

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. γ

A2. α (HNO_2 ασθενές οξύ, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ M}$ και $\text{pH} > 1$)

A3. β ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$ και $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$)

A4. δ (μικρότερη $c_{\text{HCl}} \rightarrow$ μικρότερη ν / μεγαλύτερο $n_{\text{HCl}} \rightarrow$ μεγαλύτερος V_{CO_2})

A5. β

ΘΕΜΑ Β

B1. Η πρόταση είναι **ΣΩΣΤΗ**.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Αν HA ισχυρό οξύ ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$), η προσθήκη NaA που παρέχει κοινό ιόν ($\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$) δεν επηρεάζει τον ιοντισμό του οξέος, επομένως ούτε την $[\text{H}_3\text{O}^+]$, δηλαδή το pH του διαλύματος.

Αν HA ασθενές οξύ ($\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$), η προσθήκη NaA αυξάνει τη $[\text{A}^-]$ στο διάλυμα, οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Έτσι, η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μειώνεται, δηλαδή το pH του διαλύματος αυξάνεται.

B2. Ο βαθμός ιοντισμού και η συγκέντρωση ασθενούς οξέος HA σε αραιό υδατικό διάλυμα συνδέονται με τον νόμο αραιώσεως του Ostwald: $K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha}c$ ή $K_a = \alpha^2c$

στην απλοποιημένη του μορφή (με $K_a = \text{σταθ}$, αφού $\theta = \text{σταθ}$.)

Σύμφωνα με τον νόμο αυτό, όταν αυξάνεται η συγκέντρωση c του διαλύματος ο βαθμός ιοντισμού του οξέος μειώνεται. Επομένως, το ζητούμενο διάγραμμα είναι το **(ii)** –φθίνουσα καμπύλη.

B3. $2\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}_2(\text{g})$

α. Με την μείωση του όγκου του δοχείου αυξάνονται οι συγκεντρώσεις των αερίων αντιδρώντων (ίδιος αριθμός mol αερίου σε μικρότερο όγκο). Έτσι, αυξάνεται ο αριθμός των συγκρούσεων άρα και ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης.

β. Η κατάλυση ονομάζεται ομογενής αφού ο καταλύτης ($\text{H}_2\text{O}(\text{g})$) και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση (αέρια). Μια ομογενής κατάλυση δεν μπορεί να ερμηνευτεί με τη θεωρία της προσρόφησης, αφού η θεωρία αυτή ερμηνεύει ικανοποιητικά την ετερογενή κατάλυση –συγκεκριμένα τη δράση στερεού καταλύτη σε αντίδραση μεταξύ υγρών ή αερίων αντιδρώντων.

B4.α. Διάλυμα NH_3 c : $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ (1)

i. Προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH : $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Η $[\text{OH}^-]$ αυξάνεται, οπότε η (1), σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα αριστερά και ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μειώνεται. Το pH αυξάνεται, αφού αυξάνεται η $[\text{OH}^-]$, με συνέπεια να μειώνεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ στο διάλυμα.

ii. Με την προσθήκη ποσότητας NH_3 αυξάνεται η συγκέντρωση c του διαλύματος.

Επομένως ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μειώνεται: $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$, με $K_b = \text{σταθ}$. αφού $\theta = \text{σταθ}$.

Η $[\text{OH}^-] = ac = \sqrt{K_b \cdot c}$ αυξάνεται, άρα το pH αυξάνεται.

β. Στο διάλυμα του NH_4A : $\text{NH}_4\text{A} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$

Το κατιόν αντιδρά με το νερό: $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$

Αν το ανιόν δεν αντιδρούσε με το νερό, το διάλυμα θα ήταν όξινο. Επομένως, και

το ανιόν αντιδρά με το νερό: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

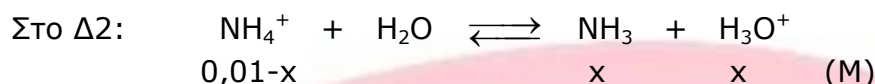
Αφού το διάλυμα έχει $\text{pH} > 7$, συμπεραίνουμε ότι θα ισχύει: $K_a \text{ NH}_4^+ < K_b \text{ A}^- \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{K_w}{K_{b\text{NH}_3}} < \frac{K_w}{K_{a\text{HA}}} \Rightarrow K_{a\text{HA}} < K_{b\text{NH}_3}, \text{ δηλαδή } K_{a\text{HA}} < 10^{-5}.$$

γ. ΣΧΟΛΙΚΟ σελ. 153 // ΒΕΔ σελ. 84

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Στο Δ1 (CH_3NH_2 1 M) : $K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2} = a^2c = (0,02)^2 \cdot 1 = 4 \cdot 10^{-4}$



Δίνεται ότι $\text{pH} = 5,5$, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} \text{ M} = x$

$$\text{Είναι } K_{a\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \approx \frac{x^2}{c} = \frac{10^{-11}}{10^{-2}} = 10^{-9} \text{ άρα } K_{b\text{NH}_3} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}.$$

$K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2} = 4 \cdot 10^{-4} > K_{b\text{NH}_3} = 10^{-5}$ στην ίδια θ (25°C), οπότε **ισχυρότερη βάση είναι η CH_3NH_2 .**

Γ2. Στο τελικό διάλυμα της CH_3NH_2 ($\Delta 1'$) είναι $a' = 0,1$ ενώ η $K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$

Είναι $K_b = a'^2 \cdot c'$ άρα $4 \cdot 10^{-4} = (0,1)^2 c'$ και τελικά **$c' = 0,04 \text{ M}$.**

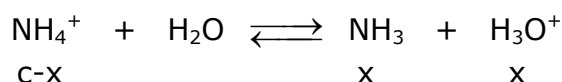
Το αρχικό διάλυμα ($\Delta 1$) έχει $c = 1 \text{ M}$ και $V = 0,1 \text{ L}$.

Αραίωση: $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2(\Delta 1)} = n_{\text{CH}_3\text{NH}_2(\Delta 1')}$ ή $cV = c'V' \Rightarrow 1 \cdot 0,1 = 0,04 \cdot V' \Rightarrow \mathbf{V' = 2,5 \text{ L}}$

Επομένως πρέπει να προστεθούν $2,5 - 0,1 = 2,4 \text{ L}$ ή **2400mL H_2O** .

Γ3. Στο τελικό διάλυμα ($\Delta 2'$) έχουμε: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$

Μόνο το κατιόν NH_4^+ αντιδρά με το νερό:



Εφόσον προσθέτουμε ποσότητα NH_4Cl αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος, άρα και η $[\text{H}_3\text{O}^+]$, οπότε το pH μειώνεται κατά 0,5.

Έτσι, το τελικό διάλυμα έχει $\text{pH} = 5$, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M} = x$

Στην ισορροπία $K_{\alpha \text{ NH}_4^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} \approx \frac{10^{-10}}{c}$ και τελικά **c = 0,1 M**.

Στο αρχικό διάλυμα (Δ2): $n_{\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{αρχ}}} = c_{\text{αρχ}} V_{\text{αρχ}} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1\text{L} = 0,001 \text{ mol}$

Στο τελικό διάλυμα (Δ2'): $n_{\text{NH}_4\text{Cl}_{\text{τελ}}} = c_{\text{τελ}} V_{\text{τελ}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,1\text{L} = 0,01 \text{ mol}$

Επομένως πρέπει να προστεθούν $0,01 - 0,001 = 0,009 \text{ mol}$.

Γ4. Στο Δ1 η $[\text{OH}^-] = ac = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, οπότε, αν V L ο ζητούμενος όγκος, θα είναι $n_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-] \cdot V = 2 \cdot 10^{-2} V \text{ mol}$

Στο διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ το $\text{pH} = 13$, οπότε $\text{pOH} = 1$, δηλαδή $[\text{OH}^-]' = 10^{-1} \text{ M}$. Σε όγκο $V' = 0,1 \text{ L}$ θα είναι $n'_{\text{OH}^-} = [\text{OH}^-]' \cdot V' = 10^{-2} \text{ mol}$.

Πρέπει $n_{\text{OH}^-} = n'_{\text{OH}^-}$ άρα $2 \cdot 10^{-2} V = 10^{-2}$ και τελικά **V = 0,5 L**.

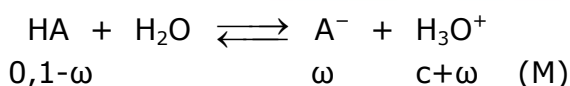
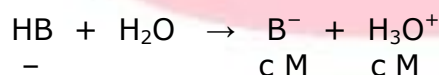
ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Στο διάλυμα Y1: $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $0,1-y \qquad \qquad \qquad y \qquad y \quad (\text{M})$

Είναι $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ δηλαδή $10^{-5} \approx \frac{y^2}{0,1} \Rightarrow y = 10^{-3} = [\text{H}_3\text{O}^+]$ άρα **pH=3**.

Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι $\alpha = \frac{y}{c} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 0,01$

β) Τελικό διάλυμα (Y2): $\text{HA} 0,1 \text{ M}$, $\alpha' = 10^{-4}$ - HB (ισχυρό οξύ) c M



Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι $\alpha' = \frac{\omega}{0,1} = 10^{-4} \Rightarrow \omega = 10^{-5}$

Είναι $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ δηλαδή $10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]10^{-5}}{0,1-10^{-5}} \approx \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]10^{-5}}{0,1} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M}$

άρα **pH=1**.

Δ2.

Στο διάλυμα Y3: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $0,05-x \qquad \qquad \qquad x \qquad x+y \quad (\text{M})$

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
 $0,5-y \qquad \qquad \qquad y \qquad x+y \quad (\text{M})$

