ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

Για τις ερωτήσεις Α.1 έως Α.4 να γράψετε το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση δίπλα στον αριθμό της ερώτησης.

Α.1 Αν διαλύσουμε HCl σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH τότε:

α. η $[H_3O^+]$ αυξάνεται, ενώ η $[CH_3COO^-]$ μειώνεται

β. η $[H_3O^+]$ μειώνεται, ενώ η $[CH_3COO^-]$ αυξάνεται

γ. οι συγκεντρώσεις των ιόντων H_3O^+ και CH_3COO^- αυξάνονται

δ. η $[H_3O^+]$ αυξάνεται, ενώ η $[CH_3COO^-]$ δε μεταβάλλεται.

Α.2 Κατά τη προσθήκη υδατικού διαλύματος NaCl σε υδατικό διάλυμα HCl, η $[H_3O^+]$ του διαλύματος:

α. αυξάνεται

β. δε μεταβάλλεται

γ. μειώνεται συνεχώς

δ. μειώνεται μέχρι μιας σταθερής τιμής.

Α.3 Κατά την αραίωση ενός ρυθμιστικού διαλύματος της μορφής HA / NaA με ίσο όγκο νερού, το pH του διαλύματος

α. αυξάνεται

β. ελαττώνεται

γ. μεταβάλλεται, ανάλογα με το είδος των διαλυμένων ουσιών

δ. δε μεταβάλλεται.

Α.4 Στην κατηγορία των δεικτών ανήκουν:

α. ισχυρά οξέα και ισχυρές βάσεις

β. όλα τα ασθενή οργανικά οξέα και όλες οι ασθενείς οργανικές βάσεις

γ. οργανικά οξέα ή οργανικές βάσεις

δ. οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις.

Α.5 Να χαρακτηρίσετε κάθε μία από τις επόμενες προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.

α. Όταν σε ένα υδατικό διάλυμα CH_3COOH διαλύσουμε μικρή ποσότητα CH_3COONa το pH αυξάνεται.**(Σ)**

β. Υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 10^{-7} M έχει pH = 7, στους 25 °C.**(Λ)**

γ. Αν διαλύσουμε μικρή ποσότητα στερεού NaCl σε υδατικό διάλυμα HCl η $[H_3O^+]$ θα ελαττωθεί.**(Λ)**

δ. Υδατικό διάλυμα H_2SO_4 0.1 M έχει pH = 1.**(Λ)**

ε. Διάλυμα NH_4Cl έχει pH μικρότερο του 7 στους 25 °C. **(Σ)**

φροντιστήρια πουκαμισάς

ΘΕΜΑ Β

Β.1 Τι ονομάζουμε ρυθμιστικό διάλυμα; Με ποιους τρόπους μπορούμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα της μορφής ΗΑ / ΝαΑ

Ρυθμιστικά διαλύματα (Ρ.Δ) είναι διαλύματα που έχουν την ικανότητα να διατηρούν περίπου σταθερή την τιμή του pH τους εάν προσθέσουμε σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ενός ισχυρού οξέος ή μίας βάσης.

Ρυθμιστικό διαλύματα της μορφής ΗΑ / ΝαΑ μπορεί να παρασκευαστεί με τους εξής τρόπους:

i. Απευθείας ανάμιξη των συστατικών του.

ii. Με μερική αντίδραση εξουδετέρωσης διαλύματος ΗΑ από διάλυμα ισχυρής βάσης.

iii. Με μερική αντίδραση διαλύματος ΝαΑ από διάλυμα ισχυρού οξέος.

Β.2 Αντιστοιχήστε το κάθε διάλυμα της στήλης (Ι) με την τιμή pH της στήλης (ΙΙ).

(Ι)	(ΙΙ)
Α. διάλυμα KOH 0.01M	**i.** 2.7
Β. διάλυμα HBr 0.01M	**ii.** 11.3
Γ. διάλυμα $Ca(OH)_2$ 0.05M	**iii.** 12
Δ. διάλυμα NH_3 0.2M	**iv.** 13
Ε. διάλυμα CH_3COOH 0.2M	**v.** 2
Ζ. διάλυμα HCl 0.2M	**vi.** 0.7
Η. διάλυμα CH_3COOH 0.1M	**vii.** 2.9
Θ. διάλυμα NH_3 0.1M	**viii.** 11.1

Α → iii	**Β → v**	**Γ → iv**	**Δ → ii**	**Ε → i**	**Ζ → vi**	**Η → vii**	**Θ → viii**

Β.3 Να αποδείξετε ότι υδατικό διάλυμα NH_4F έχει pH μικρότερο του 7 στους 25 ^oC. Δίνονται Κα(HF) = 4 10^{-4}, Kb(NH_3) = 10^{-5}

$$NH_4F \rightarrow NH_4^+ + F^-$$

$$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \qquad NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

$$Kb(F^-) \qquad\qquad Ka(NH_4^+)$$

$$Ka(HF) > Kb(NH_3) \rightarrow \frac{Kw}{Kb(F^-)} > \frac{Kw}{Ka(NH_4^+)} \rightarrow Ka(NH_4^+) > Kb(F^-) \rightarrow pH < 7$$

B.4 Να αποδείξετε ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος παραμένει σταθερό με την αραίωσή του.

Έστω το ασθενές οξύ HA και το άλας NaA με συγκεντρώσεις $C_{ΑΛΑΤΟΣ}$ και $C_{ΟΞΕΟΣ}$ αντίστοιχα. Το αρχικό pH του ρυθμιστικού διαλύματος θα είναι:

$$pH_{ΑΡΧ} = pKa + \log \frac{C_{ΑΛΑΤΟΣ}}{C_{ΟΞΕΟΣ}} \quad (1)$$

Μετά την αραίωση οι συγκεντρώσεις θα είναι $C_{ΑΛΑΤΟΣ}'$ και $C_{ΟΞΕΟΣ}'$ αντίστοιχα.

$$n_{ΑΡΧΙΚΑ} = n_{ΤΕΛΙΚΑ} \rightarrow C_{ΑΡΧΙΚΗ}\, V_{ΑΡΧΙΚΟΣ} = C_{ΤΕΛΙΚΗ}\, V_{ΤΕΛΙΚΟΣ} \rightarrow C_{ΟΞΕΟΣ}' = \frac{C_{ΟΞΕΟΣ}\, V_{ΑΡΧΙΚΟΣ}}{V_{ΤΕΛΙΚΟΣ}}$$

$$\rightarrow C_{ΑΛΑΤΟΣ}' = \frac{C_{ΑΛΑΤΟΣ}\, V_{ΑΡΧΙΚΟΣ}}{V_{ΤΕΛΙΚΟΣ}}$$

Το τελικό pH του ρυθμιστικού διαλύματος θα είναι:

$$pH_{ΤΕΛ} = pKa + \log \frac{C_{ΑΛΑΤΟΣ}'}{C_{ΟΞΕΟΣ}'} \rightarrow pH_{ΤΕΛ} = pKa + \log \frac{\dfrac{C_{ΑΛΑΤΟΣ}\, V_{ΑΡΧΙΚΟΣ}}{V_{ΤΕΛΙΚΟΣ}}}{\dfrac{C_{ΟΞΕΟΣ}\, V_{ΑΡΧΙΚΟΣ}}{V_{ΤΕΛΙΚΟΣ}}} \xrightarrow{(1)} pH_{ΤΕΛ} = pH_{ΑΡΧ}$$

B.5 Να αποδειχθεί ότι ο βαθμός ιοντισμού ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ισούται με: .

$$a = \frac{Ka}{Ka + [H_3O^+]}$$

$$a = \frac{Ka}{Ka + [H_3O^+]} \rightarrow a = \frac{\dfrac{aC_{ΟΞΕΟΣ}\, aC_{ΟΞΕΟΣ}}{(1-a)\, C_{ΟΞΕΟΣ}}}{\dfrac{aC_{ΟΞΕΟΣ}\, aC_{ΟΞΕΟΣ}}{(1-a)\, C_{ΟΞΕΟΣ}} + aC_{ΟΞΕΟΣ}} \rightarrow$$

$$a = \frac{\dfrac{a^2C_{ΟΞΕΟΣ}}{(1-a)}}{\dfrac{a^2C_{ΟΞΕΟΣ} + aC_{ΟΞΕΟΣ} - a^2C_{ΟΞΕΟΣ}}{(1-a)}} \rightarrow a = a$$

φροντιστήρια πουκαμισάς

ΘΕΜΑ Γ

Δίνεται υδατικό διάλυμα HCOONa 0.1 M όγκου 200 mL (διάλυμα $Δ_1$).

Γ.1 Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_1$;

mol / L	$HCOONa \longrightarrow$	Na^+	$+ HCOO^{-1}$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$	-	-
Τελικά	-	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$

mol / L	$HCOO^{-1} + H_2O \rightleftharpoons$	$HCOOH$	$+ OH^-$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$	-	-
Αντιδρούν	x	-	-
Παράγονται	-	x	x
Τελικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)} - x$	x	x

Από την έκφραση της Kb έχουμε:

$$Kb = \frac{[HCOOH]\,[OH^-]}{[HCOO^-]} \rightarrow Kb = \frac{x\,x}{C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)} - x} \rightarrow Kb = \frac{x^2}{C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)} - x} \quad (1)$$

Αφού $Kb / C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)} < 10^{-2}$ μπορούμε να πάρουμε προσεγγίσεις οπότε:

$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)} - x = C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$ (2)

Από τις σχέσεις 1 και 2 βρίσκουμε $x = 10^{-5}$ M οπότε pOH = 5 και pH = 9.

Γ.2 Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο $Δ_1$, για να μεταβληθεί το pH του κατά μισή μονάδα;
Με την προσθήκη του H_2O το pOH του διαλύματος θα γίνει ίσο με 5.5 οπότε $[OH^-] = y = 10^{-5.5}$ M.

mol / L	$HCOONa \longrightarrow$	Na^+	$+ HCOO^{-1}$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)}$	-	-
Τελικά	-	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)}$	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)}$

φροντιστήρια πουκαμισάς

mol / L	$HCOO^{-1}$	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$HCOOH$	$+ OH^-$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$		-	-
Αντιδρούν	y		-	-
Παράγονται	-		y	y
Τελικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)}$ - x		y	y

Από την έκφραση της Kb έχουμε:

$$Kb = \frac{[HCOOH]\,[OH^-]}{[HCOO^-]} \rightarrow Kb = \frac{y\ y}{C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)} - y} \rightarrow 10^{-9} = \frac{10^{-11}}{C_{ΑΛΑΤΟΣ(2)} - 10^{-5.5}}$$

$\rightarrow C_{ΑΛΑΤΟΣ} = 0.01$ M

$n_{ΑΡΧΙΚΑ} = n_{ΤΕΛΙΚΑ} \rightarrow 0.1\ 0.2 = 0.01\ V_{ΤΕΛΙΚΟΣ} \rightarrow V_{ΤΕΛΙΚΟΣ} = 2$ L

άρα $V(H_2O) = 1800$mL

Γ.3 Πόσα L αερίου HCl μετρημένα σε STP συνθήκες πρέπει να προστεθούν στο $Δ_1$, χωρίς αλλαγή του όγκου του διαλύματος, για να προκύψει διάλυμα $Δ_2$ με pH = 5;

Έχουμε ανάμιξη διαλυμάτων ουσιών που αντιδρούν μεταξύ τους. Βρίσκουμε τα mol της καθεμίας:

mol HCOONa = 0.2 0.1 = 0.02,

mol HCl = n

mol	HCl	+ HCOONa	$\longrightarrow$ NaCl	+ HCOOH
Αρχικά	n	0.02	-	-
Αντιδρούν	κ	κ	-	-
Παράγονται	-	-	κ	κ
Τελικά	n - κ	0.02 - κ	κ	κ

Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε ποιο από τα HCOONa / HCl αντιδρά πλήρως για να προκύψει διάλυμα $Δ_2$ με pH = 5 οπότε θα κάνουμε διερεύνηση:

Έστω ότι έχουμε πλήρη εξουδετέρωση οπότε n – κ = 0 και 0.02–κ = 0 δηλαδή n = 0.02 mol. Στο διάλυμα έχουμε HCOOH με συγκέντρωση:

$$C_{ΟΞΕΟΣ} = \frac{0.02}{0.2} \rightarrow C_{ΟΞΕΟΣ} = 0.1\ M$$

mol / L	$HCOOH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+ H_3O^+$
Αρχικά	$C_{ΟΞΕΟΣ}$			-	-
Αντιδρούν	z			-	-
Παράγονται	-			z	z
Τελικά	$C_{ΟΞΕΟΣ}$ - z			z	z

Από την έκφραση της Ka έχουμε:

$$Ka = \frac{z\,z}{C_{ΟΞΕΟΣ} - z} \quad (3)$$

Αφού $Ka / C_{ΟΞΕΟΣ} < 10^{-2}$ μπορούμε να πάρουμε προσεγγίσεις οπότε

$C_{ΟΞΕΟΣ} – z = C_{ΟΞΕΟΣ}$ (4)

Από τις σχέσεις 3 και 4 βρίσκουμε $z = 10^{-3}$ M οπότε pH = 3. Προφανώς δεν έχουμε πλήρη εξουδετέρωση και προφανώς δεν περισσεύει HCl άρα περισσεύει HCOONa.

Στο διάλυμα έχουμε CH_3COONa και CH_3COOH με συγκεντρώσεις:

$$C_{ΑΛΑΤΟΣ} = \frac{0.02 - n}{0.2}\ M$$

$$C_{ΟΞΕΟΣ} = \frac{n}{0.2}$$

mol / L	$HCOONa$	$\longrightarrow$	Na^+	$+ HCOO^{-1}$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$		-	-
Τελικά	-		$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$	$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$

φροντιστήρια πουκαμισάς

mol / L	$HCOOH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+ H_3O^+$
Αρχικά	$C_{ΟΞΕΟΣ}$			-	-
Αντιδρούν	z			-	-
Παράγονται	-			z	z
Τελικά	$C_{ΟΞΕΟΣ}$ - z			Z + $C_{ΑΛΑΤΟΣ}$	z

Από την έκφραση της Ka έχουμε:

$$Ka = \frac{z\,(C_{ΑΛΑΤΟΣ} + z)}{C_{ΟΞΕΟΣ} - z} \rightarrow 10^{-5} = \frac{10^{-5}\,\dfrac{0.02 - n}{0.2}}{\dfrac{n}{0.2}} \rightarrow n = 0.01 \rightarrow V = 0.224\ L$$

Όλα τα παραπάνω διαλύματα βρίσκονται στους 25° C όπου Kw =10^{-14}, Ka(HCOOH) = 10^{-5}.
Από τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπονται οι γνωστές προσεγγίσεις

ΘΕΜΑ Δ

Για την ογκομέτρηση 20 mL υδατικού διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ (διάλυμα $Δ_1$) απαιτούνται 20 mL πρότυπου διαλύματος ΝαΟΗ 0.2 Μ.

Δ.1 Ποια η συγκέντρωση του ΗΑ στο διάλυμα $Δ_1$;

Έχουμε ανάμιξη διαλυμάτων ουσιών που αντιδρούν μεταξύ τους. Βρίσκουμε τα mol της καθεμίας:

mol HA = $0.02C_{ΟΞΕΟΣ}$

mol NaOH = 0.02 0.2 = 0.004

mol	HA	+ NaOH	$\longrightarrow$	NαA	+ H_2O
Αρχικά	0.02 $C_{ΟΞΕΟΣ}$	0.004		-	-
Αντιδρούν	x	x		-	-
Παράγονται	-	-		x	x
Τελικά	0.02 $C_{ΟΞΕΟΣ}$ - x	0.004 - x		x	x

Προφανώς $0.02C_{ΟΞΕΟΣ}$ = 0.004 $\rightarrow$ C = 0.2 M

φροντιστήρια πουκαμισάς

Δ.2 Ποιο το pH του διαλύματος $Δ_1$;
Στο αρχικό διάλυμα έχουμε HA:

mol / L	$HCOOH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+ H_3O^+$
Αρχικά	$C_{ΟΞΕΟΣ}$			-	-
Αντιδρούν	z			-	-
Παράγονται	-			z	z

Από την έκφραση της Ka έχουμε:

$$Ka = \frac{z\,z}{C_{ΟΞΕΟΣ} - z} \quad (3)$$

Αφού $Ka / C_{ΟΞΕΟΣ} < 10^{-2}$ μπορούμε να πάρουμε προσεγγίσεις οπότε

$C_{ΟΞΕΟΣ} - z = C_{ΟΞΕΟΣ}$ (4)

Από τις σχέσεις 3 και 4 βρίσκουμε pH = 2.85.

Δ.3 Ποιο το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο;
Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε το άλας NaA με συγκέντρωση:

$$C_{ΑΛΑΤΟΣ} = \frac{0.004}{0.04} \rightarrow C_{ΑΛΑΤΟΣ} = 0.1\ M$$

mol / L	$HCOONa$	$\longrightarrow$	Na^+	$+ HCOO^{-1}$
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$		-	-
Τελικά	-		$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$	$C_{ΑΛΑΤΟΣ(1)}$

φροντιστήρια πουκαμισάς

mol / L	A^{-1}	+ H_2O ⇌	HA	+ OH^-
Αρχικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$		-	-
Αντιδρούν	y		-	-
Παράγονται	-		y	y
Τελικά	$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$ - y		y	y

Από την έκφραση της Kb έχουμε:

$$Kb = \frac{y\,y}{C_{ΑΛΑΤΟΣ} - y} \rightarrow Kb = \frac{y^2}{C_{ΑΛΑΤΟΣ} - y} \quad (1)$$

Αφού Kb / $C_{ΑΛΑΤΟΣ} < 10^{-2}$ μπορούμε να πάρουμε προσεγγίσεις οπότε:

$C_{ΑΛΑΤΟΣ}$ - y = $C_{ΑΛΑΤΟΣ}$ (2)

Από τις σχέσεις 1 και 2 βρίσκουμε y = 10^{-5} M οπότε pOH = 5 και pH = 9.

Δ.4 Δίνονται οι δείκτες ηλιανθίνη με pKα = 4 και φαινολοφθαλεΐνη με pKα = 9. Ποιον από τους δύο πρέπει να επιλέξουμε για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης; Να δικαιολογήσετε πλήρως την επιλογή σας.

Για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης θα χρησιμοποιήσουμε την φαινολοφθαλεΐνη γιατί η περιοχή pH που αλλάζει χρώμα, 8 – 10, περιέχει το pH του ισοδύναμου σημείου που είναι 9. Στην ηλιανθίνη δεν συμβαίνει κάτι ανάλογο.

Όλα τα παραπάνω διαλύματα βρίσκονται στους 25° C όπου Kw =10^{-14},
Kα(HA) = 10^{-5}, log2 = 0.3
Από τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπονται οι γνωστές προσεγγίσεις.