

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ της 02/12/2017

ΘΕΜΑ Α

A1. α.

A2. γ. (οξειδώνεται από A.O.=0 σε A.O.=+4)

A3. δ. (ουδέτερο διάλυμα -τα ιόντα Ca^{2+} και NO_3^- δεν αντιδρούν με το νερό)

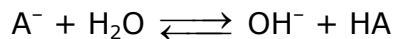
A4. β.

A5. β. (περιέχει το συζυγές ζεύγος HCN-CN^-)

ΘΕΜΑ Β

B1. α. Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NaA. Επομένως, θα έχει $\text{pH}=7$, αν το HA είναι ισχυρό οξύ, ή $\text{pH}>7$, αν το HA είναι ασθενές οξύ. Λανθασμένη, λοιπόν, είναι η καμπύλη Β, η οποία δείχνει ότι στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει $\text{pH}=6$.

β. Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NaA. Το κατιόν του άλατος δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση. Αν το HA είναι ασθενές οξύ, τότε το ανιόν A^- αντιδρά με το νερό παρέχοντας ανιόντα OH^- :

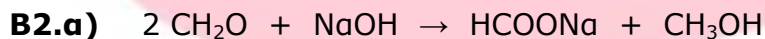


Επομένως το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο είναι αλκαλικό, οπότε η ζητούμενη καμπύλη είναι η Α ($\text{pH}_{(1)}=8$).

γ. Με συνεχή προσθήκη διαλύματος $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$, από ένα σημείο και μετά το διάλυμα πρακτικά θα περιέχει $\text{NaOH } 10^{-3} \text{ M}$: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
- 10^{-3} M 10^{-3} M

Η παρουσία του άλατος NaA δεν επηρεάζει το pH, αφού η βάση A^- είναι ασθενής και η συγκέντρωσή της πάρα πολύ μικρή πλέον.

Η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]=10^{-3} \text{ M}$ άρα $\text{pOH}=3$ και $\text{pH}=11$. Δηλαδή $\omega=11$.



$$\overset{x_1}{\text{C}} \overset{+1}{\text{H}_2} \overset{-2}{\text{O}}: x_1 + 2 - 2 = 0 \Rightarrow x_1 = 0$$

$$\overset{+1}{\text{H}} \overset{x_2}{\text{C}} \overset{-2}{\text{O}} \overset{-2}{\text{O}} \overset{+1}{\text{Na}}: 1 + x_2 - 2 - 2 + 1 = 0 \Rightarrow x_2 = +2$$

$$\overset{x_3}{\text{C}} \overset{+1}{\text{H}_3} \overset{-2}{\text{O}} \overset{+1}{\text{H}}: x_3 + 3 - 2 + 1 = 0 \Rightarrow x_3 = -2$$

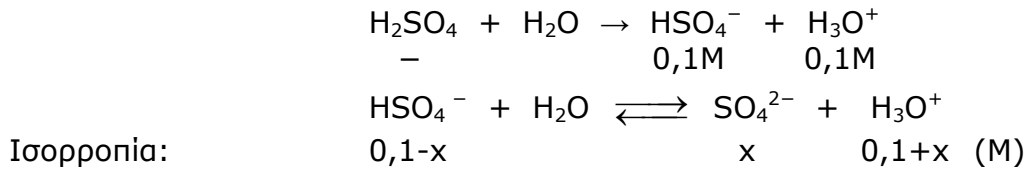
Άρα: Ο άνθρακας, που έχει αρχικά A.O.=0 (στην CH_2O), κατά ένα μέρος οξειδώνεται σε A.O.=+2 (στο HCOONa) και κατά το υπόλοιπο ανάγεται σε A.O.=-2 (στην CH_3OH).

β) Όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις των συστατικών ενός ρυθμιστικού διαλύματος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ρυθμιστική του ικανότητα, δηλαδή η αντοχή στις μεταβολές του pH που προκαλούνται λόγω προσθήκης οξέος, βάσης ή νερού. Έτσι, το διάλυμα (P1) έχει μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα από το (P2), οπότε στο (P2) θα παρατηρηθεί η μεγαλύτερη μεταβολή pH κατά την προσθήκη του NaOH.

γ) Στο διάλυμα (Δ1): $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $0,1 \text{ M}$ $0,1 \text{ M}$ δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 0,1 \text{ M}$

Στο διάλυμα (Δ2): $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
- $0,2 \text{ M}$ $0,2 \text{ M}$ δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 0,2 \text{ M}$

Στο διάλυμα (Δ3): Το H_2SO_4 ιοντίζεται πλήρως στο πρώτο στάδιο και μερικώς στο δεύτερο, όπου έχουμε και επίδραση κοινού ιόντος από τα H_3O^+ του πρώτου σταδίου:



Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = (0,1+x) \text{ M}$, με $0 < x < 0,1$, επομένως $0,1\text{M} < [\text{H}_3\text{O}^+]_3 < 0,2 \text{ M}$

Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]_2 > [\text{H}_3\text{O}^+]_3 > [\text{H}_3\text{O}^+]_1$ οπότε $\mathbf{pH_2 < pH_3 < pH_1}$.

B3.a. Κατά την αραιώση, μειώνονται στον ίδιο βαθμό οι συγκεντρώσεις και των δύο συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος. Π.χ. κατά την αραιώση ρυθμιστικού διαλύματος σε 2πλάσιο όγκο, υποδιπλασιάζονται οι συγκεντρώσεις και των δύο συστατικών του διαλύματος c_{α} και c_{β} με αποτέλεσμα το πηλίκο c_{β}/c_{α} στην

εξίσωση *Henderson-Hasselbalch* ($\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha}}$) να παραμένει σταθερό, οπότε

και το pH του διαλύματος παραμένει σταθερό.

Αν βέβαια το διάλυμα αραιωθεί σε τέτοιο βαθμό, ώστε να μην ισχύουν οι προϋποθέσεις για τις απλοποιήσεις, δηλαδή όταν οι c_{α} και c_{β} μειωθούν τόσο, ώστε

να μην ισχύουν οι σχέσεις $\frac{K_a}{c_{\alpha}} \leq 0,01$ και $\frac{K_b}{c_{\beta}} \leq 0,01$, τότε το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

β. Από τις σχέσεις $[\text{OH}^-] = 10^6 [\text{H}_3\text{O}^+]$ και $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$ προκύπτει $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ M}$, δηλαδή $\text{pH} = 10$.

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό, αφού περιέχει το ασθενές οξύ HA και τη συζυγή του βάση A^- , που προέρχεται από τη διάσπαση του άλατος NaA. Οι συγκεντρώσεις των

δύο συστατικών είναι ίσες, επομένως: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha}} = \text{pK}_a + \log 1 \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$

Αν λοιπόν η σταθερά ιοντισμού του HA είναι $K_a = 10^{-10}$, τότε $\text{pH} = 10$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α. Στο διάλυμα Y1 είναι $c = 1\text{M}$ και $a = 2 \cdot 10^{-2}$ ($a < 0,1$) άρα:

$$\mathbf{K_{bCH_3NH_2} \approx a^2 c = 4 \cdot 10^{-4}}$$

β. Ισχυρότερη βάση είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, αφού έχει μεγαλύτερη K_b στη θερμοκρασία των 25°C . (Η τιμή της K_b αποτελεί κριτήριο ισχύος των βάσεων, εφόσον έχει μετρηθεί στην ίδια θερμοκρασία και για τις δύο)

Γ2. Είναι $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{NaOH}} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,2 \text{ L} = 0,1 \text{ mol}$

Το τελικό διάλυμα Y3 όγκου 1 L περιέχει CH_3NH_2 και NaOH με ίσες συγκεντρώσεις:

$$c_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = c_{\text{NaOH}} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$$

$$K_{b\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]} \Rightarrow 6 \cdot 10^{-4} \approx \frac{y(x+y)}{0,1} \quad \text{ή} \quad y(x+y) = 6 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

Προσθέτοντας τις (1) και (2) κατά μέλη προκύπτει: $(x+y)^2 = 10^{-4}$ ή $x+y = 10^{-2}$

Δηλαδή $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, άρα $\text{pOH} = 2$ και **pH = 12**.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Στο ιόν IO_3^{x-2} ο Α.Ο. του I είναι: $x-6 = -1 \Rightarrow x = +5$

Στο ιόν I^- ο Α.Ο. του I είναι ίσος με -1.

Στο προϊόν I_2 ο Α.Ο. του I είναι ίσος με 0.

Επομένως:

- Οξειδωτικό σώμα είναι το ιόν IO_3^- , επειδή το I που περιέχει ανάγεται από Α.Ο. = +5 σε Α.Ο. = 0 (στο I_2).
- Αναγωγικό σώμα είναι το ιόν I^- , επειδή το I που περιέχει οξειδώνεται από Α.Ο. = -1 σε Α.Ο. = 0 (στο I_2).

β) Διάλυμα CH_3COOH 24% v/w: σε 100 mL δ/τος περιέχονται 24 g CH_3COOH
Αφού το διάλυμα έχει όγκο 100 mL, περιέχει $n = \frac{24}{60} = 0,4 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ ($M_r = 60$).

Έστω x mol η ποσότητα CH_3COONa που προσθέσαμε.

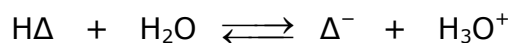
Οι δύο ουσίες δεν αντιδρούν, οπότε στο τελικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις είναι:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{0,4 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,8 \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{x \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 2x \text{ M}$$

$$\text{Ρυθμιστικό διάλυμα: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{oξ}}}{c_{\text{β}}} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \frac{0,8}{2x} \Rightarrow \mathbf{x = 0,4}$$

Δηλαδή απαιτούνται 0,4 mol CH_3COONa ($M_r = 82$) ή $0,4 \cdot 82 = 32,8 \text{ g CH}_3\text{COONa}$.

γ) γ1. Με την προσθήκη σταγόνων του δείκτη στο διάλυμα, αποκαθίσταται η ισορροπία:



$$\text{για την οποία ισχύει: } K_a = \frac{[\Delta^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}\Delta]} \quad \text{οπότε} \quad \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (1)$$

Το διάλυμα έχει $\text{pH} = 5$, δηλαδή η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$, ενώ για τον δείκτη δίνεται η $\text{p}K_a = 8$ άρα $K_a = 10^{-8}$.

$$\text{Αντικαθιστώντας στην (1) προκύπτει: } \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = 10^{-3}$$

γ2. Επικρατεί το χρώμα της όξινης μορφής του δείκτη (κίτρινο) όταν το διάλυμα έχει $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$, δηλαδή $\text{pH} < 7$. Επικρατεί το χρώμα της βασικής μορφής του δείκτη (κκόκκινο) όταν το διάλυμα έχει $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$, δηλαδή $\text{pH} > 9$.

Το συγκεκριμένο διάλυμα έχει $\text{pH} = 5 < 7$, επομένως θα αποκτήσει **κίτρινο** χρώμα μετά την προσθήκη του δείκτη.

Δ2.α) Η αντίδραση $2\text{NaCl} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{NaF} + \text{Cl}_2$ είναι οξειδοαναγωγική, αφού μεταβάλλονται ο Α.Ο. του Cl (από -1 σε 0) και ο Α.Ο. του F (από 0 σε -1).

