

ΤΑΞΗ: Γ΄ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΘΕΤΙΚΗ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Παρασκευή 20 Απριλίου 2012

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

Για τις ερωτήσεις Α1 έως και Α4 να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Η ηλεκτρονική δομή του ${}^{24}\text{Cr}$, στην θεμελιώδη κατάσταση, είναι:

- α) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
- β) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$
- γ) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$
- δ) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

μονάδες 5

Α2. Αν διάλυμα NH_4A έχει $\text{pH} = 8$ σε θερμοκρασία 25°C , τότε:

- α) το HA είναι ισχυρό οξύ
- β) το HA είναι ασθενές οξύ με $K_a(\text{HA}) > K_b(\text{NH}_3)$
- γ) το HA είναι ασθενές οξύ με $K_a(\text{HA}) = K_b(\text{NH}_3)$
- δ) το HA είναι ασθενές οξύ με $K_a(\text{HA}) < K_b(\text{NH}_3)$

μονάδες 5

Α3. Στο φάσμα εκπομπής του ατόμου του υδρογόνου που προκύπτει από την μετάπτωση του ηλεκτρονίου από την στιβάδα Μ στην στιβάδα Κ, το μέγιστο πλήθος φασματικών γραμμών που μπορούν να καταγραφούν είναι:

- α) μία
- β) δύο
- γ) τρεις
- δ) έξι

μονάδες 5

A4. Στην ένωση $CH_2 = C = CH_2$, μεταξύ δύο διαδοχικών ατόμων του άνθρακα υπάρχουν:

- α) δύο πι (π) δεσμοί με επικάλυψη p τροχιακών
- β) ένας πι (π) δεσμός με επικάλυψη p τροχιακών και ένας σίγμα (σ) του τύπου $sp^3 - sp^2$
- γ) ένας πι (π) δεσμός με επικάλυψη p τροχιακών και ένας σίγμα (σ) του τύπου $sp^2 - sp^2$
- δ) ένας πι (π) δεσμός με επικάλυψη p τροχιακών και ένας σίγμα (σ) του τύπου $sp - sp^2$.

μονάδες 5

A5. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν, γράφοντας στο τετράδιό σας δίπλα στο γράμμα που αντιστοιχεί σε κάθε πρόταση τη λέξη *Σωστό*, αν η πρόταση είναι σωστή, ή *Λάθος*, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.

- α) Η ενεργειακή ταξινόμηση των υποστιβάδων στο κατιόν ${}_2He^+$ είναι $1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$.
- β) Το οξικό οξύ συμπεριφέρεται σε κάθε διάλυμα ως ασθενές οξύ.
- γ) Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος HA σε υδατικό διάλυμα είναι $0,4$, ενώ του οξέος HB σε υδατικό διάλυμα ίδιας θερμοκρασίας, είναι $0,6$. Επομένως, το HB είναι ισχυρότερο οξύ.
- δ) Οι M και N είναι ασθενείς βάσεις. Αν $K_b(M) < K_b(N)$ τότε η αντίδραση $M + NH^+ \rightleftharpoons MH^+ + N$ είναι μετατοπισμένη δεξιά.
- ε) Υδατικό διάλυμα CH_3OH στους $30^\circ C$ έχει $pH > 7$.

ΘΕΜΑ Β

B1. Δίνονται τα επόμενα στοιχεία: ${}_6C$, ${}_{12}Mg$, ${}_{15}P$ και ${}_Z X$.

- α) Να βρεθεί ο ελάχιστος ατομικός αριθμός (Z) του στοιχείου X αν γνωρίζουμε ότι αυτό διαθέτει ίσο αριθμό πλήρως συμπληρωμένων s και p ατομικών τροχιακών και συνολικό άθροισμα sp των ηλεκτρονίων του ίσο με $+\frac{1}{2}$. (μονάδες 2)
- β) Ένα από τα παραπάνω στοιχεία διαθέτει τις παρακάτω ενέργειες ιοντισμού: $E_{i1} = 286 \text{ kJ/mol}$, $E_{i2} = 491 \text{ kJ/mol}$, $E_{i3} = 3208 \text{ kJ/mol}$, $E_{i4} = 3604 \text{ kJ/mol}$. Να δικαιολογήσετε σε ποιο από τα παραπάνω στοιχεία μπορούν να ανήκουν οι τιμές αυτές. (μονάδες 2)

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(ε)

γ) Να γραφούν οι δομές κατά Lewis των ενώσεων CO_2 , PCl_5 , CH_3MgBr .
(μονάδες 4,5)

δ) Να βρεθεί ο ατομικός αριθμός του στοιχείου Ψ που ανήκει στην ίδια περίοδο με το X και σχηματίζει βασικό οξείδιο του τύπου Ψ_2O . (μονάδες 1,5)

Δίνονται οι ατομικοί αριθμοί: $8O$, $17Cl$, $35Br$, $1H$.

μονάδες 10

B2. Διαθέτουμε τρία διαλύματα Δ_1 , Δ_2 και Δ_3 των μονόξινων βάσεων A, B και Γ αντίστοιχα. Σε κάθε ένα από τα διαλύματα πραγματοποιήθηκαν:

- i) μέτρηση pH του αρχικού διαλύματος,
- ii) ογκομέτρηση δείγματος 10 mL με πρότυπο διάλυμα HCl .

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μετρήσεις		A	B	Γ
i	pH αρχικού διαλύματος	11	10	11
ii	όγκος πρότυπου δ/τος HCl (mL)	5	5	50

α) Να εξηγήσετε ποια από τις βάσεις είναι ισχυρότερη.

μονάδες 3

β) Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μέτρηση pH του διαλύματος που προκύπτει μετά από αραιώση δείγματος όγκου 10 mL με νερό στον εκατονταπλάσιο όγκο.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Μετρήσεις		A	B	Γ
i	pH αρχικού διαλύματος	11	10	11
iii	pH αραιωμένου διαλύματος	9	9	10

Να εξηγήσετε γιατί μια από τις βάσεις είναι ισχυρή.

μονάδες 2

γ) Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι καταλληλότερος για την ογκομέτρηση κάθε διαλύματος βάσης;

- γ1) 2,4-δινιτροφαινόλη ($k_a = 10^{-3}$).
- γ2) Κυανό της βρωμοθυμόλης ($k_a = 10^{-7}$).
- γ3) Φαινολοφθαλείνη ($k_a = 10^{-9}$).

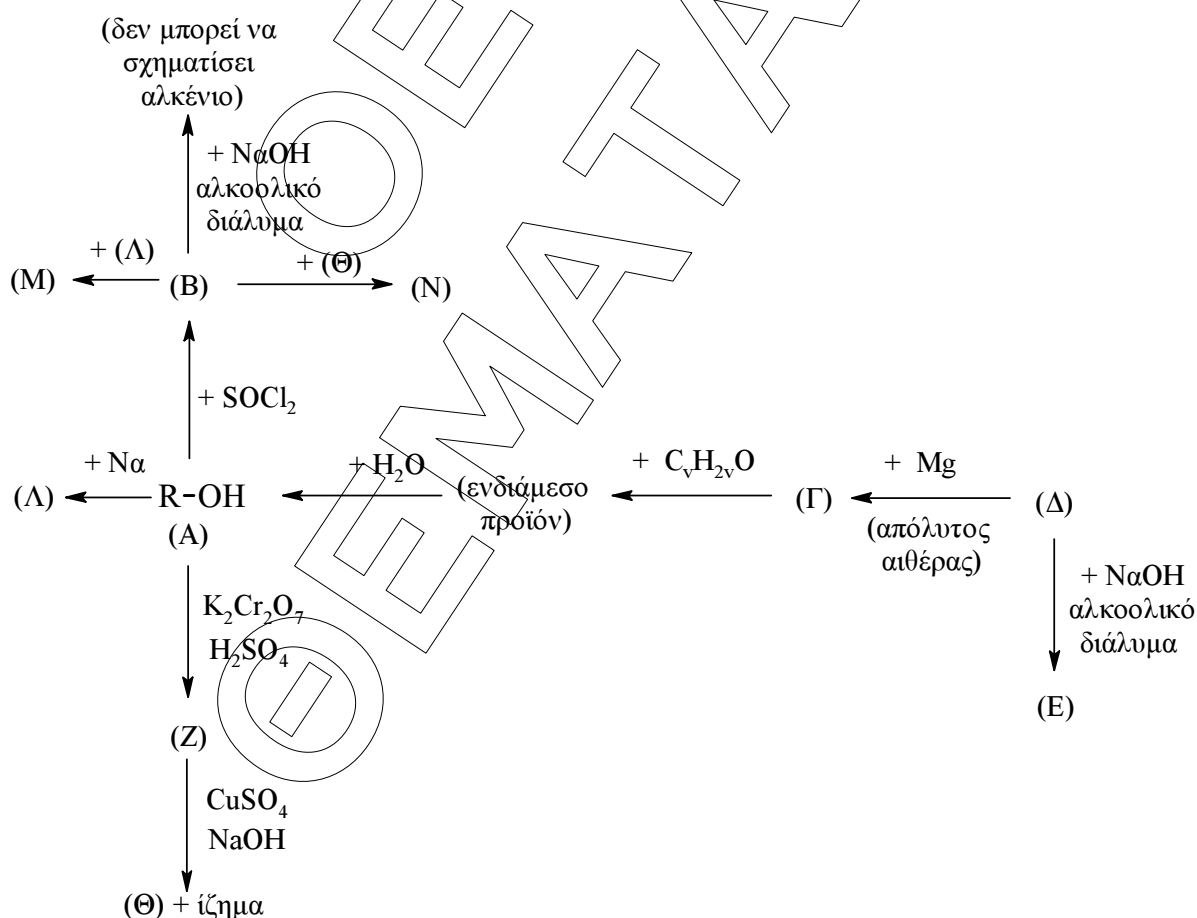
μονάδες 2

- B3.** Υδρογονάνθρακας **A** έχει εννέα σ (σίγμα) και δύο π (πι) δεσμούς.
- α)** Ποιος είναι ο μοριακός τύπος του υδρογονάνθρακα; (μονάδες 2)
- β)** Αν η ένωση **A** μπορεί να δώσει αντίδραση πολυμερισμού τύπου 1,4 να βρεθεί ο συντακτικός της τύπος. (μονάδες 2)
 Πως μπορεί να παρασκευαστεί με πρώτη ύλη την ένωση **A** το τεχνητό καουτσούκ; (μονάδες 1)
- γ)** Ένωση **B** που αποτελεί ισομερές ομόλογης σειράς της **A** δεν αντιδρά με μεταλλικό νάτριο. Να βρεθεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης **B** (μονάδες 1) και να εξηγήσετε αν όλα τα άτομα άνθρακα της ένωσης βρίσκονται στην ίδια ευθεία. (μονάδες 2)

μονάδες 8

ΘΕΜΑ Γ

- Γ1.** Αν η σχετική μοριακή μάζα της οργανικής ένωσης (A) είναι ίση με 88, να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων A, ... N, στο παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών:



μονάδες 15

Γ2. Να βρεθεί ο όγκος διαλύματος $K_2Cr_2O_7 / H_2SO_4$ συγκέντρωσης $0,1 M$ που μπορεί να αποχρωματιστεί κατά την πλήρη μετατροπή $52,8 g$ της ένωσης (Α) στην ένωση (Ζ).

μονάδες 4

Γ3. Σε $7,8 g$ ισομοριακού μίγματος δύο οργανικών ενώσεων του τύπου $C_kH_{2k+2}O$ επιδρούμε με περίσσεια μεταλλικού νατρίου (Na) και εκλύεται αέριο υδρογόνο όγκου $1,12 L$ μετρημένο σε *stp* συνθήκες.

Σε ίση ποσότητα μίγματος επιδρούμε με περίσσεια διαλύματος $KMnO_4$ οξεισμένου με H_2SO_4 , οπότε εκλύεται αέριο CO_2 όγκου $2,24 L$ μετρημένο σε *stp* συνθήκες. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων του μίγματος, και να δικαιολογηθεί η απάντησή σας.

μονάδες 6

Δίνονται: $A_r(H) = 1$, $A_r(C) = 12$, $A_r(O) = 16$.

Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις θεωρούνται πλήρεις και μονόδρομες και σε όλες παράγονται μόνο τα κύρια προϊόντα.

ΘΕΜΑ Δ

Σε διάλυμα Δ1 μονοβασικού οξέος HA συγκέντρωσης $C_1 = 0,1M$ βρέθηκε $[H_3O^+] = 10^8 [OH^-]$.

Δ1. Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του οξέος HA .

μονάδες 5

Δ2. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθεί το διάλυμα Δ1 με διάλυμα Δ2 άλατος NaA με $pH = 9$, ώστε να προκύψει διάλυμα με $pH = 5$.

μονάδες 6

Δ3. Πόσα *mol* HCl πρέπει να προσθέσουμε σε $200 ml$ διαλύματος Δ3 άλατος NaA και συγκέντρωσης $C_3 = 0,2M$ ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου $200 ml$ με $pH = 2$.

μονάδες 8

Δ4. Σε $200 ml$ διαλύματος Δ1 προσθέτουμε ασβέστιο (Ca) οπότε σχηματίζεται διάλυμα Δ4 όγκου $200 ml$, ενώ εκλύεται αέριο υδρογόνο όγκου $224 ml$ μετρημένα σε *stp*. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ4.

μονάδες 6

Δίνονται:

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $25^\circ C$, $K_w = 10^{-14}$.

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(α)

$$n_{\Gamma} = n_{HCl} \Rightarrow 10 \cdot 10^{-3} \cdot C_{\Gamma} = 50 \cdot 10^{-3} \cdot C \Rightarrow C_{\Gamma} = 5 \cdot C$$

Διαπιστώνουμε λοιπόν, ότι μεταξύ των βάσεων Α και Β, έχουμε την ίδια συγκέντρωση αλλά η Α είναι ισχυρότερη αφού το διάλυμά της είναι βασικότερο, δηλαδή όταν ιοντίζεται δίνει μεγαλύτερη συγκέντρωση ανιόντων OH^{-} .

Μεταξύ των βάσεων Α και Γ που έχουν το ίδιο pH , η Α έχει μικρότερη συγκέντρωση άρα είναι ισχυρότερη, γιατί με μικρότερη αρχική συγκέντρωση δίνει ίση συγκέντρωση ανιόντων OH^{-} με την βάση Γ. Άρα, συνολικά, ισχυρότερη βάση είναι η Α.

β) Λόγω αραίωσης θα έχουμε αλλαγή στις συγκεντρώσεις των βάσεων:

$$n_A = n_{A'} \Rightarrow 10 \cdot 10^{-3} \cdot C_A = 1000 \cdot 10^{-3} \cdot C_{A'} \Rightarrow C_{A'} = 10^{-2} \cdot C_A$$

Ομοίως και οι συγκεντρώσεις των βάσεων Β και Γ θα ισχύει:

$$C_B' = 10^{-2} \cdot C_B \text{ και } C_{\Gamma}' = 10^{-2} \cdot C_{\Gamma}$$

Στο αρχικό διάλυμα της βάσης Α έχουμε:

$$\left. \begin{array}{l} pH = 11 \\ pH + pOH = 14 \end{array} \right\} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow [OH^{-}] = 10^{-3} M$$

$$\text{οπότε ο βαθμός ιοντισμού είναι } a_A = \frac{[OH^{-}]}{C_A} = \frac{10^{-3}}{C_A}$$

Αν για κάθε βάση συγκρίνουμε τον αρχικό βαθμό ιοντισμού με βαθμό ιοντισμού της στο αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

$$\frac{a_A}{a_{A'}} = \frac{\frac{[OH^{-}]}{C_A}}{\frac{[OH^{-}]}{C_{A'}}} = \frac{\frac{10^{-3}}{C_A}}{\frac{10^{-5}}{10^{-2} C_A}} = 1 \Rightarrow a_A = a_{A'}$$

$$\frac{a_B}{a_B'} = \frac{\frac{[OH^{-}]}{C_B}}{\frac{[OH^{-}]}{C_B'}} = \frac{\frac{10^{-4}}{C_B}}{\frac{10^{-5}}{10^{-2} C_B}} = 0,1 \Rightarrow a_B = 0,1 \cdot a_B'$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(α)

$$\frac{a_{\Gamma}}{a_{\Gamma'}} = \frac{\frac{[OH^-]}{C_{\Gamma}}}{\frac{[OH^-]'}{C_{\Gamma'}}} = \frac{\frac{10^{-3}}{C_{\Gamma}}}{\frac{10^{-4}}{10^{-2}C_{\Gamma}}} = 0,1 \Rightarrow a_{\Gamma} = 0,1 \cdot a_{\Gamma'}$$

Γνωρίζουμε ότι για σταθερή τιμή θερμοκρασίας (K_b σταθερή) όσο αραιώνουμε ένα διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη τόσο η τιμή του a αυξάνει ($a = \sqrt{\frac{K_b}{C}}$ νόμος αραιώσεως του Ostwald).

Παρατηρούμε λοιπόν, ότι μόνο στην περίπτωση της βάσης Α ο βαθμός ιοντισμού παραμένει σταθερός κατά την αραιώση. Αυτό συμβαίνει μόνο όταν $a = 1$, δηλαδή όταν η βάση είναι ισχυρή. Άρα, η Α είναι ισχυρή βάση.

γ) Για κάθε δείκτη υπολογίζουμε την περιοχή pH , όπου αλλάζει χρώμα:

2,4 – δινιτροφαινόλη ($k_a = 10^{-3}$):

χρώμα όξινης μορφής δείκτη $pH < pK_a - 1 \Rightarrow pH < 2$

χρώμα βασικής μορφής δείκτη $pH > pK_a + 1 \Rightarrow pH > 4$

Κυανό της βρωμοθυμόλης ($k_a = 10^{-7}$):

χρώμα όξινης μορφής δείκτη $pH < pK_a - 1 \Rightarrow pH < 6$

χρώμα βασικής μορφής δείκτη $pH > pK_a + 1 \Rightarrow pH > 8$

Φαινολοφθαλείνη ($k_a = 10^{-9}$):

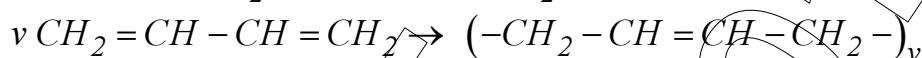
χρώμα όξινης μορφής δείκτη $pH < pK_a - 1 \Rightarrow pH < 8$

χρώμα βασικής μορφής δείκτη $pH > pK_a + 1 \Rightarrow pH > 10$

Για τις ασθενείς βάσεις Β και Γ, το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα HCl , βρίσκεται στην περιοχή του όξινου pH , επομένως καταλληλότερος δείκτης είναι η 2,4 – δινιτροφαινόλη που αλλάζει χρώμα από $pH = 2$ έως $pH = 4$. Για την ισχυρή βάση Α, το ισοδύναμο σημείο έχει $pH = 7$, οπότε καταλληλότερος δείκτης είναι το κυανό της βρωμοθυμόλης με εύρος pH αλλαγής χρώματος από $pH = 6$ έως $pH = 8$.

B3. i) Εφόσον ο υδρογονάνθρακας (A) θα έχει δύο βαθμούς ακορεστότητας, δηλαδή σχηματίζει δύο π δεσμούς σημαίνει ότι θα είναι αλκίνιο ή αλκαδιένιο. Επειδή σχηματίζει και εννέα σ (σίγμα) δεσμούς καταλήγουμε στον μοριακό τύπο C_4H_6 .

ii) Αφού η ένωση (A) δίνει πολυμερισμό τύπου 1,4 σημαίνει ότι είναι αλκαδιένιο με εναλλασσόμενους απλούς και διπλούς δεσμούς. Άρα είναι το $CH_2 = CH - CH = CH_2$.



Τεχνητό καουτσούκ

iii) Η ένωση B που αποτελεί ισομερές ομόλογης σειράς της A σημαίνει ότι είναι αλκίνιο και αφού δεν αντιδρά με Na σημαίνει ότι ο τριπλός δεσμός δεν είναι στην άκρη. Άρα η ένωση B θα είναι η $CH_3 - C \equiv C - CH_3$.

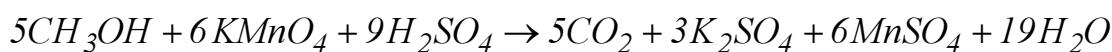
Τα άτομα άνθρακα βρίσκονται στην ίδια ευθεία, γιατί τα δύο άτομα άνθρακα του τριπλού δεσμού έχουν sp υβριδισμό, άρα αυτά και όσα άλλα άτομα άνθρακα συνδέονται με αυτούς τους άνθρακες θα βρίσκονται στην ίδια ευθεία.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1 Η ένωση A είναι κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη οπότε έχουμε:

$$Mr(C_\lambda H_{2\lambda+1}OH) = 88 \Rightarrow 14\lambda + 18 = 88 \Rightarrow \lambda = 5$$

(A)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{OH} \end{array} $	(B)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{Cl} \end{array} $
(Γ)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{MgCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	(Δ)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $



$$n_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{mol}} = \frac{2,24L}{22,4L/mol} = 0,1mol$$

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης βρίσκουμε ότι η ποσότητα της CH_3OH στο μίγμα είναι $0,1mol$, οπότε αφού το μίγμα είναι ισομοριακό και η 2^η ένωση θα είναι $0,1mol$.

Όταν το μίγμα αντιδρά με μεταλλικό Na , η μεθανόλη θα σχηματίσει (με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης $CH_3OH + Na \rightarrow CH_3ONa + \frac{1}{2}H_2 \uparrow$), $0,05mol$ αερίου υδρογόνου δηλαδή $1,12L$ σε *stp* συνθήκες. Άρα η 2^η ένωση του μίγματος δεν θα είναι αλκοόλη, αλλά αιθέρας, αφού όπως αναφέρει η εκφώνηση συνολικά εκλύεται αέριο υδρογόνο όγκου $1,12L$ μετρημένο σε *stp* συνθήκες.

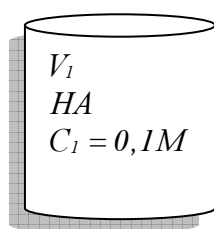
$$n_1 \cdot Mr_1 + n_2 \cdot Mr_2 = m_{\text{μίσματος}} \Rightarrow 0,1 \cdot 32 + 0,1 \cdot Mr_2 = 7,8 \Rightarrow$$

$$Mr_2 = 46$$

$$\text{Αλλά } \left. \begin{array}{l} Mr_2 = 14k + 18 \\ Mr_2 = 46 \end{array} \right\} \Rightarrow k = 2 \text{ οπότε η 2}^{\text{η}} \text{ ένωση του μίγματος είναι ο}$$

διμεθυλαιθέρας $CH_3 - O - CH_3$.

ΘΕΜΑ Δ



Δ1. Επειδή:

$$\left. \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^8 [OH^-] \\ K_w = [H_3O^+] \cdot [OH^-] \end{array} \right\} \Rightarrow 10^8 [OH^-]^2 = 10^{-14} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-11} M$$

Άρα $[H_3O^+] = 10^{-3} M \Rightarrow x = 10^{-3} M$ δηλαδή το οξύ είναι ασθενές αφού έχει συγκέντρωση $C_1 = 0,1 M$ και ο βαθμός ιοντισμού του είναι:

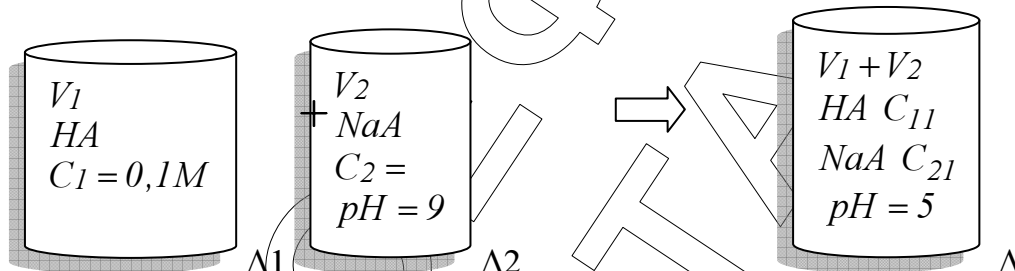
$$a = \frac{[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{10^{-3}}{0,1} = 10^{-2}$$

Υπολογίζουμε και την σταθερά ιοντισμού του οξέος HA που θα χρειαστεί στα επόμενα ερωτήματα:

	HA	+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	A^-
Αρχικά (M)	C_1						
Μεταβολές (M)	$-x$				$+x$		$+x$
Ισορροπία (M)	$C_1 - x$				x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{C_1} = \frac{10^{-6}}{0,1} \Rightarrow K_a(HA) = 10^{-5}$$

Δ2.



Στο διάλυμα Δ2 έχουμε το άλας NaA του οποίου τα ιόντα Na^+ κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O , χωρίς να αντιδρούν μαζί του, ενώ τα ιόντα A^- , (συζυγής βάση του HA) αντιδρούν με το H_2O :

	NaA	\rightarrow	Na^+	+	A^-
Τελικά (M)			C_2		C_2

	A^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HA	+	OH^-
Αρχικά (M)	C_2						
Μεταβολές (M)	$-y$				$+y$		$+y$
Ισορροπία (M)	$C_2 - y$				y		y

$$K_b(A^-) \cdot K_a(HA) = K_w \Rightarrow K_b(A^-) = \frac{K_w}{K_a(HA)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(α)

$$\left. \begin{aligned} pH &= 9 \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned} \right\} pOH = 5 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} M \Rightarrow y = 10^{-5} M$$

$$Kb(A^-) = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{y^2}{C_2} \Rightarrow C_2 = 0,1 M$$

Στο διάλυμα Δ υπολογίζουμε τις νέες συγκεντρώσεις των HA και NaA:

$$HA: C_1 \cdot V_1 = C_{11} \cdot (V_1 + V_2) \Rightarrow C_{11} = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2}$$

$$NaA: C_2 \cdot V_2 = C_{21} \cdot (V_1 + V_2) \Rightarrow C_{21} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

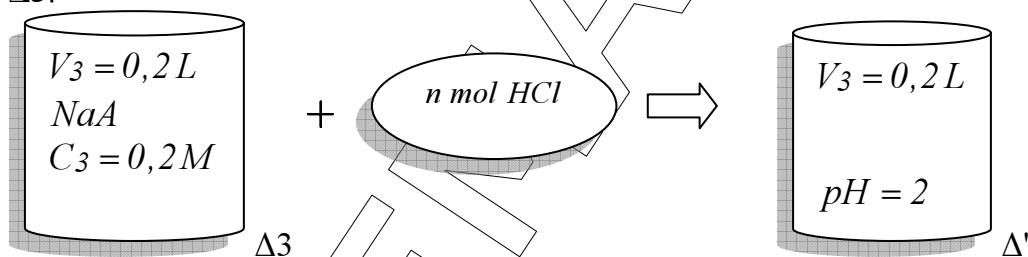
Το διάλυμα Δ είναι ρυθμιστικό γιατί περιέχει το ασθενές οξύ HA και την συζυγή τους βάση A⁻, που προέρχεται από την διάσπαση του άλατος NaA. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, οπότε ισχύει η εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**:

$$pH = pKa + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \Rightarrow 5 = 5 + \log \frac{C_{21}}{C_{11}} \Rightarrow C_{21} = C_{11}$$

$$\text{Άρα: } \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \Rightarrow C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \Rightarrow 0,1 \cdot V_1 = 0,1 \cdot V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = 1$$

Η ερώτηση μπορεί να λυθεί και με αναλυτικά τις διαστάσεις – ιοντισμούς και επίδραση κοινού ιόντος.

Δ3.



Το άλας NaA αντιδρά με το HCl και σχηματίζει το οξύ HA. Θα εξετάσουμε αν το τελικό διάλυμα Δ' περιέχει μόνο το ασθενές οξύ HA μπορεί να έχει $pH = 2$.

Έστω λοιπόν ότι το NaA αντιδρά πλήρως με το HCl:

$$\text{Αρχικά mol NaA: } n_3 = C_3 \cdot V_3 = 0,2 M \cdot 0,2 L = 0,04 \text{ mol}$$

	NaA	+	HCl	→	NaCl	+	HA
(mol)	0,04		n		0,04		0,04

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(α)

Επειδή αντιδρούν πλήρως $n = 0,04 \text{ mol}$, οπότε στο τελικό διάλυμα Δ' θα έχουμε συγκεντρώσεις:

$$NaCl: C_{31} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M} \text{ και } HA: C_{32} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$$

Στο διάλυμα Δ' του άλας $NaCl$ τα ιόντα Na^+ , Cl^- κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O , χωρίς να αντιδρούν μαζί του, οπότε δεν επηρεάζουν το pH , ενώ για το HA έχουμε:

	HA	+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	A^-
Αρχικά (M)	C_{32}						
Μεταβολές (M)	$-x'$				$+x'$		$+x'$
Ισορροπία (M)	$C_{32} - x'$				x'		x'

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(x')^2}{C_{32}} \Rightarrow x' = [H_3O^+] = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Το διάλυμα που προκύπτει είναι λιγότερο όξινο από αυτό που απαιτεί η άσκηση, δηλαδή με $pH = 2 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-2} \text{ M}$, οπότε πρέπει στην αντίδραση του NaA με το HCl να περισσέψει οξύ HCl :

	NaA	+	HCl	\rightarrow	$NaCl$	+	HA
Αρχικά (mol)	0,04		n				
Μεταβολές (mol)	0,04		0,04		0,04		0,04
Τελικά (mol)	-		$n - 0,04$		0,04		0,04

Στο τελικό διάλυμα Δ' θα έχουμε συγκεντρώσεις:

$$NaCl: C_{31} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M},$$

$$HA: C_{32} = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M} \text{ και}$$

$$HCl: C_{33} = \frac{n - 0,04}{0,2} \text{ M}$$

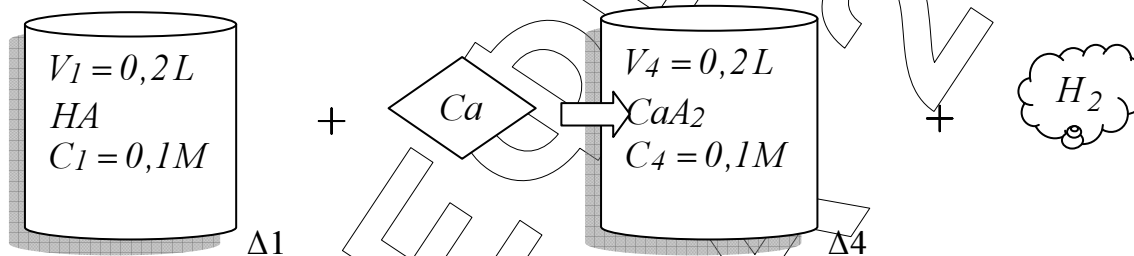
Λόγω της παρουσίας του ισχυρού οξέος HCl το pH του διαλύματος θα καθορίζεται από την συγκέντρωση των H_3O^+ που προκύπτουν από τον ιοντισμό του HCl :

	HCl	+	H_2O	\rightarrow	H_3O^+	+	Cl^-
Αρχικά (M)	C_{33}						
Μεταβολές (M)	$-C_{33}$				$+C_{33}$		$\pm C_{33}$
Ισορροπία (M)	-				C_{33}		C_{33}

$$pH = 2$$

$$[H_3O^+] = C_{33} = \frac{n - 0,04}{0,2} M \Rightarrow \frac{n - 0,04}{0,2} = 10^{-2} \Rightarrow n = 4,2 \cdot 10^{-2} mol$$

Δ4.



Τα αρχικά mol του HA είναι: $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 0,1M \cdot 0,2L = 0,02 mol$

Το Ca αντιδρά με το οξύ HA σύμφωνα με την χημική εξίσωση:

	$2 HA$	+	Ca	\rightarrow	CaA_2	+	$H_2 \uparrow$
Αρχικά (mol)	$0,02$		n_4				
Μεταβολές (mol)	$-2z$		$-z$		$+z$		$+z$
Ισορροπία (M)	$0,02 - 2z$		$n_4 - z$		z		z

Για το αέριο υδρογόνο όγκου $224 mL$ έχουμε:

$$n = \frac{V_{H_2}}{V_{mol}} \Rightarrow z = \frac{0,224L}{22,4L/mol} \Rightarrow z = 0,01 mol \text{ οπότε στο τελικό διάλυμα } \Delta 4$$

θα έχουμε $0,01 mol$ άλατος CaA_2 με συγκέντρωση $C_4 = \frac{0,01 mol}{0,2L} = 0,05M$

Στο διάλυμα $\Delta 4$ έχουμε το άλας CaA_2 του οποίου τα ιόντα Ca^{2+} κυκλοφορούν «ελεύθερα» μέσα στο H_2O , χωρίς να αντιδρούν μαζί του, ενώ τα ιόντα A^- , (συζυγής βάση του HA) αντιδρούν με το H_2O :

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2012

E_3.Xλ3Θ(α)

	CaA_2		\rightarrow	$Ca^{2+} +$	$2 A^-$
Τελικά (M)				C_4	$2 \cdot C_4$

	$A^- +$	H_2O	\rightleftharpoons	$HA +$	OH^-
Αρχικά (M)	$2 \cdot C_4$				
Μεταβολές (M)	$-y'$			$+y'$	$+y'$
Ισορροπία (M)	$2 \cdot C_4 - y'$			y'	y'

$$Kb(A^-) = 10^{-9}$$

$$Kb(A^-) = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{(y')^2}{2 \cdot C_4} \Rightarrow y' = 10^{-5} M$$

$$y' = [OH^-] = 10^{-5} M$$

$$pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow pH = 9$$

$$pH + pOH = 14$$