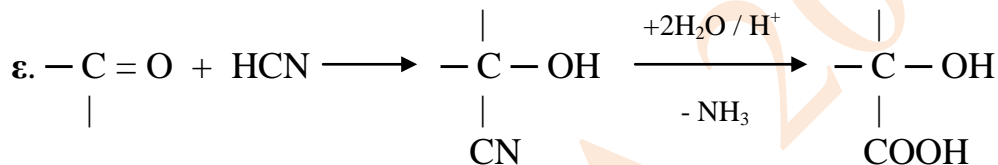


Η ισορροπία: $\text{HNO}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{HF}$, είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση που παράγονται τα ασθενέστερα σώματα, δηλαδή προς τα δεξιά.

γ. Για τα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η σχέση: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log c_b/c_a$. Κατά την αραίωση σε σχετικά μικρά όρια, οι συγκεντρώσεις του οξέος και της συζυγούς βάσης μεταβάλλονται με ανάλογο τρόπο, οπότε ο λόγος τους μένει σταθερός και το pH διατηρείται πρακτικά σταθερό.

δ. Στο ισοδύναμο σημείο, όλη η ποσότητα της αμμωνίας, NH_3 , έχει εξουδετερωθεί από το HCl , οπότε στο διάλυμα υπάρχει μόνο NH_4Cl . Το NH_4Cl δίσταται σε NH_4^+ και Cl^- . Τα Cl^- δεν ιοντίζονται, γιατί είναι συζυγής βάση ισχυρού οξέος, ενώ τα NH_4^+ ιοντίζονται ως εξής:

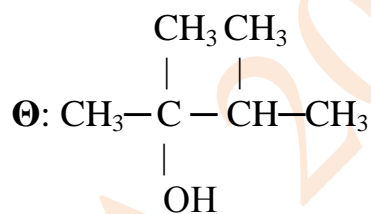
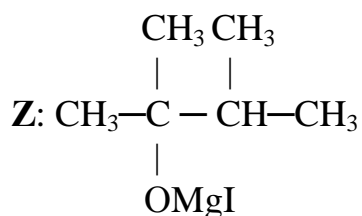
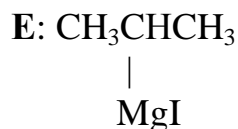
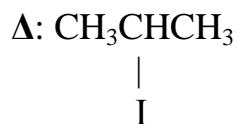
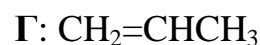
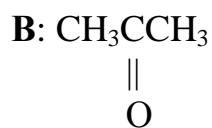
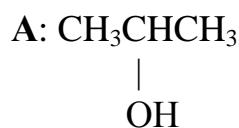
$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$,
οπότε το pH είναι μικρότερο του 7.



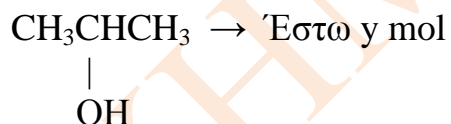
B3.

Με δείγματα από κάθε μία από τις φιάλες πραγματοποιούμε τις ακόλουθες αντιδράσεις:

- Μόνο η αιθανάλη ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$) δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, δηλαδή αντιδρά με διάλυμα I_2/NaOH , οπότε παρατηρούμε την εμφάνιση κίτρινου ίζηματος ιωδοφορμίου, CHI_3 .
- Με την προσθήκη αντιδραστήριου Fehling ή Tollens στα υπόλοιπα, αντιδρά μόνο η μεθανάλη ($\text{HCH}=\text{O}$), οπότε εμφανίζεται καστανέρυθρο ίζημα οξειδίου του χαλκού (I), Cu_2O , ή κάτοπτρο αργύρου, $\text{Ag}\downarrow$, αντίστοιχα.
- Το μεθανικό οξύ (HCOOH) αντιδρά με όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, KMnO_4 , ερυθροϊώδους χρώματος, το οποίο και αποχρωματίζεται.
- Στην τέταρτη φιάλη, όπου δεν παρατηρούμε τίποτα από τα προηγούμενα, περιέχεται το αιθανικό οξύ (CH_3COOH).

ΘΕΜΑ Γ**Γ1****Γ2.**

Στον τύπο $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ αντιστοιχούν οι ισομερείς αλκοόλες: 1-προπανόλη και 2-προπανόλη:

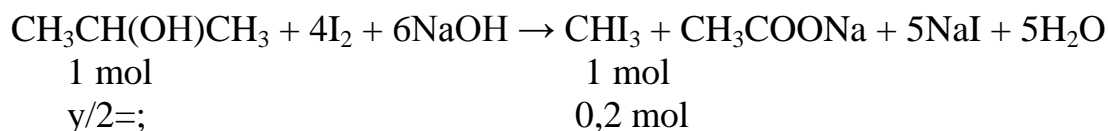


Το κάθε ένα από τα ίσα μέρη περιέχει $x/2$ mol και $y/2$ mol από κάθε ένωση, αντίστοιχα.

1^ο μέρος: την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο η 2-προπανόλη, οπότε ένα από τα προϊόντα, που είναι κίτρινο ίζημα, είναι το ιωδοφόρμιο (CHI_3):

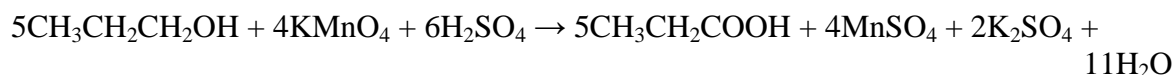
$$M_r(\text{CHI}_3) = 12 + 1 + (3 \cdot 127) = 394$$

$$n(\text{CHI}_3) = \frac{78,8}{394} = 0,2 \text{ mol}$$

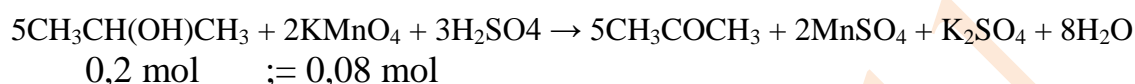


$$y/2 = 0,2 \text{ mol} \Rightarrow y = 0,4 \text{ mol}$$

2^ο μέρος: Και οι δύο αλκοόλες αντιδρούν με το οξεινωμένο διάλυμα του υπερμαγγανικού καλίου. Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι ακόλουθες:



$$\frac{x}{2} \text{ mol} \quad ; = \frac{4 \cdot x}{10} \text{ mol}$$



Άρα, για το διάλυμα του KMnO_4 0,1 M ισχύει:

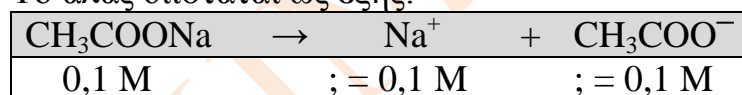
$$\text{αριθμός mol: } n = \left(\frac{4 \cdot x}{10} + 0,08\right) \text{ mol}$$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V \Rightarrow \frac{4 \cdot x}{10} + 0,08 = 0,1 \cdot 3,2 \Rightarrow 4 \cdot x = 2,4 \Rightarrow x = 0,6 \text{ mol}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

Το άλας δίσταται ως εξής:



Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το ανιόν CH_3COO^- ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COO^-	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	$+$	OH^-
αρχικά	0,1						
ιοντίζονται/παράγονται	- x				+ x		+ x
ισορροπία	0,1 - x				x		x

Υπολογίζω το K_b :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_b = 10^{-9} ,$$

$$\text{και : } \frac{K_b}{c} = \frac{10^{-9}}{10^{-1}} < 10^{-8} \text{ , } \text{άρα: } 0,1 - x \simeq 0,1$$

$$K_b = 10^{-9} = \frac{x \cdot x}{0,1} \Rightarrow 10^{-10} = x^2 \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα: $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$, και

pOH=5 & pH=9

Δ2.

Έστω ότι προσθέτουμε V mL H₂O.

Η νέα συγκέντρωση του άλατος θα είναι:

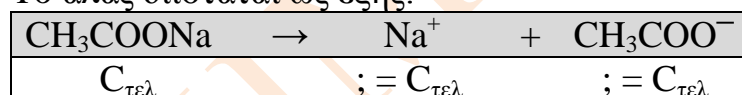
$$C_{\text{αρχ}} \cdot V_{\text{αρχ}} = C_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} \Rightarrow 0,1 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ L} = C_{\text{τελ}} \cdot (0,01 + V) \text{ L} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_{\text{τελ}} = \frac{0,001}{0,01 + V}$$

Εφόσον προσθέτουμε νερό στο διάλυμα CH₃COONa, το pH μειώνεται κατά μία μονάδα: **pH_{τελ} = 9-1 = 8.**

Άρα, pOH_{τελ} = 6 ⇒ **[OH⁻]_{τελ} = 10⁻⁶ M**

Το άλας δίσταται ως εξής:



Το Na⁺ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το ανιόν CH₃COO⁻ ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH ₃ COO ⁻	+ H ₂ O	⇌	CH ₃ COOH	+ OH ⁻
αρχικά	C _{τελ}				
ιοντίζονται/παράγονται	- y			+ y	+ y
ισορροπία	C _{τελ} - y			y	y

Αλλά: $y = 10^{-6} \text{ M}$.

Έστω: $C_{\text{τελ}} - y \simeq C_{\text{τελ}}$

Τότε:

$$K_b = 10^{-9} = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-6}}{C_{\text{τελ}}} \Rightarrow C_{\text{τελ}} = 10^{-3} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{0,001}{0,01 + V} = 10^{-3} \Rightarrow 0,01 + V = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = 0,99 \text{ L ή } 990 \text{ mL}$$

Δ3.

Έστω ότι προσθέτουμε V mL δ/τος HCl.

Τα mol του HCl είναι: $n = c \cdot \frac{V}{1000} \Rightarrow n = \left(0,01 \cdot \frac{V}{1000}\right) \Rightarrow n = (10^{-5} \cdot V) \text{ mol}$

Τα mol του άλατος είναι: $n' = c' \cdot V' \Rightarrow n' = 0,1 \cdot 0,01 \Rightarrow n' = 10^{-3} \text{ mol}$

Εφόσον προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα, τότε αντιδρά πλήρως το HCl:

(mol)	HCl	+ CH ₃ COONa	→	CH ₃ COOH	+ NaCl
αρχικά	$10^{-5} \cdot V$	10^{-3}		—	
αντιδρούν / παράγονται	$-10^{-5} \cdot V$	$-10^{-5} \cdot V$		$+10^{-5} \cdot V$	
τελικά	—	$10^{-3} - 10^{-5} \cdot V$		$10^{-5} \cdot V$	

$$V_{\text{τελ}} = 0,01 + \frac{V}{1000} = \frac{10+V}{1000} \text{ L}$$

Υπολογίζω τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα:

$$C(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{10^{-5} \cdot V}{\frac{10+V}{1000}} = \frac{10^{-2} \cdot V}{10+V}$$

$$C(\text{CH}_3\text{COONa}) = \frac{10^{-3} - 10^{-5} \cdot V}{\frac{10+V}{1000}} = \frac{1 - 10^{-2} \cdot V}{10+V}$$

Εφόσον, το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό με pH=5, τότε ισχύουν:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_\beta}{C_{\text{οξ}}} \Rightarrow 5 = 5 + \log \frac{\frac{10^{-2} \cdot V}{10+V}}{\frac{1 - 10^{-2} \cdot V}{10+V}} \Rightarrow 0 = \log \frac{\frac{10^{-2} \cdot V}{10+V}}{\frac{1 - 10^{-2} \cdot V}{10+V}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1 = \frac{10^{-2} \cdot V}{1 - 10^{-2} \cdot V} \Rightarrow 1 = 2 \cdot 10^{-2} \cdot V \Rightarrow V = \frac{1}{2 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow V = \frac{100}{2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = 50 \text{ mL}$$

Δ4.

Ο τελικός όγκος είναι $10+40=50 \text{ mL}$ ή $0,05 \text{ L}$.

Η νέα συγκέντρωση του CH_3COONa είναι:

$$C_{\text{αρχ}} \cdot V_{\text{αρχ}} = C_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} \Rightarrow 0,1\text{M} \cdot 0,01\text{L} = C_{\text{τελ}} \cdot 0,05\text{L} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C_{\text{τελ}} = 0,02 \text{ M}$$

Η νέα συγκέντρωση του NaF είναι:

$$C'_{\text{αρχ}} \cdot V'_{\text{αρχ}} = C'_{\text{τελ}} \cdot V'_{\text{τελ}} \Rightarrow 1\text{M} \cdot 0,04\text{L} = C'_{\text{τελ}} \cdot 0,05\text{L} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C'_{\text{τελ}} = 0,8 \text{ M}$$

Το CH_3COONa δίσταται ως εξής:

CH_3COONa	\rightarrow	Na^+	$+$	CH_3COO^-
0,02 M		= 0,02 M		= 0,02 M

Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το ανιόν CH_3COO^- ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COO^-	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COOH	$+$	OH^-
αρχικά	0,02						z
ιοντίζονται/παράγονται	- ω				+ ω		+ ω
ισορροπία	0,02 - ω				ω		ω + z

$$\frac{K_b}{C_{\text{τελ}}} = \frac{10^{-9}}{0,02} = 5 \cdot 10^{-8} < 10^{-2}, \text{ άρα } 0,02 - \omega \simeq 0,02.$$

$$K_b = 10^{-9} = \frac{\omega \cdot (\omega + z)}{2 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-11} = \omega \cdot (\omega + z) \quad , \quad (1)$$

Το NaF δίσταται ως εξής:

NaF	\rightarrow	Na^+	$+$	F^-
0,8 M		= 0,8 M		= 0,8 M

Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το ανιόν F^- ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	F^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HF	+	OH^-
αρχικά	0,8						ω
ιοντίζονται/παράγονται	- z				+z		+ z
ισορροπία	0,8 - z				z		$\omega + z$

$$\text{Υπολογίζω } K'_b(F^-) : \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$\frac{K'_b}{C_{\text{τελ}'}} = \frac{10^{-10}}{8 \cdot 10^{-1}} = 125 \cdot 10^{-12} < 10^{-2}, \text{ άρα } 0,8 - z \simeq 0,8$$

$$K'_b = 10^{-10} = \frac{z \cdot (\omega + z)}{8 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow 8 \cdot 10^{-11} = z \cdot (\omega + z) \quad , \quad (2)$$

Αθροίζω (1) & (2):

$$10 \cdot 10^{-11} = (\omega + z) \cdot (\omega + z) \Rightarrow 10^{-10} = (\omega + z)^2 \Rightarrow \omega + z = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα: $[OH^-] = 10^{-5} \text{ M}$ και $pOH = 5$ ή

$$pH = 9$$