

ΘΕΜΑ Α

Σε ορισμένη θερμοκρασία θ °C, το pH του καθαρού νερού είναι 6,5. Εξηγήστε αν οι παρακάτω προτάσεις είναι σωστές ή λάθος.

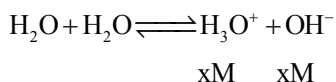
1. Το καθαρό νερό σ' αυτή τη θερμοκρασία είναι όξινο.
2. Η θερμοκρασία είναι μεγαλύτερη από 25°C.
3. Αν διαλύσουμε στερεό NH_4Cl στο H_2O στη θερμοκρασία θ °C, το διάλυμα (Δ_1) που θα προκύψει θα έχει $\text{pH} < 6,5$.
4. Αν αραιώσουμε το (Δ_1) σε εκατονταπλάσιο όγκο, το pH του διαλύματος θα αυξηθεί κατά μία μονάδα.

Θεωρήστε πως επιτρέπεται η χρήση των γνωστών προσεγγίσεων.

Λύση

1. Η πρόταση είναι λανθασμένη.

Όπως φαίνεται από την εξίσωση αυτοιοντισμού του H_2O :



Σε οποιαδήποτε θερμοκρασία ισχύει ότι $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$, άρα το καθαρό νερό είναι πάντα ουδέτερο.

2. Η πρόταση είναι σωστή.

Για το καθαρό νερό στους θ °C έχουμε: $\text{pH} = 6,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6,5} \text{ M} = [\text{OH}^-] \Rightarrow K_w = 10^{-13} > 10^{-14} \Rightarrow \theta > 25^\circ\text{C}$
(ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμη αντίδραση και ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας).

3. Η πρόταση είναι σωστή.

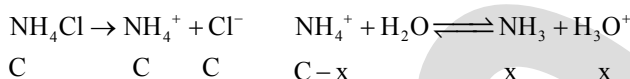
Κατά τη διάλυση του NH_4Cl έχουμε:



Η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ αυξάνεται, συνεπώς το pH μειώνεται. Έτσι, $\text{pH} < 6,5$.

4. Η πρόταση είναι σωστή.

Αν η αρχική συγκέντρωση του (Δ_1) είναι C, τότε:



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{αρχ.}}^2}{C} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{αρχ.}} = \sqrt{K_a C} \Rightarrow \text{pH}_1 = -\log \sqrt{K_a C}$$

Μετά την αραιώση θα έχουμε ότι:

$$C_A V_A = C_T V_T \Rightarrow C_T = \frac{C}{100} \text{ M. Επομένως:}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{τελ.}}^2}{\frac{C}{100}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{τελ.}} = \frac{\sqrt{K_a C}}{10} \Rightarrow \text{pH}_2 = -\log \frac{\sqrt{K_a C}}{10} \Rightarrow \boxed{\text{pH}_2 = \text{pH}_1 + 1}$$

ΘΕΜΑ Β

Διαθέτουμε το υδατικό διάλυμα οξέος HA (Δ_1) συγκέντρωσης $C_1 = 1\text{M}$ και όγκου $V_1 = 1\text{L}$, καθώς και το υδατικό διάλυμα οξέος HB (Δ_2) ίδιας συγκέντρωσης και όγκου.

Στο (Δ_1) προσθέτουμε ποσότητα άλατος NaA (χωρίς μεταβολή του όγκου), οπότε παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος (Δ_3) που δημιουργείται παραμένει σταθερό.

Στο διάλυμα Δ_2 προσθέτουμε 0.1 mol άλατος NaB (χωρίς μεταβολή του όγκου), οπότε προκύπτει διάλυμα (Δ_4) με $\text{pH} = 5$.

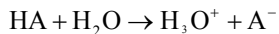
1. Τι συμπεραίνετε για την ισχύ των οξέων HA και HB; Στην περίπτωση που κάποιο οξύ είναι ασθενές, να βρεθεί η σταθερά ιοντισμού του.
2. Αν τόσο το διάλυμα Δ_3 , όσο και το Δ_4 αραιωθούν με νερό, έτσι ώστε ο όγκος κάθε διαλύματος να δεκαπλασιαστεί, θα υπάρξει μεταβολή στο pH του κάθε διαλύματος;
3. Στο Δ_4 προσθέτουμε ορισμένη ποσότητα στερεού NaOH, οπότε παρατηρείται μεταβολή στο pH του διαλύματος κατά μία μονάδα. Βρείτε τον αριθμό mol NaOH που προσθέσαμε (ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός με την προσθήκη NaOH).

Θεωρήστε πως τα μαθηματικά δεδομένα επιτρέπουν τη χρήση των γνωστών προσεγγίσεων.

Λύση

1. Για το διάλυμα (Δ_1) έχουμε:

Με την προσθήκη ποσότητας άλατος NaA το pH του διαλύματος δεν μεταβάλλεται, επομένως το άλας είναι ουδέτερο. Με δεδομένο ότι το Na^+ δεν αντιδρά με το H_2O συμπεραίνουμε πως ούτε το A^- αντιδρά με το H_2O . Άρα, το οξύ HA είναι ισχυρό. Έτσι:

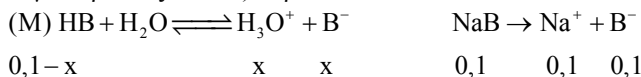


0,1 0,1 0,1 Άρα $\text{pH} = 1$ (το NaA ως ουδέτερο άλας δεν επηρεάζει το pH)

Για το διάλυμα (Δ_2) έχουμε:

Αν το HB ήταν ισχυρό, τότε θα ίσχυε ότι και στην προηγούμενη περίπτωση, οπότε και στο Δ_4 , θα είχαμε $\text{pH} = 1$. Όμως, $\text{pH} = 5$, συνεπώς το pH επηρεάζεται από το άλας NaB $\Rightarrow$ το HB είναι ασθενές οξύ. Η σταθερά ιοντισμού του υπολογίζεται ως εξής:

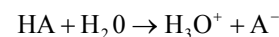
Το διάλυμα (Δ_4) είναι ρυθμιστικό διάλυμα (περιέχει το ασθενές οξύ HB και τη συζυγή του βάση B^- με ίδιες συγκεντρώσεις 0.1 M). Άρα:



Από την εξίσωση Henderson-Hasselbalch: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a \Rightarrow \text{K}_a = 10^{-5}$.

2. Με αραιώση του διαλύματος Δ_3 με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο, έχουμε:

$$C_A V_A = C_T V_T \Rightarrow C_T = \frac{0,1 \cdot 1}{10} = 0,01 \text{ M (HA)}$$



10^{-2} M 10^{-2} M 10^{-2} M , άρα $\text{pH}' = 2$

Για το διάλυμα (Δ_4) μετά την αραιώση έχουμε:

$$\text{HB}: C_A V_A = C_T V_T \Rightarrow C_T = \frac{C_A V_A}{V_T} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{NaB}: C_A V_A = C_T V_T \Rightarrow C_T = \frac{C_A V_A}{V_T} = 10^{-2} \text{ M} = [\text{B}^-]$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a = 5 = \text{σταθερό (αναμενόμενο, καθώς το διάλυμα$

είναι ρυθμιστικό και οι συγκεντρώσεις του μειώνονται με ανάλογο τρόπο, ενώ η αραιώση που πραγματοποιείται είναι μέσα στα επιτρεπτά όρια).

3. Η προσθήκη ποσότητας NaOH προκαλεί αύξηση στο pH κατά μία μονάδα, καθώς αυξάνεται η $[\text{OH}^-]$

Έτσι, $\text{pH}_{\text{τελ}} = 6$.

$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaB}} = 0,1 \text{ mol}$ και $y \text{ mol NaOH}$

mol	HB + NaOH $\rightarrow$ NaB + H_2O	Το NaOH καταναλώνεται πλήρως, καθώς αν ήταν σε περίσσεια ή είχαμε πλήρη εξουδετέρωση, τότε θα προέκυπτε βασικό διάλυμα.
αρχ.	0,1 y 0,1 -	
τελ.	0,1-y - 0,1+y -	

$$\text{Οπότε } C_{\text{HB}} = \frac{0,1-y}{1} = C_0 \text{ M}, C_{\text{NaB}} = \frac{0,1+y}{1} = [\text{B}^-] = C_\beta \text{ M}.$$

Έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \Rightarrow 6 = 5 + \log \frac{C_\beta}{C_0} \Rightarrow 10 = \frac{C_\beta}{C_0} \Rightarrow 10 C_0 = C_\beta \Rightarrow 0,1+y = 10(0,1-y) \Rightarrow y = \frac{9}{110} \text{ mol NaOH}$$

Σημείωση: οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού είναι παραπλήσιες και σχετικά υψηλές, οπότε μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξίσωση Henderson-Hasselbalch.

Επιμέλεια

Τσικαλάς Γιάννης • Κυριακάκης Μιχάλης

εκπαιδευτικός οργανισμός

ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ