει 2. Ι.Ι.



Από πρώτη Ι.Ι.

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-11}} = 10^{-3}$$

$$K_{b1} = \frac{(X+y) \cdot X}{0,1-X} = 10^{-3} \Rightarrow \frac{X^2}{10^{-1}} = 10^{-3}$$

$$\Rightarrow X = 10^{-2} \text{ M}$$

Από δεύτερη Ι.Ι.

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7}$$

$$K_{b2} = \frac{y(y+x)}{X-y} = 10^{-7} \Rightarrow \frac{Xy}{X} = 10^{-7}$$

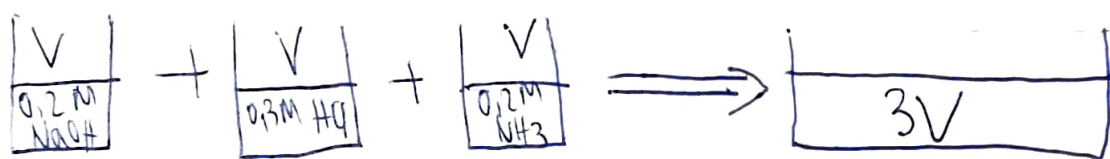
$$\Rightarrow y = 10^{-7} \ll 10^{-2} \Rightarrow \text{το } y \text{ είναι πολύ μικρότερο από το } X$$

$$[\text{OH}^-] = X+y = 10^{-2} \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \text{pH} = 12$$

$pH = 3.5$ (Διάφορα με τρεις ηλεκτρολύτες, που οι δύο αντιδρούν μεταξύ τους, υπάρχει όμως και ο τρίτος.)

Έχω τα διαλύματα όγκου V το καθένα:
 $0,2M NaOH$, $0,3M HCl$ και $0,2M NH_3$, ποιο το pH προκύψει μετά την αναμείξη τους. ($K_b NH_3 = 10^{-5}$)

Λύση



$$n_{NaOH} = 0,2 \cdot V$$

$$n_{HCl} = 0,3 \cdot V$$

$$n_{NH_3} = 0,2 \cdot V$$

Μετά την αναμείξη, έχω $V_{\text{ολ}} = 3V$.

Πρώτα αντιδρούν μεταξύ τους οι ισχυροί ηλεκτρολύτες
 Έχω το $NaOH$ ψες το HCl

$\Sigma \epsilon \text{ mol / } 3V$	$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$	
Αρχ	$0,3V$	$0,2$
Αντ/παρ	$-0,2V$	$-0,2V$
Τελ	$0,1V$	0
	$0,2V$	$0,2V$

Το HCl που περισσεύει αντιδρά με του NH_3 .

$\Sigma \epsilon \text{ mol / } 3V$	$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$	
Αρχ	$0,1V$	$0,2V$
Αντ/παρ	$-0,1V$	$-0,1V$
Τελ	0	$0,1V$
		$0,1V$

Μετά τις αντιδράσεις, έχω:

- 0,2 V mol NaCl, που δεν επηρεάζει το pH
 - 0,1 V mol NH₃
 - 0,1 V mol NH₄Cl
- } ⇒ είναι P.A.

$$\text{H-H: } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow \text{pOH} = 5 + \log 1^\circ$$
$$\Rightarrow \text{pOH} = 5 \Rightarrow \text{pH} = 9$$

16 Δείκτες - Ογκομέτρηση

A. Χρώμα και χρήση δείκτη

Χρωματιμετρική μέθοδος: Εύρεση pH με την αλλαγή του χρώματος.

Πρωτοτυπικοί δείκτες: Ασθενή οργανικά οξέα ή βάσεις που η H_A ή η A⁻ και οι δύο συζυγείς μορφές τους απορροφούν σε διαφορετικές περιοχές του ορατού φάσματος



χρώμα H_A: εαν $\text{pH} < \text{pK}_{\text{H}_A} - 1$
χρώμα A⁻: εαν $\text{pH} > \text{pK}_{\text{H}_A} + 1$

$$K_{\text{H}_A} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_A]} \Rightarrow \frac{[\text{A}^-]}{[\text{H}_A]} = \frac{K_{\text{H}_A}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

α) Όπως χρώμα $[\Delta^-]$ έχω όταν:

$$\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} > 10 \Rightarrow [\Delta^-] > 10 [H\Delta]$$

$$\eta \quad \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{K_{a_{H\Delta}}}{[H_3O^+]} > 10 \Rightarrow K_{a_{H\Delta}} > 10 [H_3O^+]$$

$$\frac{K_{a_{H\Delta}}}{10} > [H_3O^+] \xrightarrow{\times (-1)} \frac{-K_{a_{H\Delta}}}{10} < -[H_3O^+]$$

$$\Rightarrow \log\left(\frac{-K_{a_{H\Delta}}}{10}\right) < -\log[H_3O^+] \Rightarrow$$

$$-\log K_{a_{H\Delta}} + \log 10 < pH \Rightarrow$$

$$\boxed{pK_{a_{H\Delta}} + 1 < pH}$$

Όπως, όπου επικρατεί το χρώμα $H\Delta$, έχω
 $[H\Delta] > 10 [\Delta^-] \Rightarrow pH < pK_{a_{H\Delta}} - 1$

β) Επιλογή δείκτη

Ισοδυναμικό σημείο (Ι.Σ.)

Ι.Σ είναι το σημείο του pH, που έχω πλήρη
εξουδετέρωση οξέος-βάσης $\Rightarrow \boxed{n_{o\acute{x}} = n_{b\alpha\sigma}}$

Τελικό σημείο (Τ.Σ.)

Τ.Σ είναι το σημείο του pH που παρατηρείται
αλλαγή στο χρώμα του δείκτη

Καταλληλότητα δείκτη

- i) Γίνεται με δύο μετρήσεις:
Το TZ του δείκτη να είναι όσο το δυνατόν πιο κοντά στο TZ
- ii) Το TZ του δείκτη να βασίζεται στο κατάλληλο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

Γ] Ογκομέτρηση

Ογκομέτρηση εξουδετέρωσης. Μετρώμε το όγκο ενός προτύπου διαλύματος (διαλύματος που γνωρίζουμε την συγκέντρωσή του) ισχυρού οξέος ή βάσης (διαλύμα που χαίδω), υπολογίζουμε την συγκέντρωση του διαλύματος προς ογκομέτρηση (ογκομετρούμενο διάλυμα) χημικού όγκου V , που βρίσκεται στην ισοκλή φράση.

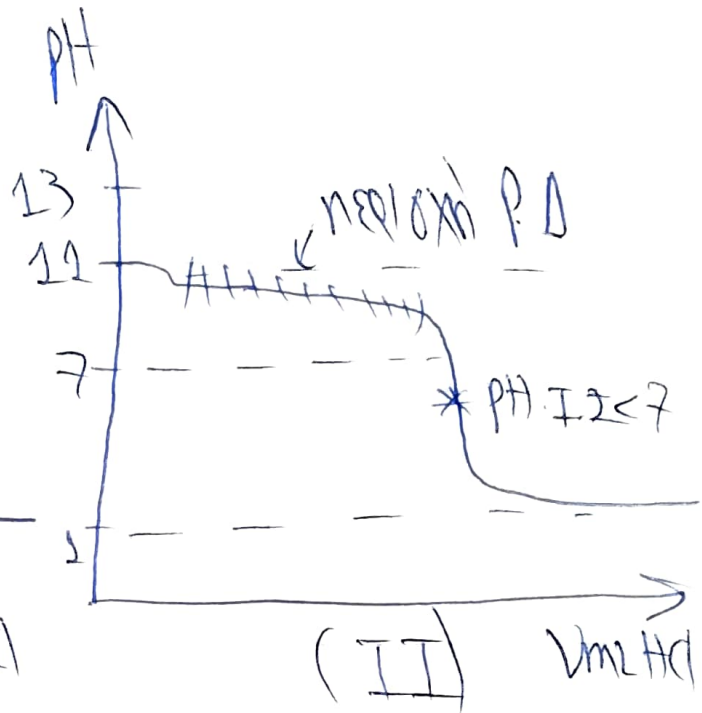
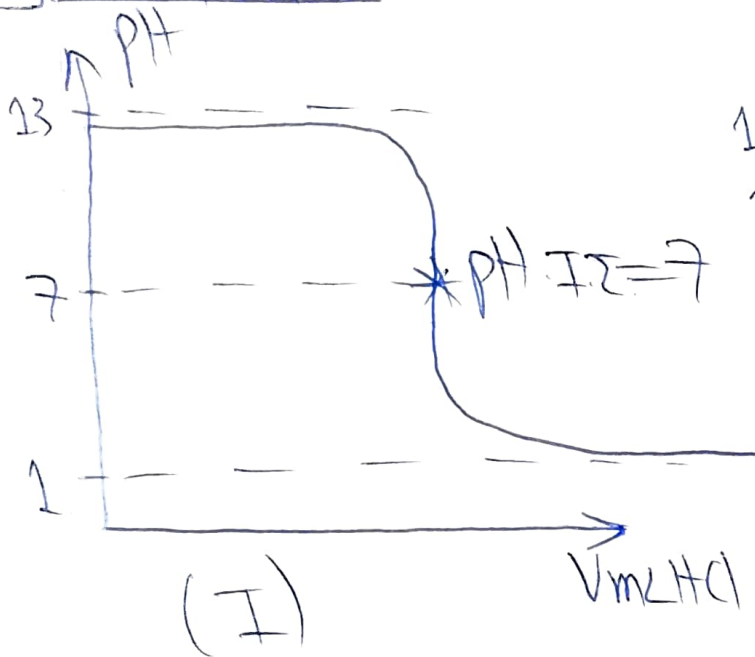
Καμπύλη Εξουδετέρωσης

Είναι η πειραματική καμπύλη που προκύπτει κατά την ογκομέτρηση εξουδετέρωσης σε ορθογώνιο σύστημα αξόνων όπου

$x'x$: V ισχυρού οξέος ή βάσης
 $y'y$: τιμές pH

Με βάση την καμπύλη αυτή, προσδιορίζουμε το TZ

Δ) Οξυμετρία



Λέγεται οξυμετρία γιατί η μέτρηση του $I \pm$ γίνεται με οξύ (οξύ + μέτρηση) γλυκύτητα και στα δύο διαγράμματα η τιμή του pH διαφέρει η μία από την άλλη.

Διάγραμμα (I)

Είναι οξυμετρία ισχυρού οξέος HCl με $0,1M$ ($pH=1$) (πρώτο διάγραμμα που βρίσκεται στην αρχή) και ισχυρού βάσης $NaOH$ $0,1M$, αφού $pH=13$ (δύο φορές υψηλότερη).

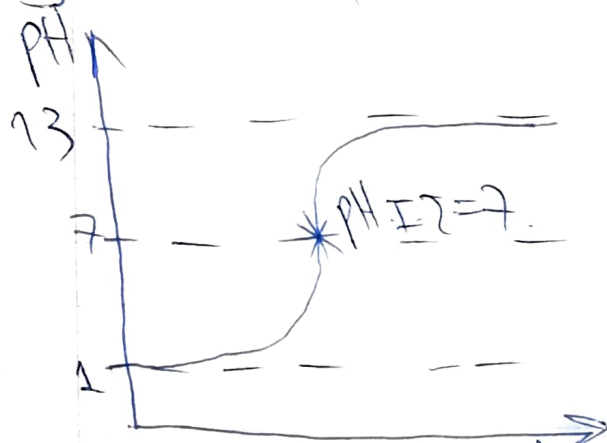
Γι' αυτό και $pH \cdot I \pm = 7$ αφού κατά την μέτρηση εξουδετέρωση σχηματίζεται ουδέτερο άλας $NaCl$ με $pH=7$.

Διάγραμμα (II)

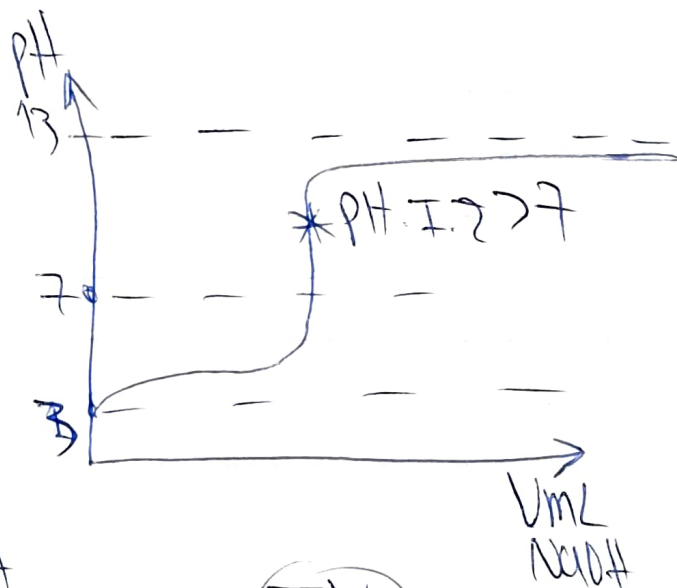
Αφού οξυμετρία διαλύματος ασθενούς βάσης NaH_2PO_4 και αυτό συνδυάζεται και το $pH < 7$ (εκκίνηση) είναι $pH=11$ (συνδυάζει $pH \leq 12$).

Οσοσο, αν εξισώνω ύπαρξης διαλυμάτων ασθενούς βάσης
 στην υψηλή αντανάσση i) ο σχηματισμός P.A
 αφού κατά την πλήρη εξουδετέρωση, το άλας
 η NH_4Cl που σχηματίζεται έχει όξινο χαρακτήρα
 και εδω η καμπύλη είναι ασυμμετρική στο $\text{pH}=7$
 (όπως και στο διαγράμμα I), δείχνοντας το
 διάλυμα HCl είναι 0,1M, αλλά λόγω αραίωσης
 (μέσα στην υψηλή), δεν θα πάρει ποτέ τελικά
 την τιμή $\text{pH}=1$.

Ε) Αλκαλιμετρία



Διαγράμμα III



IV

Πέχεται αλκαλιμετρία γιατί ο προσδιορισμός του I^-
 γίνεται με ισχυρή βάση (αλκαλή βάση) + μετρώ.
 ή αυτό και στα δυο διαγράμματα η τιμή του
 pH συνεχώς αυξάνεται
 κοινό αίτιο και στα δυο διαγράμματα είναι
 το διάλυμα βάσης που εδω χρησιμοποιούμε, που
 έχει $\text{pH}=13$ ή $[\text{NaOH}]=0,1\text{M}$ (πρότυπο διάλυμα
 διαλυμα προχοϊδας).

Πηλη III

Είναι οξυανύξηση ισχυρού οξέος $[NaOH] = 0,1M$
($pH = 13$) και ισχυρού οξέος HCl με $pH = 1$.
($0,1M$ HCl) Γι αυτό, $pH + 7 = 7$, λόγω του
συνεχούς αλάτος που προκύπτει, $NaCl$.

Πηλη IV

Είναι οξυανύξηση διαλύματος ασθενούς οξέος, γι αυτό
και το pH εκχυμώσεως είναι συνεχώς $pH \geq 3$, αυτό όμως
επιβεβαιώνεται αφού
i) σχηματίζεται PA
ii) $pH + 7 > 7$

Κατά και γὰρ τα δύο διαγράμματα είναι η καμπύλη
που είναι αντιστοιχία στο $pH = 13$, που σημαίνει
λόγω της αραίωσης του προϊόντος, διαλύεται
 $NaOH$ $0,1M$, που προστίθεται στην καμπύλη.

pK_a = 4,2 (ΕΙ - χρώμα και χρήση δείκτη).

Δίνεται ο δείκτης ΗΑ, ο οποίος είναι κόκκινος στην μορφή ΗΑ και μπλε στην μορφή Α⁻. Αν pK_aΗΑ = 5,2 ποιο το χρώμα του διαλύματος με αυτό του δείκτη στις παρακάτω περιπτώσεις:

- | | |
|-------------------|------------------|
| α) Δ1 με pH < 4 | ε) Δ5 HCl 0,1M |
| β) Δ2 με pH > 6,2 | στ) Δ6 NaOH 0,1M |
| γ) Δ3 με pH = 7 | ζ) Δ7 KCl 0,1M |
| δ) Δ4 με pH = 12 | η) Δ8 NaF 0,1M |

Λύση



Χρώμα ΗΑ κόκκινο αν $pH < pK_{a,HA} - 1 \Leftrightarrow pH < 4,2$

Χρώμα Α⁻ μπλε, αν $pH > pK_{a,HA} + 1 \Leftrightarrow pH > 6,2$

α) $pH < 4 < 4,2 \Rightarrow$ κόκκινο

β) $pH > 6,2 \Rightarrow$ μπλε

γ) $pH = 7 > 6,2 \Rightarrow$ μπλε

δ) $pH = 12 > 6,2 \Rightarrow$ μπλε

ε) HCl 0,1M $\Rightarrow pH = 1 < 4,2 \Rightarrow$ κόκκινο.

στ) NaOH 0,1M $\Rightarrow pH > 7 > 6,2 \Rightarrow$ μπλε.

ζ) KCl 0,1M $\Rightarrow pH = 7 > 6,2 \Rightarrow$ μπλε

η) NaF 0,1M $\Rightarrow pH > 7 \Rightarrow$ μπλε.

Π-37° (Ε-Επιλογή δέκτης ογκομέτρησης)

Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ με $V_1 = 80 \text{ mL}$ και ογκομέτρησης C ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH $C_2 = 0,1 \text{ M}$. Το ΙΣ προσδιορίστηκε όταν από την προχάριδα μετρήθηκαν $V_2 = 20 \text{ mL}$ NaOH ποιο του pH του διαλύματος και προς ο επιλεγμένος δείκτης ογκομέτρησης. Φαινόλοφθαλείνη: $\text{pH} = 8,3 - 10$, $K_{\text{aHA}} = 10^{-5}$. Η μεθυλίνη: $\text{pH} = 3 - 4,4$. Έρυθρο του αλβίνου: $\text{pH} = 4,5 - 6,5$.

$$\log 2 = 0,35$$

Υπολογίστε το pH και στο μισό της ογκομέτρησης

Λύση
Στο Ι.Σ:

$$n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_1 V_1 = C_2 V_2 \Rightarrow C_1 \cdot 0,08 = 0,1 \cdot 0,02$$

$$\Rightarrow C_1 = 0,025 \text{ M} \quad n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0,025 \cdot 0,08 = 0,002 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}} = 0,002 \text{ mol}$$

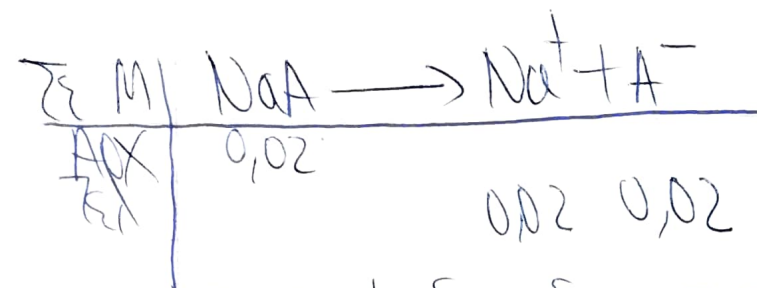
Έχουμε πλήρη εξουδετέρωση:

Σε mol	$\text{HA} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$		
Αρχ	0,002	$y = 0,002$	
Αντ/παρ	-0,002	-0,002	+0,002
Τελ	—	—	0,002

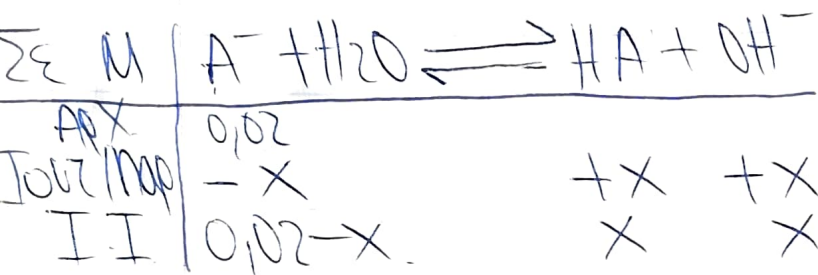
$$\text{Με την ανάμειξη, } V_{\text{τελ}} = V_1 + V_2 = 0,1 \text{ L}$$

$$\text{Έχω το μοναδικό άλας NaA, } C = \frac{n}{V} = \frac{0,002}{0,1} = 0,02 \text{ M}$$

Το NaA είναι άλας και διασπάται πλήρως



Το Na⁺ δεν δίνει ΙΙ
Ενώ το A⁻ δίνει Ι.



$$K_w = K_a \cdot K_b \Rightarrow K_b = 10^{-9}$$

$$K_b = \frac{x^2}{0,02-x} \Rightarrow \frac{x^2}{2 \cdot 10^{-2}} = 10^{-9} \Rightarrow x^2 = 2 \cdot 10^{-11}$$

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

$$pH = -\log(\sqrt{2} \cdot 10^{-5,5}) = -\log \sqrt{2} - \log 10^{-5,5} =$$

$$= -0,35 + 5,5 = 5,15 \Rightarrow pH = 8,85$$

Η επιλογή γίνεται με βάση η αλλαγή χρώματος
δίνεται να είναι πιο κοντά στο pH. ⇒
Εδώ, η φαινολογική.

pH στο μισό της ογκομέτρησης

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{τελ}}}{2} = \frac{20}{2} = 10 \text{ mL} = 0,01 \text{ L}$$

$$n_{\text{HA}} = 0,002 \text{ mol} \quad n_{\text{NaOH}} = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ mol}$$

Σε mol	$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$		
Αρχ	0,002	0,001	
Αντ/μορ (L)	-0,001	-0,001	+0,001
	0,001	0	0,001

Στο τελικό διάλυμα, έχω $V_{\text{ελ}} = V_1 + V_3 = 0,01 + 0,08 = 0,09 \text{ L}$, και ποσοότητες

0,001 mol HA και 0,001 mol NaA, $\Rightarrow$ είναι P.A, αφού έχουν ίσες συγκεντρώσεις, και οξύ με αντίστοιχο άλας.

$$\text{Εξίσωση Henderson: } \text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{NaA}]}{[\text{HA}]} = 5 + \log 1 = 5$$

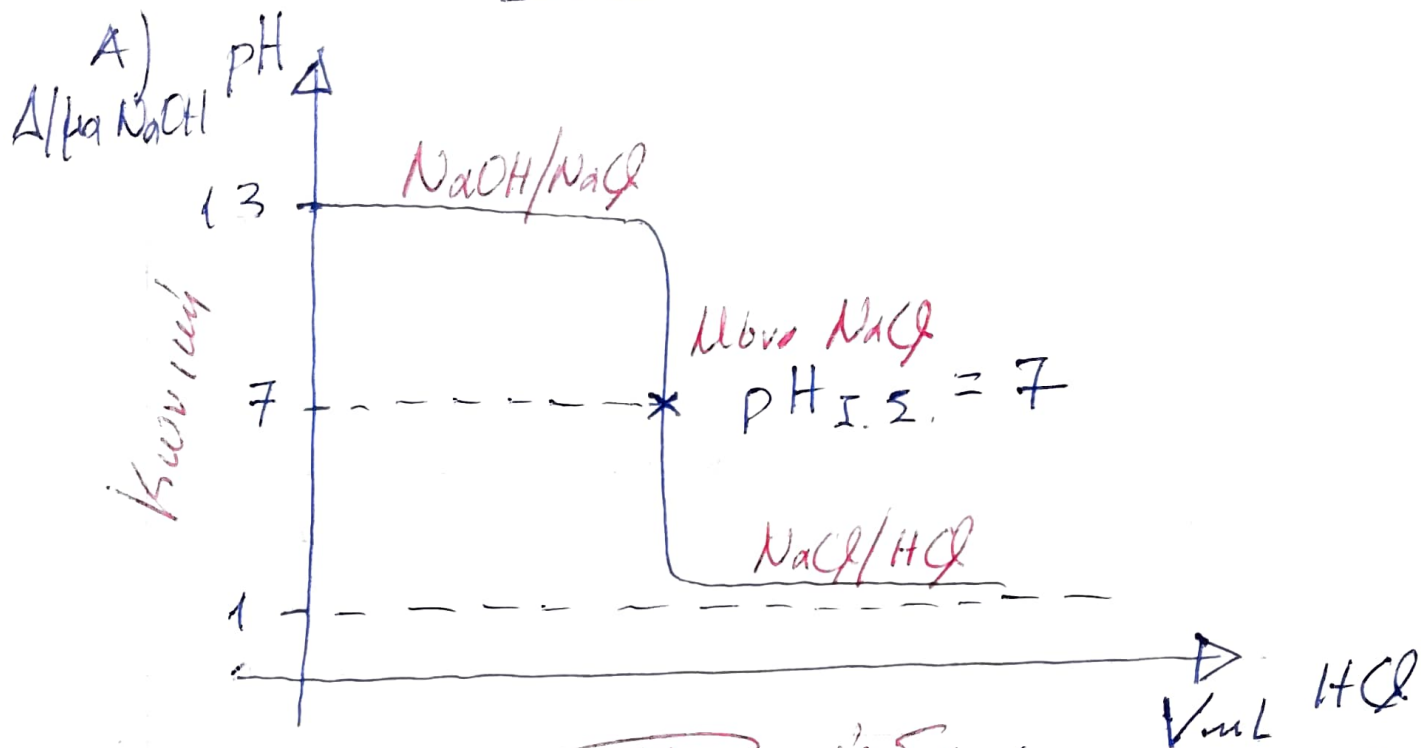
Παρατήρηση

Σε οποιαδήποτε σγκορπύτωση με αναλογία οξέος - βάσης 1:1 που σχηματίζεται P.A, η x NH_3 με HCl , NaOH με HF , αλλά όχι Ca(OH)_2 με HF , ισχύει πάντα στο μισό $\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a}$ ή $\boxed{\text{pOH} = \text{pK}_b}$.

Π-38° (Ε3 - οξυμετρία)

Δίνονται τα παρακάτω διαγράμματα στη λήη, που αφορούν την σγκορπύτωση διαλυμάτων NaOH 0,1M και NH_3 0,01M, με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1M. Περνώντας το διαγράμματα σε καθε περίπτωση, καθώς και την πορεία της καμπύλης σγκορπύτωσης $\text{NH}_3 = 10^{-5}$.

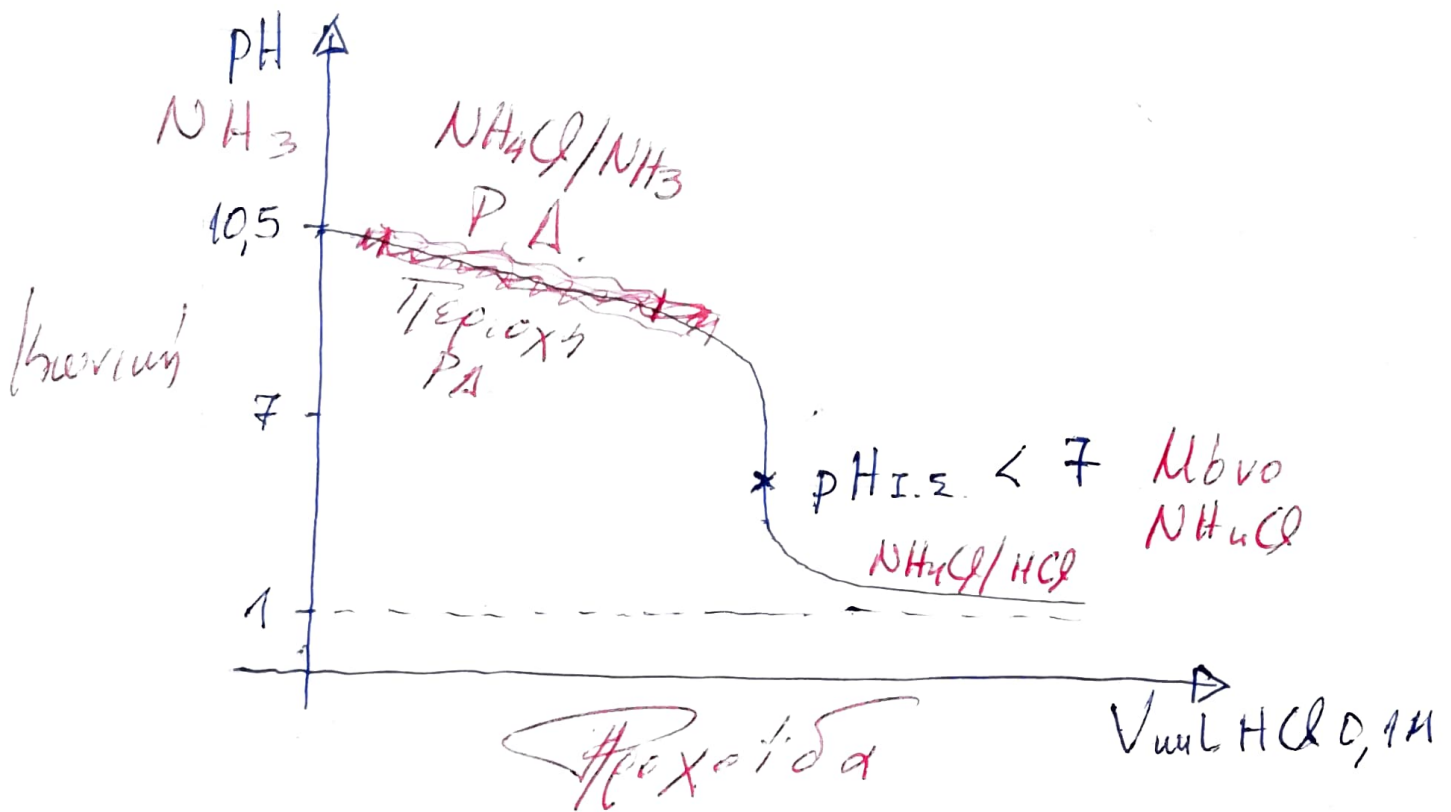
ΝΟΤΗ



Πρόχειρο (Πρότυπο $\delta/\mu\alpha$)

Είναι οξυμετρία, με πρότυπο διαλύμα HCl $0,1\text{M}$, αφού
το pH διαρκώς μειώνεται.
Το παραπάνω διαγράμμα αφορά την ογκομετρική
διάλυση NaOH $0,1\text{M}$, αφού ξεκινά από $\text{pH}=13$,
και έχει $\text{pH}_{I.S.} = 7$.
Αρχικά στην καμπύλη έχω μόνο NaOH , μετά NaOH/NaCl ,
στο $I.S.$ μόνο NaCl , και τέλος NaCl/HCl , για
αυτό και η καμπύλη αρχίζει ασυμπτωτική για
 $\text{pH}=1$.

B) $\frac{2}{\mu\alpha}$ NH_3 0,1M



Είναι οξυμετρία, αφού το pH διαρκώς μειώνεται
 όσοσο, η χαμηλή τιμή pH << εκκίνησης >> pH =
 = 10,5 (ως ενδείξω), και ο σχηματισμός P.A.
 ως αποδείξω, δείχνουν ότι το σχηματιζόμενο
 διάλυμα είναι για ασθενές βύστη, εδώ η NH_3 .
 Η αρχική τιμή pH εξηγείται:

Σε M	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	
Αρχ.	0,01	
Ιοντ/μολ	-X	+X +X
I I	0,01-X	X X

$$K_b = 10^{-5} \Rightarrow \frac{X^2}{10^{-2} - X} = 10^{-5} \Rightarrow X^2 = 10^{-7}$$

$$\Rightarrow X = 10^{-3,5} \Rightarrow \text{pOH} = 3,5 \Rightarrow \text{pH} = 10,5$$

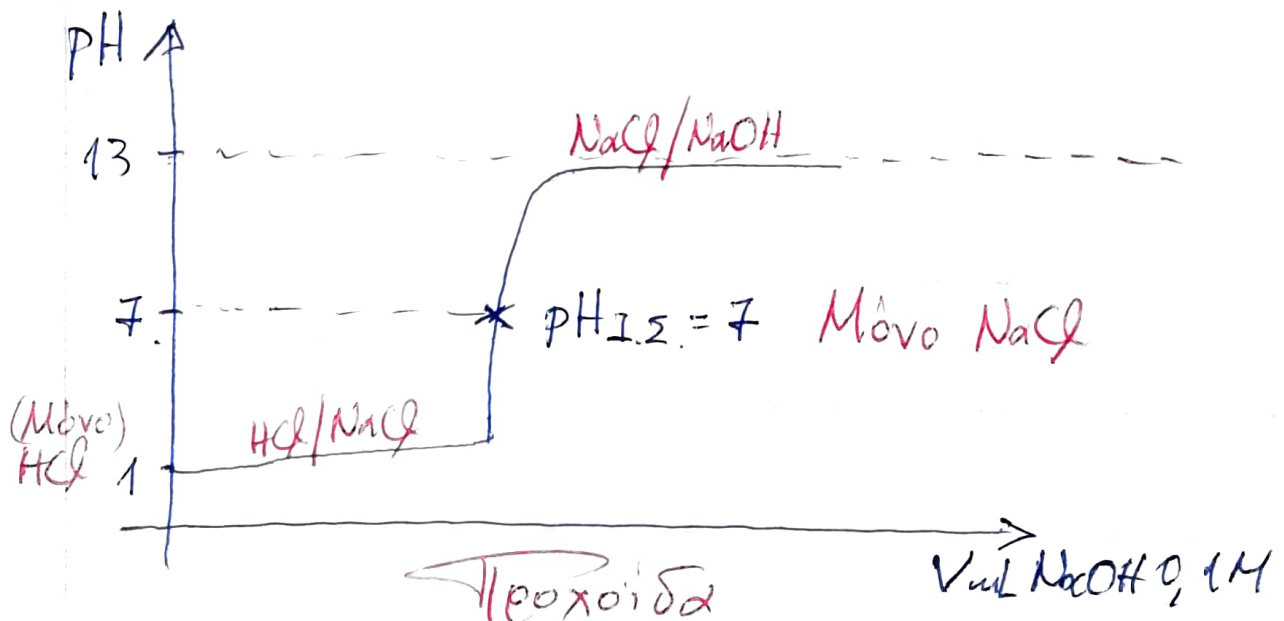
Μετά την προσθήκη HCl , έχω του σχηματισμό P.D. , $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{NH}_3$. Στο $\text{I.}\bar{2}$ έχουμε πλήρη εξουδετέρωση, άρα έχω μόνο NH_4Cl με $\text{pH} < 7$. Τέλος, έχω δίπλα $\text{NH}_4\text{Cl} / \text{HCl}$ με ασυνήθιστη για $\text{pH} = 1$.

$\text{pH} = 3.9^\circ$ (E4 - Αλκαλιμετρία)

Στα παρακάτω διαγράμματα στη θέση που αφορά την ογκομέτρηση διαλυμάτων HCl $0,1\text{M}$ και HF $0,1\text{M}$ με $K_a = 10^{-5}$ με πρότυπο διάλυμα NaOH $0,1\text{M}$. Περιγράψτε για κάθε περίπτωση την πορεία της καμπύλης ογκομέτρησης.

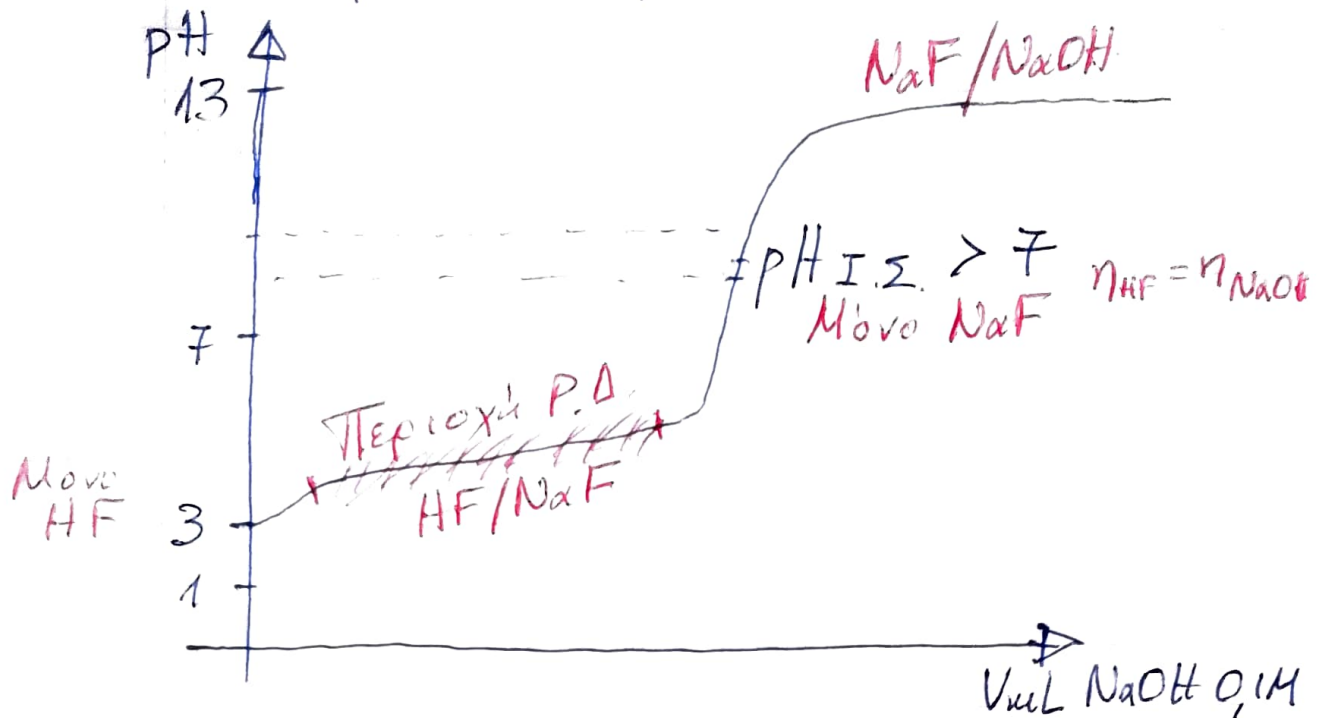
Θέση

A) Δίπλα HCl $0,1\text{M}$

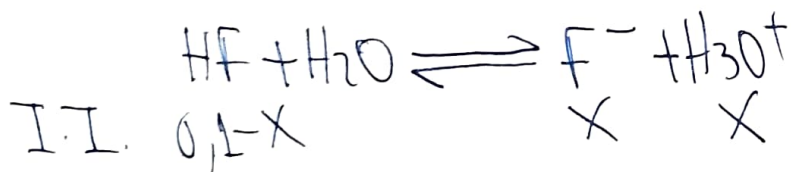


Είναι αλκαλιμετρία αφού το pH διαρκώς αυξάνεται $\text{pH I.}\bar{2} = 7$, αφού εξουδετερώνω ισχυρό οξύ

B) $\Delta/\mu\alpha$ HF 0,1M



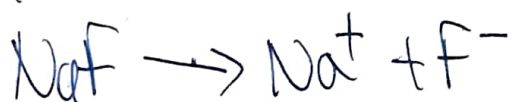
Αλκαλινότητα, αφού το pH διαρκώς αυξάνεται. Το pH εκκίνησης είναι pH=3, αφού αφορά μόνο οξύ HF.



$$K_a = \frac{X^2}{0,1-X} = 10^{-5} \Rightarrow X^2 = 10^{-6} \Rightarrow X = 10^{-3} M$$

$$\Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3} M.$$

Το pH I.Σ. > 7, αφού στην πλήρη εξουδετέρωση έχω μόνο το άλας NaF, το οποίο



$\Pi-40^\circ$ (E5 - Συνδυαστική)

Δίνονται οι παρακάτω ογκομετρήσεις:

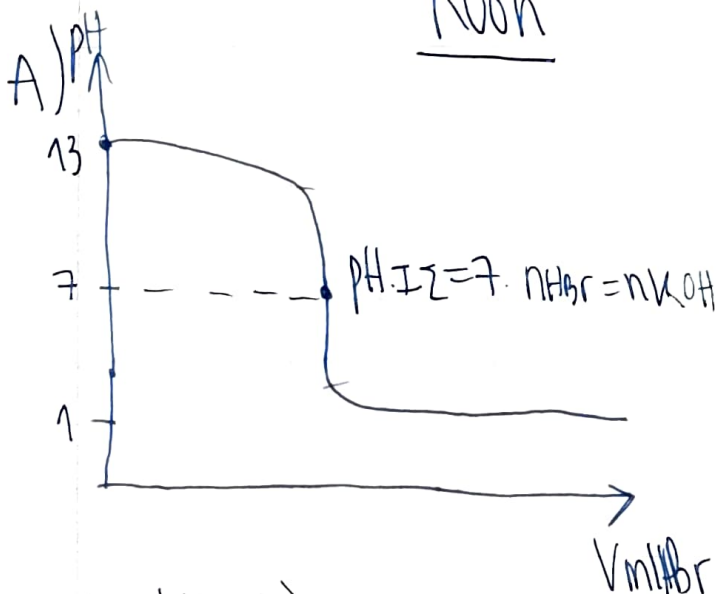
- A: Δίψα KOH $0,1\text{M}$ με πρότυπο HBr $0,1\text{M}$
 B: Δίψα HF $0,1\text{M}$ με πρότ. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $0,05\text{M}$
 Γ: Δίψα HCl $0,1\text{M}$ με πρότ. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$
 Δ: Δίψα CH_3NH_2 $0,1\text{M}$ με πρότ. HCl $0,1\text{M}$

Από φτιάξετε τις ποιοτικές κομπιές ογκομετρικής επίθεσης για κάθε περίπτωση του κατάλληλο δείκτη

Δείκτες

- D1: Φαινόφθαλίνη: $8,3 - 10,1$
 D2: Ερυθρό της κρεσόλης: $7,2 - 8,8$
 D3: Μήλε της βρωμοθιμόλης: $6 - 7,6$
 D4: Ηλεκανθίνη: $3 - 4,4$
 D5: Ερυθρό του αλβανίου: $4,5 - 6,5$

Νύση

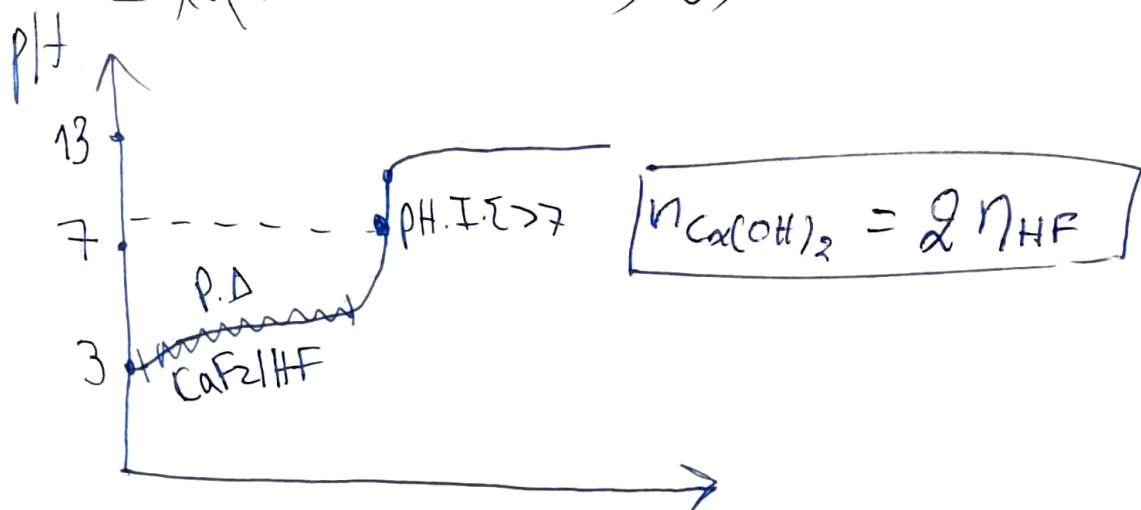


Οξυμετρία
 Ισχυρό οξύ - Ισχυρή βάση
 πρότ. HBr

Κατάλληλότερος ο D3 γιατί και όλοι οι άλλοι δείκτες

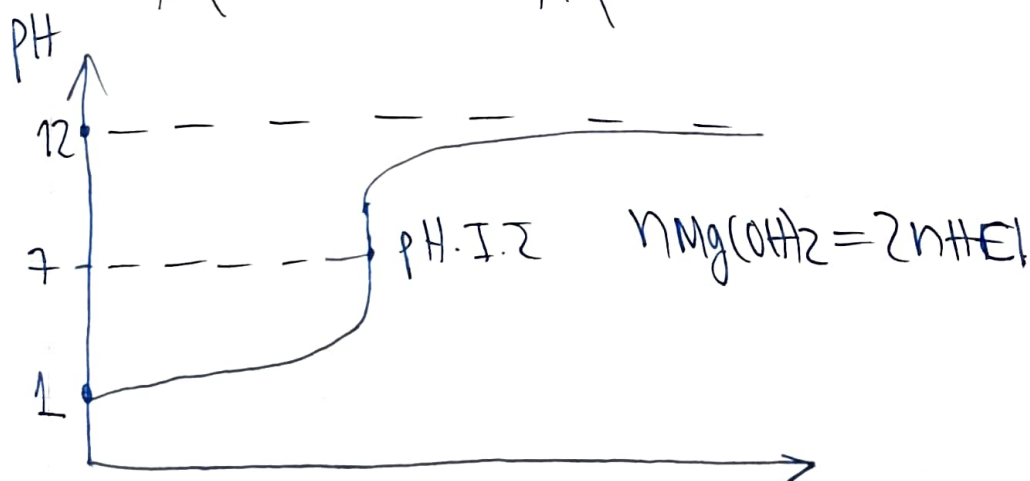
$\text{pH.I.Z.} \in (6, 7,6)$. Αποδεικνύεται

B) Ανάλυση
 Ισχυρή βάση ασθενές οξύ.



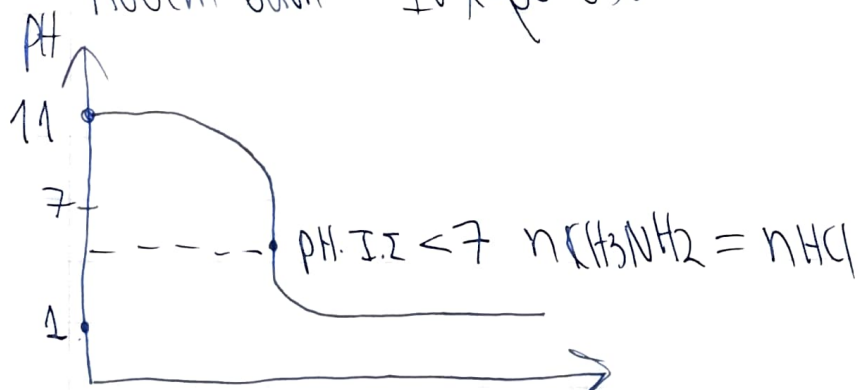
Κατά την ποσοτική δέσμευση $V_{\text{mL Ca(OH)}_2}$ αντιστοιχούν οι Δ1, Δ2. Απορριπτοί οι Δ3, Δ5. Αναρριπτός ο Δ4.

Γ) Ανάλυση
 Ισχυρή βάση - Ισχυρό οξύ.



Κατά την ποσοτική δέσμευση $V_{\text{mL Mg(OH)}_2}$ αντιστοιχούν οι Δ1, Δ2. Απορριπτοί οι Δ3, Δ4, Δ5.

Δ) ΟΞΥΜΕΤΡΙΑ
Ασθενή βάση - Ισχυρό οξύ.



Καταλληλότεροι οι Δ₃, Δ₅.^{υμλHCl} Αποδεκτοί Δ₃, Δ₄. Ανακαταλήπτος Δ₁.

Παρατήρηση

- Για την επιλογή δείκτη, προσέχω:
1. Τ.Σ. όσο πιο κοντά στο Ι.Σ
 2. Η χρωματική αλλαγή του δείκτη να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης.

ΤΕΛΟΣ

ΓΛΗΣ

14/2/2023