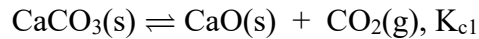


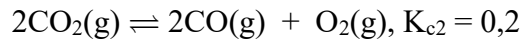
Συνδυαστικά θέματα

Θέμα 38

α. Σε δοχείο Δ, όγκου 2 L εισάγονται 75 g CaCO₃ και θερμαίνονται στους 1000 K, οπότε το CaCO₃ διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Στην ίδια θερμοκρασία το CO₂ διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

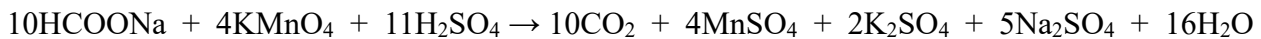


Στην κατάσταση ισορροπίας αέριο μείγμα περιέχει 25% v/v CO₂. Να υπολογίσετε:

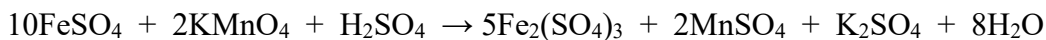
i. την ποσότητα του CO₂ στη χημική ισορροπία

ii. το βαθμό διάσπασης του CaCO₃ και τη σταθερά K_{c1}.

β. Σε 1 L του διαλύματος Y₁ που περιέχει HCOONa προσθέτουμε 600 mL του διαλύματος Y₂ που περιέχει KMnO₄ παρουσία H₂SO₄, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Το διάλυμα Y₃ που προκύπτει είναι ερυθροϊώδες λόγω της περίσσειας KMnO₄ και για τον πλήρη αποχρωματισμό του απαιτούνται 100 mL διαλύματος FeSO₄ 1 M, σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Αν από την αντίδραση των διαλυμάτων Y₁ και Y₂ εκλύεται ποσότητα CO₂ ίση με την ποσότητα ισορροπίας του CO₂ στο δοχείο Δ, να υπολογίσετε:

i. την συγκέντρωση του διαλύματος Y₂

ii. το pH του διαλύματος Y₁

iii. το βαθμό ιοντισμού του H₂O στο διάλυμα Y₁

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C όπου K_w = 10⁻¹⁴ και K_a(HCOOH) = 10⁻⁴.

γ. Στο διάλειμμα Y₁ όγκου 1 L προσθέτουμε χωρίς μεταβολή όγκου 4,48 L αερίου HCl μετρημένα σε STP συνθήκες.

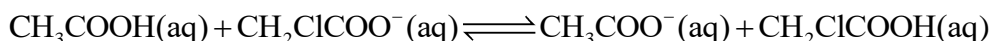
i. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Y₄ που σχηματίζεται και τον βαθμό ιοντισμού του HCOOH σ' αυτό.

ii. να υπολογίσετε τον αριθμό mol στέρεου NaOH που πρέπει να προσθέσουμε στο 1 L του διαλύματος Y₄ χωρίς μεταβολή όγκου, για να προκύψει διάλυμα Y₅ που έχει pH = 4.

iii. Σε ποιο όγκο πρέπει να αραιώσουμε 220 ml του διαλύματος Y₅ για να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα.

Τα διαλείμματα Y₁, Y₄, Y₅ βρίσκονται στους 25 °C όπου K_w = 10⁻¹⁴ και K_a(HCOOH) = 10⁻⁴.

δ. Προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία:



ε. Δίνεται η παρακάτω χημική εξίσωση εστεροποίησης



Η σταθερά K_c της ισορροπίας είναι 4 ανεξάρτητη της θερμοκρασίας.

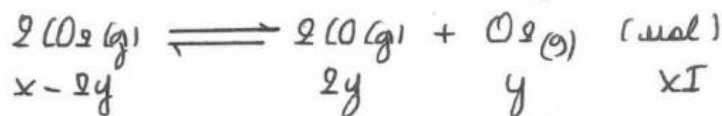
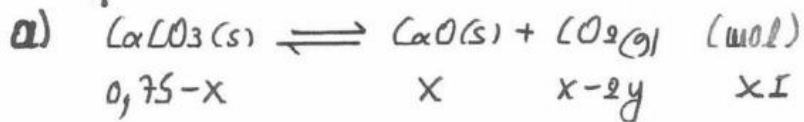
i. Πώς επηρεάζονται η απόδοση και οι ταχύτητες v₁, v₂ των δύο αντίθετων αντιδράσεων με την ταυτόχρονη προσθήκη καταλύτη H⁺ και αύξηση θερμοκρασίας.

ii. Πώς επηρεάζονται η απόδοση και ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας με προσθήκη οργανικού διαλύτη;

iii. Ποια από τις ενώσεις ισορροπίας έχει χαμηλότερο σημείο ζέσης;

iv. με ποια αναλογία mol πρέπει να αναμείξουμε το CH₃COOH και τη CH₃OH ώστε η απόδοση να είναι 80%;

Θέμα 38^ο - Λύση



$$\text{Μολικα αερίων} = x-2y+2y+y = (x+y) \text{ mol}$$

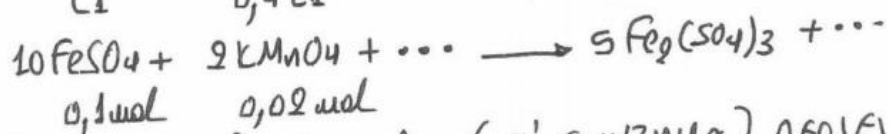
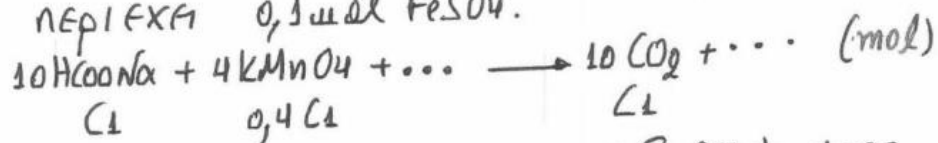
$$\text{Ισχύει: } \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{ολ}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ολ}}} \text{ ή } \frac{25}{100} = \frac{x-2y}{x+y} \text{ ή } x=3y \quad (1)$$

Έτσι xI έχουμε $x-2y = y$ mol CO_2 , $2y$ mol CO και y mol O_2 . Επομένως από τις βραβεία K_{c2} προκύπτει $y = 0,1$ οπότε από (1) $x = 0,3$

1. Έχουμε $0,1$ mol CO_2

$$2. \alpha = \frac{x}{0,75} = 0,4 \text{ και } K_{c1} = [\text{CO}_2] = 0,05$$

β) Έβρω C_1 και C_2 οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων γ_1 και γ_2 αντιστοίχα. Επομένως το διάλυμα γ_1 περιέχει C_1 mol HCOONa ενώ το διάλυμα του FeSO_4 περιέχει $0,1$ mol FeSO_4 .



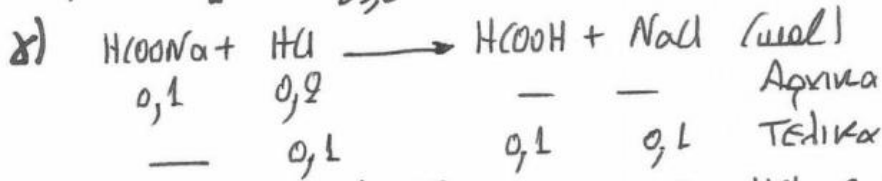
Όμως το δοχείο Δ (α' έρωζημα) περιέχει $0,1$ mol CO_2 οπότε: $C_1 = 0,1M$.

$$1) \text{ Δηλαδή } n_{\text{ολ}}(\text{KMnO}_4) = 0,4C_1 + 0,02 = 0,06 \text{ mol}$$

$$\text{οπότε } C_2 = \frac{0,06}{0,6} = 0,1M.$$

2) Το διάλυμα γ_2 περιέχει HCOONa $0,1M$, οπότε προκύπτει $pH = 8,5$.

3. Στο διάλυμα Υ₁ η [OH⁻] καθορίζεται από τον ιοντισμό του HCOO⁻ ενώ η [H₃O⁺] από τον ανζο-ιοντισμό του H₂O. Αφού pH = 8,5 έχουμε στο διάλυμα (Υ₁) [H₃O⁺]_{H₂O} = 10^{-8,5} M. Θέως [H₂O] = 55,5 M
 Άρα $\alpha_{H_2O} = \frac{10^{-8,5}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-11,5}$



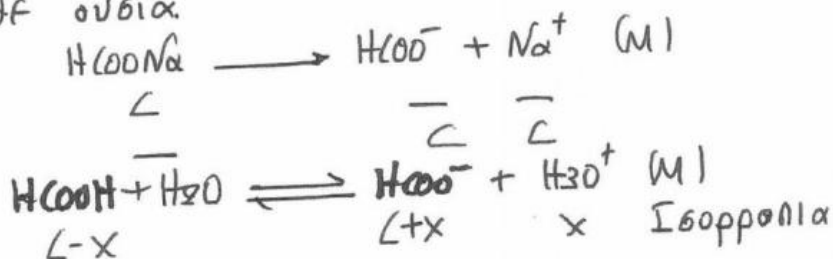
1. Το pH καθορίζεται από το HCl που είναι ισχυρό οξύ και είναι 160 με 1.

Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH είναι: $\alpha = 10^{-3}$ αφού ιοντίζονται 10⁻⁴ M του HCOOH που έχει συγκέντρωση 0,1 M

2. Εδώ ληφθ η ποσότητα του NaOH που πρέπει να προσθέσουμε στο 1L του διαλύματος Υ₁ ώστε να

προκύψει διάλυμα Υ₂ με pH = 4.
 Με διαφορετικές διαπιστώνουμε ότι πρέπει να γίνει πλήρης εξουδετέρωση του HCl και μερική εξουδετέρωση του HCOOH. Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα HCOOH/HCOO⁻ και τελικά $\lambda = 0,25$.

3. Το διάλυμα Υ₂ περιέχει HCOOH και HCOONa με συγκέντρωση 0,05 M το καθένα. Τα 220 mL του διαλύματος περιέχουν 0,011 mol HCOOH και 0,011 mol HCOONa
 Εδώ VL ο τελικός όγκος του αραιωμένου διαλύματος στο οποίο οι νέες συγκεντρώσεις είναι $C = \frac{0,011}{V}$ M για καθ' ουδία.



Το pH με την αραιώση αυξήθηκε κατά μια μονάδα δηλαδή το νέο pH είναι 5. Έτσι $[H_3O^+] = 10^{-5} M$ οπότε $x = 10^{-5}$. Αφού το pH του ρυθμιστικού διαλύματος μεταβλήθηκε με την αραιώση ο λόγος $\frac{[base]}{[acid]}$ έχει μεταβληθεί. Επομένως δεν επηρεάζονται οι προβλεπόμενες $C-x \approx C$ και $C+x \approx C$.

$$\text{Άρα } K_a = 10^{-4} = \frac{(C+10^{-5})10^{-5}}{C-10^{-5}} \text{ ή } 10 = \frac{C+10^{-5}}{C-10^{-5}} \text{ ή } 9C = 11 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{ή } \frac{0,011}{V} \cdot 9 = 11 \cdot 10^{-5} \text{ ή } V = 900 L.$$

δ) Το CH_3COOH είναι ασθενέστερο όξινο από το $Cl-CH_2COOH$ λόγω του $-I$ επαγωγικού φαινομένου του Cl . Επομένως η ισορροπία είναι μετατοπισμένη αριστερά.

ε) 1. Οι ταχυότητες v_1, v_2 αυξάνονται.

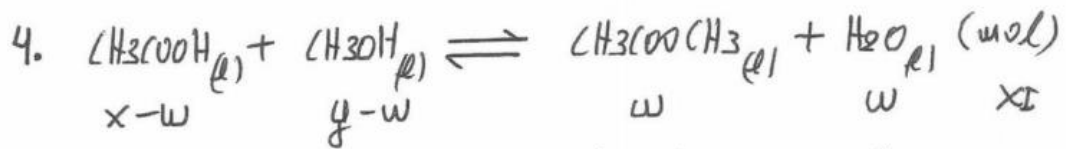
Ο καταλυτής δεν επηρεάζει τη θέση της ισορροπίας, ούτε όμως και η αύξηση της θερμοκρασίας επηρεάζει η εξερολιθία είναι θερμοουδεστέρα. Επομένως η απόδοση παραμένει σταθερή.

$$2. \text{ Ισχύει: } K_c = \frac{[CH_3COOCH_3][H_2O]}{[CH_3COOH][CH_3OH]} = \frac{v_{CH_3COOCH_3} \cdot v_{H_2O}}{v_{CH_3COOH} \cdot v_{CH_3OH}} = Q_c$$

Επομένως η απόδοση δεν επηρεάζεται.

Ο χρόνος αποκατάστασης της ισορροπίας όμως αυξάνεται αφού με την πρόσθεση του διαλύτη μειώνονται οι συγκεντρώσεις επομένως και η v .

3. Ο CH_3COOCH_3 . Οι άλλες ζεύγες ενώσεις που μετέχουν στην ισορροπία εμφανίζουν δεύματα υδρογόνου μεταξύ των μορίων τους.



• Αν $x > y$ τότε $\alpha = \frac{w}{y}$ ή $w = 0,8y$

Οι ποσότητες ισορροπίας είναι:

CH_3COOH : $(x - 0,8y)$ mol, CH_3OH : $y - w = 0,2y$ mol

$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$: $0,8y$ mol, H_2O : $0,8y$ mol

Από $K_c = 4$ προκύπτει $\frac{x}{y} = \frac{8}{5}$

• Αν $x < y$ τότε ομοίως προκύπτει $\frac{x}{y} = \frac{5}{8}$.