ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2009

Χημεία Κατεύθυνσης

1ο ΘΕΜΑ

α) Σε 500 mL νερό διαλύονται 1,12 L αέριο HCl - μετρημένα σε s.t.p - και προκύπτει διάλυμα $Δ_1$.
Βρείτε το pH του διαλύματος $Δ_1$.
β) Δίνεται διάλυμα NH_3 περιεκτικότητας 0,017%w/V, με όγκο 100mL (διάλυμα $Δ_2$). Βρείτε τον βαθμό ιοντισμού της NH_3 και το pH του $Δ_2$.
γ) 10mL του $Δ_1$ αναμειγνύονται με τα 100mL του $Δ_2$ και με προσθήκη 890 mL νερού σχηματίζεται διάλυμα $Δ_3$. Υπολογίστε το pH του $Δ_3$.
Δίνονται : για την αμμωνία $K_b=10^{-6}$, για το νερό : $K_w=10^{-14}$ καθώς και τα A_r:N=14, H=1.

2ο ΘΕΜΑ

Δίνεται διάλυμα (Χ) οξέος ΗΑ με συγκέντρωση 0,01 M και pH=4.
α)Εξετάστε αν το οξύ είναι ισχυρό ή ασθενές και σε περίπτωση που είναι ασθενές υπολογίστε τη σταθερά και το βαθμό ιοντισμού του καθώς και τον λόγο των συγκεντρώσεων $[A^-] / HA]$.
β)Σε 200mL του Χ προσθέτουμε 100mL διαλύματος NaOH με pH =12 και με την προσθήκη 700mL νερού προκύπτει διάλυμα Ψ. Υπολογίστε:
ι) το pH και
ιι) τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων του τελικού διαλύματος Ψ.
Για το νερό δίνεται: $K_w=10^{-14}$

ΛΥΣΕΙΣ

ΛΥΣΗ 1ου ΘΕΜΑΤΟΣ

α) Διάλυμα $Δ_1$ HCl
ι) $η_{HCl} = V_{αερίου} / 22,4 = 1,12 / 22,4 = 0,05mol$
$C_{HCl} = η / V_{νερού} = 0,05 / 0,5 = 10^{-1} M$
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
$10^{-1}M$ ---------- $10^{-1}M$
$pH= - \log [H_3O^+] = - \log 10^{-1} \Leftrightarrow$ **pH =1**
β) Διάλυμα $Δ_2$ NH_3: Μετατροπή % w/V σε Molarity (mol /L)
Διάλυμα 0,017% w/v σημαίνει: σε 100mL διαλύματος = 0,1L --------- 0,017g NH_3.
Από: C=n /V = (m/ Mr) / V ⇔ **C=m / (Mr·V)** (1)
Στον (1) θέτουμε: Mr_{NH3} = 14+3 =17, m=0.017g, V=0,1L
Και έχουμε: C_1=0,017 / 17.0,1 ⇔ **$C_1=10^{-2}M$**.

Ιοντισμός: C mol / L	$NH_3 + H_2O$ ⇄	OH^-	+ NH_4^+
Αρχικά	C_1	-	-
Ιοντίζονται	x	-	-
Παράγονται	-	x	x
Χ.Ι.	C_1-x	x	x

ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ
Ισχύει: $K_b / C_1 = 10^{-6} / 10^{-2} < 10^{-2}$ άρα $C_1 - x = C_1$
$K_b=[OH^-]·[NH_4^+] / [NH_3] \Leftrightarrow K_b = x^2 / C_1$
$\Leftrightarrow x = \sqrt{(K_b \cdot C_1)} \Leftrightarrow x = \sqrt{(10^{-6} \cdot 10^{-2})} \Leftrightarrow x = 10^{-4}$
Άρα :$[OH^-] = 10^{-4}M$, pOH = - $\log 10^{-4}$=4 και pH=14 - pOH =14 - 4 ⇔ **pH_1=10.**
Ισχύει: $α_1 = C_{ιοντίζεται}/C_{αρχικό} = χ/C_1 = 10^{-4} / 10^{-2} \Leftrightarrow$ **$α_1 = 10^{-2}$**
γ) Ανάμειξη διαλυμάτων HCl και NH_3
Υπολογίζουμε τα αρχικά mol του κάθε σώματος
$η_{HCl} = C \cdot V'' = 10^{-1}(10/1000) = 10^{-3}mol$,
$η_{HN3} = 10^{-2} (100/1000) = 10^{-3}mol$
Γίνεται **πλήρης** εξουδετέρωση:

mol	HCl +	NH_3 →	NH_4Cl
Αρχικά	10^{-3}	10^{-3}	-
Αντιδρούν	10^{-3}	10^{-3}	-
Παράγονται	-	-	10^{-3}
Τελικά	0	0	10^{-3}

Για το NH_4Cl: $C_T = n_T / V_T = 10^{-3} / 1 = 10^{-3}M$,
με $V_T = 10+100+890=1000mL = 1L$
Διάσταση άλατος: $NH_4Br \rightarrow NH_4^+ + Br^-$
$C_T \quad C_T \quad C_T$

Το ιόν NH_4^+ αντιδρά με το νερό, γιατί προέρχεται από ασθενή ηλεκτρολύτη (NH_3).
Το ιόν Br^- δεν αντιδρά με το νερό, γιατί προέρχεται από ισχυρό ηλεκτρολύτη (HBr).

Υδρόλυση :	$NH_4^+ + H_2O$ ⇄	NH_3 +	H_3O^+
Αρχικά	C_T	-	-
Υδρολύονται	x	-	-
Παράγονται	-	x	x
Χ.Ι.	C_T - x	x	x

Παρατηρώ: Δεν γνωρίζω τη σταθερά $K_α$ του NH_4^+, άρα πρέπει να υπολογιστεί.
Το NH_4^+είναι συζυγές οξύ της NH_3, άρα ισχύει:
$K_α \cdot K_b = K_w \Leftrightarrow K_α = K_w / K_b = 10^{-14} / 10^{-6} \Leftrightarrow K_α = 10^{-8}$
ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ
Παρατηρώ: $K_α / C = 10^{-8} / 10^{-1} < 10^{-2}$ άρα ισχύει: $C_T - x = C_T$
$K_α=[NH_3]·[H_3O^+] / [NH_4^+] = x^2/C_T \Leftrightarrow$
$x = \sqrt{(K_α \cdot C_T)} \Leftrightarrow x = \sqrt{(10^{-8} \cdot 10^{-3})} = \sqrt{10^{-11}} \Leftrightarrow$
$x = 10^{-5,5} = [H_3O^+]$
Άρα ισχύει: $pH_3 = - \log 10^{-5,5} \Leftrightarrow$ **pH_3 =5,5**.

ΛΥΣΗ 2ου ΘΕΜΑΤΟΣ

α) Έστω ισχυρό οξύ: ο ιοντισμός θα ήταν ΜΟΝΟΔΡΟΜΗ αντίδραση
$HA + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$
0,01 M 0,01 M άρα: pH = - $\log 10^{-2}$ =2
Δίνεται ότι pH =4 (άτοπο). Άρα το οξύ ΗΑ είναι ασθενές.

C mol / L	$HA + H_2O$ ⇄	H_3O^+ +	A^-
Αρχικά	$C_{οξέος}$	-	-
Ιοντίζονται	x	-	-
Παράγονται	-	x	x
Χ.Ι.	$C_{οξέος}$-x	x	x

Έστω: $C_{οξέος} - x = C_{οξέος}$
pH=4 ⇔ $[H_3O^+]=10^{-4}$=x,
άρα: $K_α=x^2/ C_{οξέος}=10^{-8} / 10^{-2} = 10^{-6}$
[Ελέγχω την παραδοχή :
Κα / Cοξέος=$10^{-6} / 10^{-2} = 10^{-4} < 10^{-2}$, άρα ισχύει]
Από ορισμό:$K_α=[H_3O^+] [A^-] / HA] \Leftrightarrow [A^-] / [HA]= K_α / [H_3O^+] = 10^{-6} /10^{-4} \Leftrightarrow$ **$[A^-] / [HA]=10^{-2}$**
$α_{HA}=C_{ιοντίζεται} / C_{αρχικό} = x/C=10^{-4}/10^{-2} \Leftrightarrow α_{HA}=10^{-2}$
β) Τελικό διάλυμα -Ανάμειξη δύο διαλυμάτων που αντιδρουν [το οξύ ΗΑ + η βάση NaOH]
Υπολογίζουμε τα ΑΡΧΙΚΑ mol κάθε ουσίας
Διάλυμα NaOH: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
$C_2 \quad C_2$

Ισχύει:
pOH=14-pH=14-12=2 ⇔ $[OH^-]=10^{-2}M \Leftrightarrow C_2=10^{-2}M$
$η_{NaOH} = C_2 V_2$=0,01(100/1000) =0,001mol,
$η_{HA} = C_1 V_1$=0,01(200/1000) =0,002mol
ΠΑΡΑΤΗΡΩ: το ΗΑ είναι σε περίσσεια, άρα το NaOH αντιδρά ΠΛΗΡΩΣ.

Mol	HA +	NaOH →	NaA +	H_2O
Αρχικά	0,002	0,001	-	
Αντιδρούν	0,001	0,001	-	
Παράγονται	-	-	0,001	
Τελικά	0,001	0	0,001	

Το τελικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και το αλάτι NaA (Ε.Κ.Ι)
Υπολογίζουμε τις νέες συγκεντρώσεις, από $C=η_T / V_T$ με $V_T = V_1+V_2+V_{H2O}$=0,1+0,2+0,7=1L:
$C_{ισχυρού\ NaA} = 0,001/1 = 10^{-3}M = C_{ισχυρούΗΑ}$

Διάσταση NaA → Na^+ + A^-
$C_{ισχυρού} \quad C_{ισχυρού} \quad C_{ισχυρού}$

ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ	$HA + H_2O$ ⇄	A^- +	H_3O^+
Αρχικά	$C_{ασθενούς}$	$C_{ισχυρού}$	-
Ιοντίζονται	x	-	-
Παράγονται	-	x	x
Χ.Ι.	$C_{ασθενούς}$ - x	$C_{ισχυρού}$ + x	x

ΕΧΟΥΜΕ Ε.Κ.Ι, των A^- της (Ι) στην (ΙΙ)
ΠΑΡΑΔΟΧΕΣ
Παρατηρώ:Κα / C=$10^{-6} / 10^{-3} = 10^{-3} < 10^{-2}$ άρα ισχύει $C - x \approx C$
Θεωρώ:$[A^-]_{ολικό} = C_{ισχυρού} + x \approx C_{ισχυρού} = 10^{-3}M$
[δηλαδή x αμελητέο ως προς $C_{ισχυρού}$ λόγω ΕΚΙ...]
$K_α=C_{ισχυρού} \cdot x / C_{ασθενούς} \Leftrightarrow 10^{-6} = 10^{-3} \cdot x/10^{-3} \Leftrightarrow x=10^{-6}$
[ΕΛΕΓΧΩ ΤΗ 2η ΠΑΡΑΔΟΧΗ: το x είναι 10^{-6}, δηλαδή 10^3 φορές μικρότερο από το $C_{ισχυρού}$, άρα ισχύει]
Τελικές συγκεντρώσεις ιόντων διαλύματος:
$[A^-]= C_{ισχυρού} = 10^{-3}M$, $[Na^+]= C_{ισχυρού} = 10^{-3}M$,
$[H_3O^+]= x = 10^{-6}$ οπότε pH= - $\log 10^{-6}$ =6
και από τον ιοντισμό του νερού:$[OH^-]=10^{-14}/ 10^{-6} = 10^{-8}M$
Παρατήρηση: το τελικό διάλυμα είναι Ρυθμιστικό διάλυμα ΗΑ / A^-, άρα ο υπολογισμός του pH μπορεί να γίνει και από την εξίσωση Henderson-Hasselbalch

ΤΑ ΘΕΜΑΤΑ ΕΠΙΜΕΛΗΘΗΚΑΝ ΤΑ ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΑ
ΧΑΣΙΑΚΗΣ
στον ΠΕΙΡΑΙΑ