

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ (21/02/21)

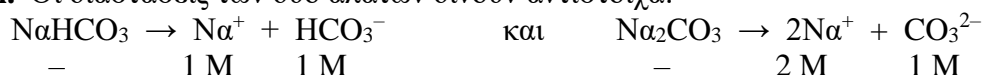
ΘΕΜΑ Α

- A1.** δ (ισχύει $\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta H_3$)
A2. α (από τις μονάδες της k προκύπτει ότι η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης)
A3. β (το ιόν NH_2^- είναι ισχυρή βάση)
A4. γ
A5. α (παράγεται NH_3 ενώ περισσεύει NH_4Cl)

ΘΕΜΑ Β

B1.α. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

β.ι. Οι διαστάσεις των δύο αλάτων δίνουν αντίστοιχα:



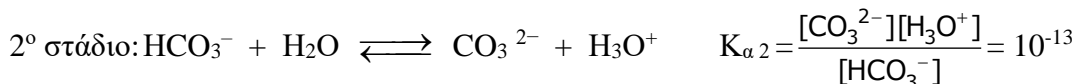
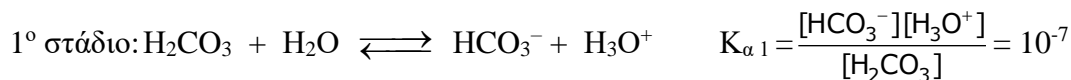
Επομένως το διάλυμα είναι ρυθμιστικό αφού περιέχει το ασθενές οξύ HCO_3^- 1 M και τη συζυγή του βάση CO_3^{2-} 1 M.

ii. Από τη διάσταση του αλάτος: $\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$

Το κατιόν Na^+ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH , ενώ το ανιόν HCO_3^- είναι αμφολύτης.

Για να προβλέψουμε τον χαρακτήρα του διαλύματος, πρέπει να συγκρίνουμε τη σταθερά ιοντισμού του HCO_3^- ως οξέος με την αντίστοιχη του HCO_3^- ως βάσης.

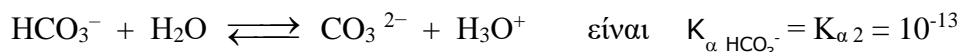
Τα δύο στάδια ιοντισμού του ανθρακικού οξέος είναι:



Το ιόν HCO_3^- , όπως φαίνεται από το 1^ο στάδιο, αποτελεί τη συζυγή βάση του H_2CO_3 , επομένως η σταθερά ιοντισμού του ως βάση:



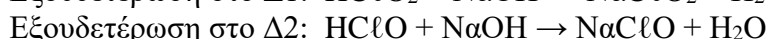
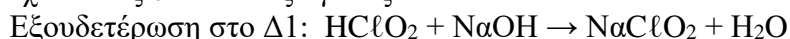
Η αντίστοιχη σταθερά του ως οξύ:



Είναι $K_{\text{b HCO}_3^-} > K_{\alpha \text{ HCO}_3^-}$, επομένως το διάλυμα είναι αλκαλικό.

B2. Το 2^ο άτομο O στο μόριο HClO_2 προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο που αυξάνει την ισχύ του οξέος (H-O-ClO). Έτσι, το HClO_2 είναι ισχυρότερο οξύ από το HClO (H-O-Cl).

Οι ποσότητες mol των δύο οξέων στα διαλύματα Δ1 και Δ2 είναι ίσες, αφού τα διαλύματα έχουν ίσες c και ίσους όγκους.



Μετά την εξουδετέρωση, το Δ1 περιέχει το άλας NaClO_2 και το Δ2 το άλας NaClO σε ίσες συγκεντρώσεις.

Με το νερό αντιδρούν τα ανιόντα των αλάτων:

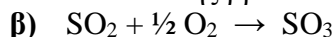


Εφόσον το HClO_2 είναι ισχυρότερο οξύ από το HClO , για τις συζυγείς τους βάσεις θα ισχύει $\text{ClO}_2^- < \text{ClO}^-$.

Τα δύο διαλύματα έχουν, όπως αναφέρθηκε, ίσες συγκεντρώσεις.

Επομένως, το διάλυμα που περιέχει την ισχυρότερη βάση ClO^- θα είναι περισσότερο αλκαλικό, δηλαδή θα έχει μεγαλύτερη τιμή pH.

B3.α) Ο καταλύτης K είναι το $\text{NO}(\text{g})$. Η κατάλυση είναι ομογενής, καθώς τα αντιδρώντα και ο καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση (αέρια).



γ) Θεωρία σχηματισμού ενδιάμεσων προϊόντων

δ) Το ποσό που εκλύεται σε κάποιο χρονικό διάστημα είναι ανάλογο των ποσοτήτων των αντιδρώντων που αντέδρασαν στο διάστημα αυτό. Επειδή με την πάροδο του χρόνου μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, οι ποσότητες των SO_2 και O_2 που αντέδρασαν κατά τη διάρκεια των πρώτων 5 min είναι μεγαλύτερες από αυτές που αντέδρασαν στα επόμενα 5 min. Κατά συνέπεια θα ισχύει $q_1 > q_2$.

B4. Η καμπύλη (I) αντιστοιχεί στο δοχείο B και η καμπύλη (II) στο δοχείο A.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Η οξείδωση του οξαλικού οξέος με υδατικό διάλυμα $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα **αυτοκατάλυσης**. Συγκεκριμένα, η αντίδραση καταλύεται από τα ιόντα Mn^{2+} , δηλαδή το MnSO_4 που παράγεται.

- Στο δοχείο B, κατά την προσθήκη οξαλικού οξέος στο υδατικό διάλυμα $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ο αποχρωματισμός γίνεται στην αρχή πολύ αργά, μόλις όμως σχηματιστεί Mn^{2+} , που δρα ως καταλύτης, ο αποχρωματισμός γίνεται ταχύτατα. Έτσι, στο δοχείο B αντιστοιχεί η καμπύλη (I): Παρατηρούμε ότι στην αρχή η $[\text{MnO}_4^-]$ είναι σχεδόν σταθερή. Μόλις όμως σχηματιστεί η απαραίτητη ποσότητα Mn^{2+} , το φαινόμενο επιταχύνεται και εκδηλώνεται με την απότομη πτώση της $[\text{MnO}_4^-]$.

- Στο δοχείο A έχουμε προσθέσει εξαρχής καταλύτη (MnSO_4 , δηλαδή Mn^{2+}), οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγάλη από την πρώτη στιγμή, όπως δείχνει η απότομη μεταβολή της $[\text{MnO}_4^-]$ στην καμπύλη (II).

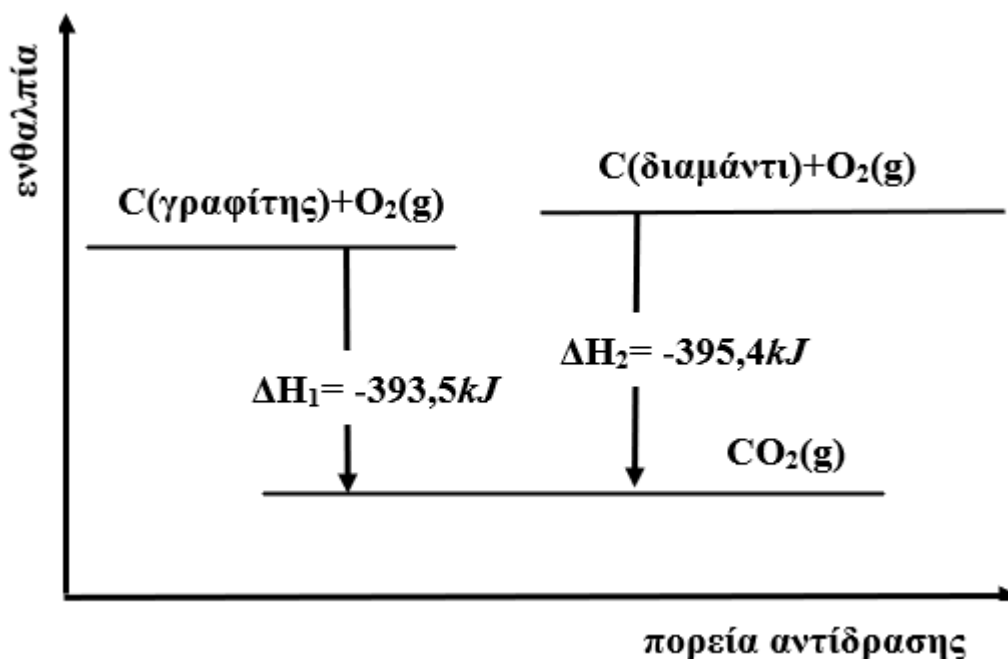
ΘΕΜΑ Γ

Γ1. α) ΣΩΣΤΟ το (iii)

Εφόσον ο γραφίτης αποτελεί τη σταθερότερη μορφή άνθρακα, θα έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το διαμάντι.

Επομένως, η μεταβολή της ενθαλπίας είναι κατ' απόλυτη τιμή μεγαλύτερη στην αντίδραση (2), όπου το σύστημα καταλήγει στην ίδια τελική κατάσταση, άρα στην ίδια τελική ενθαλπία, ξεκινώντας όμως από αρχική κατάσταση με μεγαλύτερη ενθαλπία απ' ότι στην πρώτη.

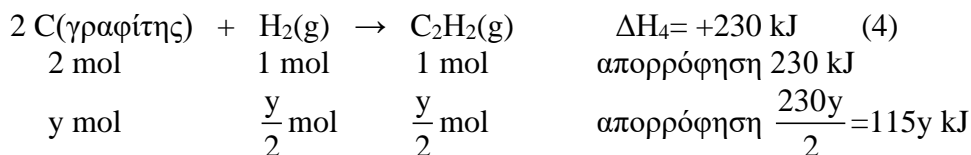
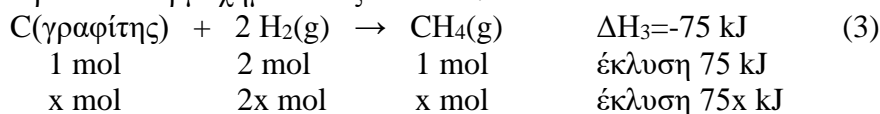
Στο διάγραμμα «Ενθαλπία-πορεία αντίδρασης» φαίνεται παραστατικότερα η σύγκριση των ΔH_1 και ΔH_2 :



β) Έστω $x \text{ mol C}$ μετατράπηκαν σε μεθάνιο και $y \text{ mol C}$ σε αιθίνιο. Θα ισχύει:

$$(x+y) \cdot 12 = 7,2 \quad \text{ή} \quad x+y=0,6 \quad (\text{I})$$

Από τη στοιχειομετρία των θερμοχημικών εξισώσεων:



Η ποσότητα του H_2 που αντέδρασε είναι $n = \frac{20,16}{22,4} = 0,9 \text{ mol}$, άρα:

$$2x + \frac{y}{2} = 0,9 \quad \text{ή} \quad 4x + y = 1,8 \quad (\text{II})$$

Από τις (I) και (II) προκύπτει: $x=0,4$ και $y=0,2$

β1. Μετατράπηκαν σε μεθάνιο τα 0,4 από τα συνολικά 0,6 mol C, δηλαδή ποσοστό:

$$\frac{0,4}{0,6} \cdot 100\% = \frac{2}{3} \cdot 100\% \approx 67\%$$

β2. Στην αντίδραση (3) εκλύθηκαν $75 \cdot 0,4 = 30$ kJ, ενώ στην αντίδραση (4) απορροφήθηκαν $115 \cdot 0,2 = 23$ kJ. Άρα, συνολικά εκλύθηκαν $30 - 23 = 7$ kJ.

β3. Καίγονται 0,4 mol CH₄ και 0,1 mol C₂H₂. Για να υπολογίσω τη θερμότητα που εκλύεται, πρέπει αρχικά να βρω τις ενθαλπίες των αντιδράσεων καύσης.

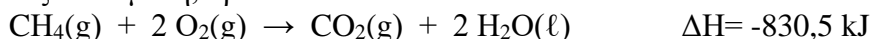
Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής:

- Αντιστρέφουμε την (3): $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{γραφίτης}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_3' = +75 \text{ kJ}$

Γράφουμε την (1) όπως είναι: $\text{C}(\text{γραφίτης}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \quad \Delta H_1 = -393,5 \text{ kJ}$

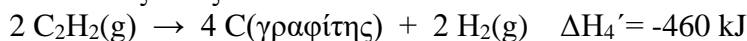
Γράφουμε την (5) όπως είναι: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_5 = -512 \text{ kJ}$

Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:

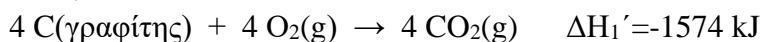


Επομένως, από την καύση των 0,4 mol CH₄ εκλύονται $0,4 \cdot 830,5 = 332,2$ kJ

- Αντιστρέφουμε την (4), πολλαπλασιάζοντας επί 2:

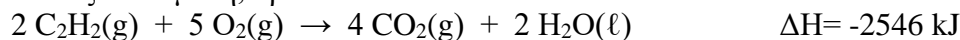


Πολλαπλασιάζουμε την (1) επί 4:



Γράφουμε την (5) όπως είναι: $2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) \quad \Delta H_5 = -512 \text{ kJ}$

Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:



Επομένως, από την καύση των 0,1 mol C₂H₂ εκλύονται $0,1 \cdot \frac{2546}{2} = 127,3$ kJ

Συνολικά, λοιπόν, εκλύονται $332,2 + 127,3 = 459,5$ kJ

16.α) Από το Διάγραμμα (1) προκύπτει ότι η υ δεν εξαρτάται από την τιμή της [A], ενώ από το Διάγραμμα (2) προκύπτει ότι η υ είναι ανάλογη με την [B]. Επομένως, ο νόμος ταχύτητας είναι $v = k[B]$ και η αντίδραση είναι 1^{ης} τάξης.

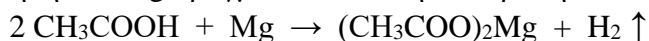
β) Από το Διάγραμμα (2), όταν η [B]=0,1 M τότε η υ=0,04 M·s⁻¹. Αντικαθιστώντας στον νόμο ταχύτητας, προκύπτει $k = 0,4 \text{ s}^{-1}$.

γ) Για το πείραμα (I), αντικαθιστώντας στον νόμο ταχύτητας υ=0,2 M·s⁻¹ και $k = 0,4 \text{ s}^{-1}$, προκύπτει [B]=0,5 M.

δ) Στο πείραμα (II) δεν είναι απαραίτητο η [A] να διατηρείται σταθερή, αφού η υ δεν εξαρτάται από την τιμή της [A].

ΘΕΜΑ Δ

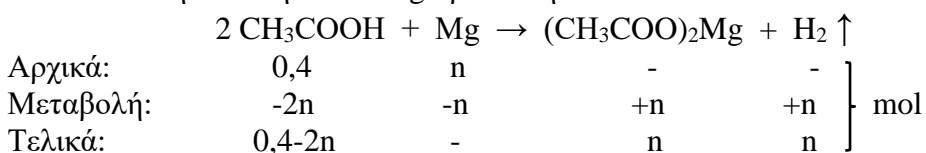
Δ1.α. Με την προσθήκη του Mg πραγματοποιείται η αντίδραση:



Εφόσον το τελικό διάλυμα έχει $\text{pH}=5 < 7$, συμπεραίνουμε ότι περισεύει CH_3COOH . Αν το CH_3COOH αντιδρούσε πλήρως, το pH στο τελικό διάλυμα θα καθοριζόταν από το άλας $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$, δηλαδή τη βάση CH_3COO^- , οπότε θα είχαμε $\text{pH} > 7$.

Η ποσότητα του CH_3COOH στα 0,4 L του Y1 είναι 0,4 mol.

Έστω n mol η ποσότητα του Mg προστέθηκε:



Από τη διάσταση του $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Mg}^{2+}$
- 2n mol n mol

Δηλαδή, το διάλυμα Y2 είναι P.Δ. CH_3COOH $c_{\alpha} = \frac{0,4-2n}{0,4} \text{ M}$ - CH_3COO^- $c_{\beta} = \frac{2n}{0,4} \text{ M}$

Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\alpha} \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}}$, άρα $10^{-5} = 10^{-5} \frac{0,4-2n}{2n}$ και τελικά $n=0,1$.

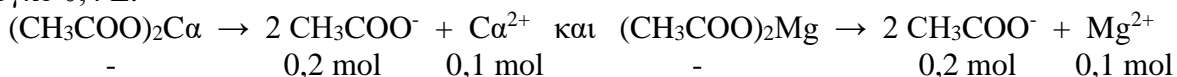
Δηλαδή, προστέθηκαν 0,1 mol ή $0,1 \cdot 24 = 2,4 \text{ g Mg}$, επομένως $x=2,4$.

β. Το Y2 περιέχει $0,4-2n=0,2 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ και $n=0,1 \text{ mol } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$

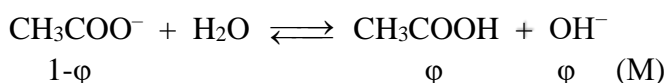
Το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ αντιδρά με το οξύ: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$
; =0,1 mol 0,2 mol 0,1 mol

Δηλαδή, απαιτήθηκαν 0,1 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ενώ παράχθηκαν 0,1 mol $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$.

Το διάλυμα που προκύπτει περιέχει 0,1 mol $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ και 0,1 mol $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ σε όγκο 0,4 L:



Δηλαδή, συνολική συγκέντρωση CH_3COO^- $\frac{0,4 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 1 \text{ M}$

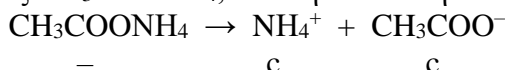


$K_{\beta \text{ CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-9} \dots$ προκύπτει $\varphi = 10^{-4,5} = [\text{OH}^-]$, άρα $\text{pOH}=4,5$ και $\text{pH}=9,5$.

γ. Στο ισοδύναμο σημείο, η εξουδετέρωση είναι πλήρης:



Το διάλυμα περιέχει το άλας $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, από τη διάσταση του οποίου προκύπτει:



Και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το νερό καθώς το κατιόν NH_4^+ αποτελεί το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 ενώ το ανιόν CH_3COO^- αποτελεί τη συζυγή βάση του ασθενούς οξέος CH_3COOH :

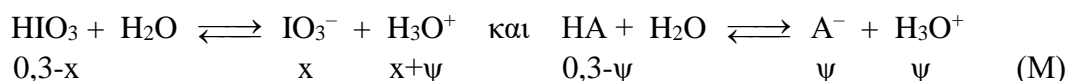


$$\text{Είναι } K_{\alpha \text{ NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_b \text{ NH}_3} = 10^{-9} \text{ και } K_b \text{ CH}_3\text{COO}^- = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-9}$$

Εφόσον $K_{\alpha \text{ NH}_4^+} = K_b \text{ CH}_3\text{COO}^-$ και $[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$, το διάλυμα είναι ουδέτερο, έχει δηλαδή $\text{pH} = 7$ στους 25°C .

Επομένως, καταλληλότερος δείκτης είναι το κυανό της βρωμοθυμόλης, του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος ($\text{pH}: 6-7,6$) περιλαμβάνει την τιμή του pH στο ισοδύναμο σημείο.

Δ2.α. Μετά την προσθήκη του HA , στο διάλυμα Y4 περιέχονται HIO_3 $0,3 \text{ M}$ και HA $0,3 \text{ M}$. Αποκαθίστανται οι ισορροπίες:



Στο διάλυμα Y4 είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,2 \text{ M}$, επομένως $x + \psi = 0,2$ (1)

$$K_{\alpha \text{ HIO}_3} = \frac{[\text{IO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIO}_3]} \Rightarrow 0,2 = \frac{x \cdot 0,2}{0,3 - x} \Rightarrow x = 0,15 \text{ οπότε από την (1) προκύπτει } \psi = 0,05.$$

$$K_{\alpha \text{ HA}} = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{0,05 \cdot 0,2}{0,3 - 0,05} = 0,04 \quad \text{ΠΡΟΣΟΧΗ: ΔΕΝ ΓΙΝΟΝΤΑΙ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΕΙΣ!}$$

$$\text{Είναι } \alpha_{\text{HIO}_3} = \frac{x}{0,3} = \frac{0,15}{0,3} = 0,5 \text{ και } \alpha_{\text{HA}} = \frac{\psi}{0,3} = \frac{0,05}{0,3} = \frac{1}{6}$$

$$\beta. \text{ Είναι } n_{\text{HIO}_3} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,06 \text{ mol} \text{ και } n_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,3 \text{ L} = 0,06 \text{ mol}$$

Ακριβώς μετά την ανάμιξη, δηλαδή στην έναρξη της αντίδρασης, οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι: $[\text{HIO}_3]_{\text{αρχ}} = [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{αρχ}} = \frac{0,06 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,15 \text{ M}$

β1. Ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση (I) καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο, δηλαδή το πρώτο: $v = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]$

Στην έναρξη της αντίδρασης είναι:

$$v_{\text{αρχ}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ και } [\text{HIO}_3]_{\text{αρχ}} = [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{αρχ}} = 0,15 \text{ M}$$

$$\text{οπότε η } k = \frac{v_{\text{αρχ}}}{[\text{HIO}_3]_{\text{αρχ}} \cdot [\text{H}_2\text{SO}_3]_{\text{αρχ}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}}{0,15 \text{ M} \cdot 0,15 \text{ M}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

β2.

