

ΘΕΜΑ Α

- A1. δ.**
A2. δ.
A3. β.
A4. α.
A5. γ.

ΘΕΜΑ Β

B1.α) ΣΩΣΤΟ το (δ)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: $[\text{OH}^-] = 25 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Είναι $\text{pOH} = -\log(2,5 \cdot 10^{-3}) = 3 - \log 2,5$, οπότε το $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11 + \log 2,5$.

Επομένως, για την τιμή pH θα ισχύει: $11 < \text{pH} < 12$.

Μόνο η τιμή (δ) $\text{pH} = 11,40$ ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη.

β) ΣΩΣΤΟ το (β)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Είναι $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^3$.

Στους 25°C , σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει $[\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$.

Από τις 2 αυτές σχέσεις προκύπτει $[\text{H}_3\text{O}^+]^4 = 10^{-14}$ και τελικά $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} \text{ M}$, δηλαδή $\text{pH} = 3,5 < 7$. Επομένως, το διάλυμα είναι όξινο.

γ) $\text{HF}(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$

Το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ ενώ το HF ασθενές, επομένως για την ισχύ των δύο οξέων που συμμετέχουν στην ισορροπία ισχύει: $\text{HNO}_3 > \text{HF}$

Όσο ισχυρότερο, όμως, είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση. Οπότε, για την ισχύ των συζυγών βάσεων θα ισχύει: $\text{F}^- > \text{NO}_3^-$

Συμπέρασμα: Η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, όπου σχηματίζονται το ασθενέστερο οξύ (HF) και η ασθενέστερη βάση (NO_3^-).

δ) Το HA είναι ισχυρό οξύ.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ:

Έστω c η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος. Είναι $\text{pH} = 2$, οπότε η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$.

Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα αυτό είναι $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} = \frac{10^{-2}}{c}$.

Κατά την αραιώση του διαλύματος με προσθήκη νερού η ποσότητα του HA παραμένει σταθερή:

$$n_{\text{HA}(\text{αρχ})} = n_{\text{HA}(\text{τελ})} \text{ άρα } cV = c'V', \text{ οπότε η } c' = \frac{cV}{V'} = \frac{cV}{100V} = \frac{c}{100} = 10^{-2}c.$$

Στο τελικό διάλυμα $\text{pH}' = 4$, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]' = 10^{-4} \text{ M}$.

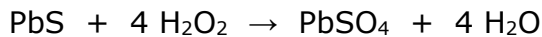
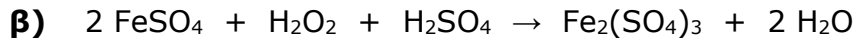
Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος στο τελικό διάλυμα είναι:

$$\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]' }{c'} = \frac{10^{-4}}{c \cdot 10^{-2}} = \frac{10^{-2}}{c}$$

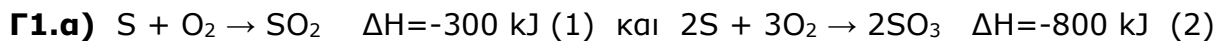
Δηλαδή $\alpha' = \alpha$.

Συμπέρασμα: το οξύ HA είναι ισχυρό, αφού ο βαθμός ιοντισμού του δεν μεταβάλλεται με την αραιώση του διαλύματός του -παραμένει δηλαδή $\alpha = 1$. Αν το οξύ ήταν ασθενές, με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος ο βαθμός ιοντισμού θα αυξανόταν.

B2.α) Στην αντίδραση $2 \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, το οξειγόνο είναι το στοιχείο που ανάγεται και οξειδώνεται ταυτόχρονα (αυτοοξειδοαναγωγή). Το O στο μόριο H_2O_2 έχει A.O.=-1. Για κάθε μόριο H_2O_2 που αντιδρά, το ένα άτομο O οξειδώνεται από A.O.=-1 σε A.O.=0, στο μόριο O_2 , και το άλλο ανάγεται από A.O.=-1 σε A.O.=-2, στο μόριο H_2O .



ΘΕΜΑ Γ



Η συνολική ποσότητα S ($A_r=32$) που αντέδρασε είναι $n = \frac{48}{32} = 1,5 \text{ mol}$

Έστω $x \text{ mol}$ S αντέδρασαν προς SO_2 και $y \text{ mol}$ S αντέδρασαν προς SO_3 .

Θα ισχύει: $x+y=1,5 \quad (I)$

Σύμφωνα με την (1) τα $x \text{ mol}$ S αντιδρούν με $x \text{ mol}$ O_2 , ενώ εκλύονται $300x \text{ kJ}$.

Σύμφωνα με τη (2) τα $y \text{ mol}$ S αντιδρούν με $3y/2 \text{ mol}$ O_2 , ενώ εκλύονται $400y \text{ kJ}$.

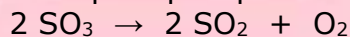
Εκλύονται συνολικά 500 kJ , επομένως: $300x+400y=500$ ή $3x+4y=5 \quad (II)$

Από τις (I) και (II) προκύπτει: $x=1$ και $y=0,5$

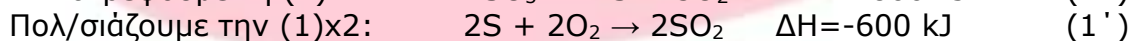
Επομένως, η ποσότητα O_2 που αντέδρασε είναι $x+3y/2=1,75 \text{ mol}$.

Ο όγκος που καταλαμβάνει η ποσότητα αυτή είναι $V=1,75 \cdot 22,4=39,2 \text{ L}$ (STP)

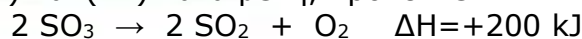
β) Αρχικά, πρέπει να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης:



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



Προσθέτοντας τις (1') και (2') κατά μέλη, προκύπτει:



Η ποσότητα του SO_3 ($M_r=80$) που διασπάται είναι: $n = \frac{16}{80} = 0,2 \text{ mol}$

Σύμφωνα με την τελευταία θερμοχημική εξίσωση :

Κατά τη διάσπαση 2 mol SO_3 απορροφώνται 200 kJ

Κατά τη διάσπαση $0,2 \text{ mol}$ SO_3 απορροφώνται 20 kJ

Γ2. Έστω c η συγκέντρωση του αρχικού διαλύματος, όγκου 500 mL .

Τα 10 mL ή $0,01 \text{ L}$ του διαλύματος αυτού που αραιώνονται, έχουν επίσης συγκέντρωση c .

Κατά την αραιώση, με προσθήκη νερού, η ποσότητα του διαλυμένου HCl δεν μεταβάλλεται, οπότε: $cV = c'V' \quad (1)$

Στο αραιωμένο διάλυμα είναι $\text{pH}=1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M} = c'$, αφού το HCl είναι ισχυρό οξύ: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Αντικαθιστώντας στην (1) $V=0,01 \text{ L}$, $V'=0,1 \text{ L}$ και $c'=0,1 \text{ M}$, προκύπτει $c=1 \text{ M}$.

Επομένως, σε όγκο $V=0,5 \text{ L}$ του αρχικού διαλύματος περιέχονται:

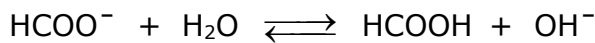
$$n = cV = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,5 \text{ L} = 0,5 \text{ mol HCl}$$

$$K_{b \text{ HCOO}^-} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \approx \frac{\omega^2}{0,02} \text{ και τελικά } K_{b \text{ HCOO}^-} = \frac{10^{-10}}{2}, \text{ οπότε η σταθερά}$$

ιοντισμού του HCOOH στους 25°C έχει τιμή $K_a = \frac{K_w}{K_{b \text{ HCOO}^-}} = 2 \cdot 10^{-4}$.

Υ2. Με την προσθήκη ποσότητας HCOONa, δηλαδή της βάσης HCOO⁻, το pH του διαλύματος αυξάνεται, δηλαδή το τελικό διάλυμα έχει pH=8,5.

Έστω c' η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος:



$$c' - y \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad y \quad (\text{M})$$

Είναι pH=8,5, άρα pOH=5,5, δηλαδή η [OH⁻]=ω=10^{-5,5} M.

$$K_b = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \Rightarrow \frac{10^{-10}}{2} \approx \frac{10^{-11}}{c'} \text{ και τελικά } c' = 0,2 \text{ M}$$

Στο αρχικό διάλυμα: n_{HCOONa}=cV=0,02·0,5=0,01 mol

Στο τελικό διάλυμα: n'_{HCOONa}=c'V=0,2·0,5=0,10 mol

Επομένως, πρέπει να προστεθούν 0,10-0,01=0,09 mol HCOONa.

δ) ΣΩΣΤΟ το (i)



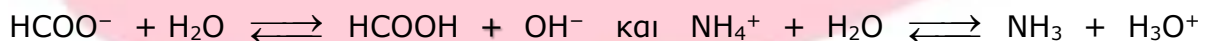
Το ανιόν Cl⁻, ως συζυγής βάση ισχυρού οξέος, δεν αντιδρά με το νερό, ενώ το κατιόν, ως συζυγές οξύ ασθενούς βάσης, αντιδρά:



Δηλαδή, το διάλυμα του CH₃NH₃Cl είναι όξινο (pH<7), οπότε είναι όξινο και το διάλυμα του άλατος HCOONH₄. Στο τελευταίο αυτό διάλυμα:



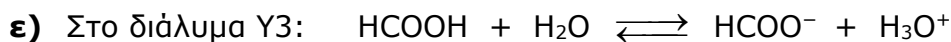
Και τα δύο ιόντα του άλατος αντιδρούν με το νερό:



Δηλαδή, το διάλυμα περιέχει το οξύ NH₄⁺ και τη βάση HCOO⁻ σε ίσες συγκεντρώσεις. Επειδή δε, το διάλυμα είναι όξινο, συμπεραίνουμε ότι θα ισχύει

$$K_{\alpha \text{ NH}_4^+} > K_{b \text{ HCOO}^-} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{b \text{ NH}_3}} > \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ HCOOH}}} \text{ και τελικά: } K_{b \text{ NH}_3} < K_{\alpha \text{ HCOOH}} = 2 \cdot 10^{-4}$$

Η μόνη τιμή που ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη, είναι η (i).



$$0,1-x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x \quad (\text{M})$$

Είναι pH=2,5, άρα η [H₃O⁺]=x=10^{-2,5} M.

$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \approx \frac{x^2}{0,1} \text{ και τελικά } K_a = 10^{-4} \text{ (σε θερμοκρασία } \theta \text{)}$$

Στο ερώτημα (γ₁), βρήκαμε ότι για το HCOOH η K_α²⁵=2·10⁻⁴.

Δηλαδή είναι K_α²⁵ > K_α^θ, επομένως η θερμοκρασία θ είναι μικρότερη από 25°C, αφού ο ιοντισμός του οξέος είναι ενδόθερμο φαινόμενο και η τιμή της K_α αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.