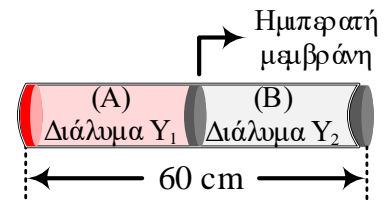


Συνδυαστικά θέματα

ΘΕΜΑ 34

Α1. Το οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο του παρακάτω σχήματος έχει μήκος 60 cm και χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη (A) και (B) με ημιπερατή μεμβράνη, η οποία μπορεί να κινείται ελεύθερα. Το ένα μέρος (A) γεμίζεται πλήρως με υδατικό διάλυμα Y_1 $C_6H_{12}O_6$ (γλυκόζη) συγκεντρώσεις 1 M, ενώ το άλλο μέρος (B) γεμίζεται πλήρως με υδατικό διάλυμα Y_2 NaOH συγκέντρωσης επίσης 1 M.



Τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία 25 °C. Η ταχύτητα διάχυσης των μορίων του H_2O μέσω της ημιπερατής μεμβράνης από το διάλυμα Y_1 προς το διάλυμα Y_2 είναι v_1 , ενώ από το διάλυμα Y_2 προς το διάλυμα Y_1 είναι v_2 .

α. Να εξηγήσετε αν θα συμβεί ώσμωση ή τα διαλύματα Y_1 και Y_2 βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία

β. Να υπολογίσετε πόσα cm θα μετακινηθεί η ημιπερατή μεμβράνη όταν αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία εφόσον πραγματοποιηθεί ώσμωση.

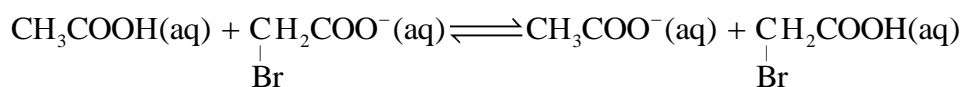
γ. να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- στο διάλυμα Y_2 μετά την αποκατάσταση της δυναμικής ισορροπίας.

δ. Να σχεδιάσετε ποιοτικά τα διαγράμματα των ταχυτήτων v_1 και v_2 σε συνάρτηση με τον χρόνο.

Α2. Το οξικό η αιθανικό οξύ (CH_3COOH) είναι υγρό με χαρακτηριστική όξινη γεύση και αποπνικτική οσμή. Σε θερμοκρασία 16,5 °C στερεοποιείται και στη μορφή του αυτή ονομάζεται παγόμορφο (glacial) αφού μοιάζει με τον πάγο. Αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων (ως πρόσθετο) στην παραγωγή ξιδιού, στην παραγωγή της οξικής κυτταρίνης (αποτελεί τη βάση στα φωτογραφικά φιλμ) κ.λ.π.

α. το οξικό οξύ (CH_3COOH) έχει υψηλό σημείο ζέσης (118,1 °C) ενώ σε αέρια κατάσταση βρέθηκε πειραματικά ότι έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 120 δηλαδή διπλάσια της πραγματικής ($M_r(CH_3COOH)$). Να εξηγήσετε τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα.

β. Δίνεται η παρακάτω πρότολυτική ισορροπία



i. Λαμβάνοντας υπόψιν τη μοριακή δομή των οξέων με εξηγήστε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η παραπάνω ισορροπία

ii. να γράψετε και να αποδείξετε τη σχέση που συνδέει τη σταθερά K_c της παραπάνω ισορροπίας με τις σταθερές ιοντισμού των δύο οξέων που μετέχουν στην ισορροπία

Δ3. Το ξύδι είναι αραιό υδατικό διάλυμα CH_3COOH που παράγεται συνήθως με οξική ζύμωση της αιθανόλης. Τα διάφορα ξύδια (π.χ. άσπρο, κόκκινο, βαλσάμικο) έχουν συνήθως περιεκτικότητα σε 4%w/v έως 8%w/v το ξίδι χρησιμοποιείται ως βασικό συστατικό στην Ανατολίτικη και Μεσογειακή κουζίνα και λιγότερο στην Ευρωπαϊκή. Επίσης εμφανίζει και θεραπευτικές ιδιότητες. Μεταφέρουμε με σιφόνιο σε κωνική φιάλη 80 ml άχρωμο ξυδιού (διάλυμα Y_3). Προσθέτουμε στην κωνική φιάλη λίγες σταγόνες του δείκτη $\text{H}\Delta_1$ που έχει $\text{p}K_a = 7$. Γεμίζουμε την προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1 M. (διάλυμα Y_2). Μετά την προσθήκη 20 ml προτύπου διαλύματος στην κωνική φιάλη, βρέθηκε ότι στο διάλυμα που περιείχε η φιάλη ισχύει για τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη η σχέση: $[\text{H}\Delta_1] = 300[\Delta_1^-]$ ενώ μετά την προσθήκη επιπλέον 20 ml προτύπου διαλύματος (συνολικά 40 ml) ισχύει η σχέση: $[\text{H}\Delta_1] = 100[\Delta_1^-]$.

Να υπολογίσετε:

α. την %w/v περιεκτικότητα του ξυδιού (Y_3) σε CH_3COOH .

β. την σταθερά ιοντισμού K_a του CH_3COOH .

Τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C όπου για το νερό ισχύει $K_w = 10^{-14}$.

Τα δεδομένα επιτρέπουν τις προσεγγίσεις

γ. Αν η προχοΐδα στην οποία βάλαμε το πρότυπο διάλυμα NaOH (επειδή είχε χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενη ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα HCl) περιέχει μικρή ποσότητα διαλύματος HCl (λόγω κακού καθαρισμού πριν τη χρήση της) να εξετάσετε αν η %w/v περιεκτικότητα του ξυδιού που θα προσδιορίσουμε είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της πραγματικής.

Δ4. Αναμειγνύουμε μερικές σταγόνες του δείκτη $\text{H}\Delta_1$ και μερικές σταγόνες του δείκτη $\text{H}\Delta_2$ που έχει $\text{p}K_a = 4$ και παράγεται το μείγμα των δεικτών (Δ).

Σε 50 ml ξυδιού (διάλυμα Y_3) προσθέτουμε λίγες σταγόνες του μείγματος των δεικτών (Δ). Να υπολογίσετε:

α. τον ελάχιστο όγκο προτύπου διαλύματος NaOH (διάλυμα Y_2) που πρέπει να προσθέσουμε στα 50 ml του ξυδιού ώστε να προκύψει διάλυμα Y_4 το οποίο να έχει κίτρινο χρώμα.

Για τον δείκτη $\text{H}\Delta_1$: Η όξινη μορφή του ($\text{H}\Delta_1$) έχει κίτρινο χρώμα, ενώ η βασική του μορφή (Δ_1^-) κόκκινο.

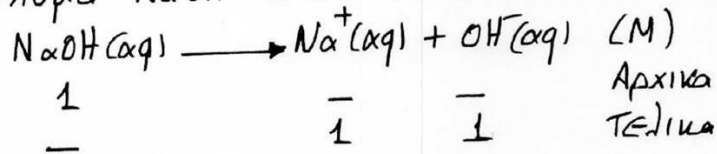
Για το δείκτη $\text{H}\Delta_2$: Η όξινη μορφή του ($\text{H}\Delta_2$) έχει κόκκινο χρώμα, ενώ η βασική του μορφή (Δ_2^-) κίτρινο.

β. Τον μέγιστο όγκο στον οποίο πρέπει να αραιώσουμε 15 ml του Y_4 ώστε να μην μεταβληθεί το pH.

Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C όπου για το νερό ισχύει $K_w = 10^{-14}$.

Δ1. α) Το διάλυμα ζυς γλυκόζης (γ_1) είναι μοριακό διάλυμα με $C_1 = 1M$.

Το διάλυμα $NaOH$ (γ_2) είναι ιοντικό διάλυμα.



Επομένως $C_{ολ(2)} = 2M$.

Δηλαδή το διάλυμα γ_1 είναι υποζωνικό σε σχέση με το διάλυμα γ_2 . Έτσι θα έχουμε ώσμωση από το διάλυμα γ_1 προς το διάλυμα γ_2 .

β) Τα διαλύματα γ_1 και γ_2 έχουν τον ίδιο όγκο V_L πριν να συμβεί ώσμωση αφού η ημιπερατή μεμβράνη βρίσκεται στο μέσο του κυλινδρικού δοχείου ($30cm$). Το διάλυμα γ_1 περιέχει $C_1 \cdot V = V_{mol} C_6H_{12}O_6$ και το διάλυμα γ_2 περιέχει $C_{ολ(2)} \cdot V = 2V_{mol}$ ιόντων.

Έτσι xcm η μεμβράνη ζυς ημιπερατής μεμβράνης προς τ' αριστερά λόγω της ώσμωσης.

Μέρος Α

Το διάλυμα γ_1 περιέχει V_{mol} $C_6H_{12}O_6$ και έχει όγκο πλέον $(30-x) \cdot 5 \cdot 10^{-3} L$ όπου $S =$ διατομή κυλινδρικού. Άρα έχουμε για τη νέα συγκέντρωσή του γ_1 :

$$C_1' = \frac{V}{(30-x) \cdot 5 \cdot 10^{-3}} M \quad (1)$$

Μέρος Β

Το διάλυμα γ_2 περιέχει $2V_{mol}$ ιόντων Na^+ και OH^- σε όγκο $(30+x) \cdot 5 \cdot 10^{-3} L$. Έτσι έχουμε:

$$C_{ολ(2)} = \frac{2V}{(30+x) \cdot 5 \cdot 10^{-3}} M \quad (2)$$

Θμως μετα των αποκαταστασι ισορροπιας ιοχυα: $C_1 = C_2$

Απο τω δεξω (1) και (2) προκωλα $x = 10$.

Δηλαδι εχομε μετατοπιση τω ημικρατω μεμβρατω 10 cm πρω τ' αριτερω.

δ) εβω V_A και V_B οι ογω τω διαλυματω γ_1 και γ_2 αντιστοιχα μετα τω αποκαταστασι δυναμικω ισορροπιασ

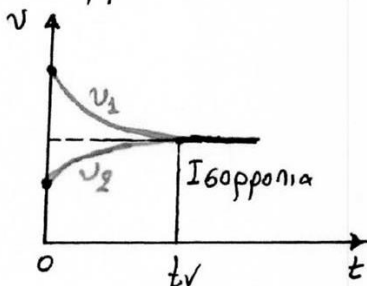
Ιοχυα: $V_A + V_B = 2V$ και $V_B = 2V_A$ αφω το διαλυμα

γ_1 καταλαμβανει μερω τω κυλινδρω με μικοσ $(30-x) = 20$ cm και το διαλυμα γ_2 μικοσ $(30+x) = 40$ cm.

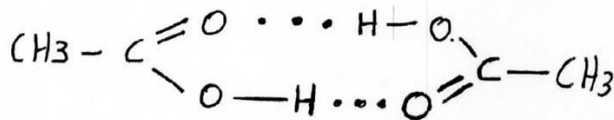
Προκωλα $V_B = \frac{2V}{1.5} L$ ογω: $C_2 = \frac{2V}{2 \cdot 1.5} = 1.5 M$

Αρα $[OH^-] = 0.75 M$. (αφω $[Na^+] + [OH^-] = 1.5 M$ και $[Na^+] = [OH^-]$)

ε) Αρχικα ιοχυα: $v_1 > v_2$. Κατα τω διαρκια τω ωρωτωσ $v_1 \downarrow$ και $v_2 \uparrow$. Μετα των αποκαταστασι δυναμικω ισορροπιασ ιοχυα: $v_1 = v_2$.



Δθ. α) Μεταξω δυο μοριω τω CH_3COOH δημιουργοντα δυο δεβμοι ωδρογονω με αποτελερω να εμφανιζοντα ωσ διηλα μορια (κυκλικα διμερη). εβω εδηγειω το υψηλο σημωσ τω δεβωσ και η διηλαβια λειραματικω τιμη τω M_r



$$M_r(\text{ηειρ}) = 2M_r(CH_3COOH) = 2 \cdot 60 = 120.$$

Αναλόγα όταν έχω προσέθετα 40mL προζυπτού διαλύματος NaOH 1M που περιέχουν 0,04 mol NaOH θα προωψή τα ίδια ή όχι:

$$10^{-5} = K_a \frac{0,08 - 0,04}{0,04} \quad (2)$$

α) Από τις σχέσεις (1) και (2) προωψή $C_3 = 1M$.

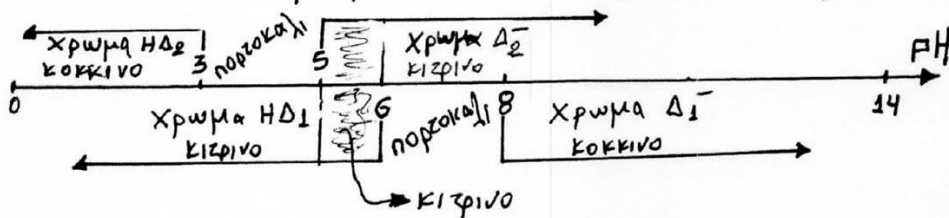
Εξοί βγα 100mL του ίδιου περιέχονται 0,1 mol CH₃COOH ή 0,1 · 60 = 6g CH₃COOH. Δηλαδή το ίδιο έχει περιεκτικότητα 6% w/v σε CH₃COOH.

β) Από τις σχέσεις (1) ή (2) θέτοντας $C_3 = 1M$ προωψή:

$$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$$

δ) Η ποσότητα του HCl που περιέχει η προχοΐδα θα εξουδαιωθή ένα μικρό μέρος από τη ποσότητα NaOH που περιέχει το προζυπο διάλυμα. Εξοί η πραγματική συγκέντρωση του προζυπτού είναι προχοΐδα είναι μικρότερη από 1M, ενώ εμείς μη γνωρίζοντας την ύπαρξη μικρής ποσότητας HCl ότι προχοΐδα θεωρούμε ότι είναι ίση με 1M. Επομένως θεωρούμε ότι προσέθεσε ότι κωνική φιάλη περιέχει περισσότερο mol NaOH απ' ότι πραγματικά προσέθεσε. Εξοί η πραγματική περιεκτικότητα του ίδιου θα είναι μεγαλύτερη από την πραγματική.

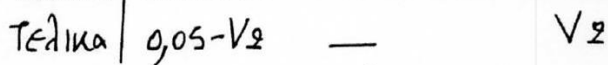
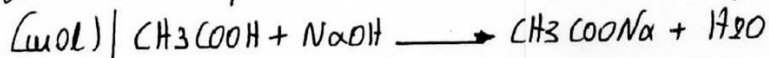
Δ4. α) Ο δείκτης HΔ₂ έχει pK_a = 7 οπότε σε pH < 6 εμφανίζεται κίτρινο χρώμα ενώ σε pH > 8 κοκκίνο. Ο δείκτης HΔ₁ έχει pK_a = 4 οπότε σε pH < 3 εμφανίζεται κοκκίνο χρώμα ενώ σε pH > 5 κίτρινο.



Για το ζυδι (Y3) υπολογίσαμε στο Δ3(α) ότι $C_3 = 1M$.

Επομένως $[H_3O^+]_3 = \sqrt{K_a \cdot C_3} = 10^{-2.5} M$. Έτσι $pH_3 = 2,5$.

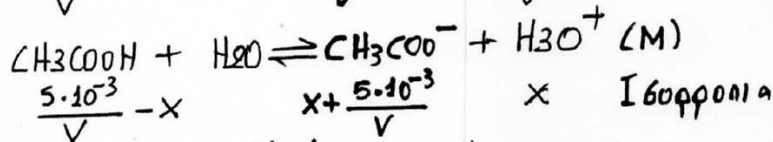
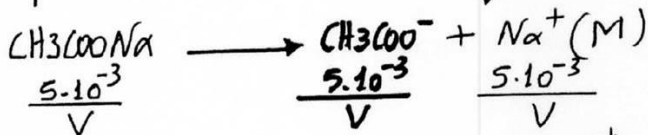
Το κίτρινο χρώμα εμφανίζεται στο περιοχή pH 5 έως 6. Έτσι ο ελάχιστος όγκος διαλύματος NaOH που πρέπει να προσθέσουμε ώστε να εμφανισθεί το κίτρινο είναι ο απαιτούμενος όγκος για να προκύψει διάλυμα Y4 με $pH = 5$. Έτσι $V_2 L$ ο ζητούμενος όγκος του προζύλου δ/ζω Y2 που περιέχει $V_2 mol$ NaOH.



Αν αντιδρούσαν πλήρως η περίσσεια NaOH τότε προκύπτουν βασικά διαλύματα.

Επομένως έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα (Y4) στο οποίο ισχύει: $pH = pK_a = 5$ άρα $C_{\text{αξων}} = C_{\text{βασικ}} \Rightarrow$ οπότε προκύπτει τελικά $V_2 = 0,025 L$ ή $25 mL$

δ) Το διάλυμα Y4 που σχηματίστηκε έχει όγκο $50 + 25 = 75 mL$ και περιέχει $0,025 mol$ CH_3COOH και $0,025 mol$ CH_3COONa . Έτσι τα $15 mL$ του Y4 θα περιέχουν από $5 \cdot 10^{-3} mol$ κάθε ουσίας. Έτσι $V L$ ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος, στο οποίο οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ουσιών είναι $\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} M$ η κάθε μία.



Για να μη μεταβληθεί το pH και να παραμείνει 5 πρέπει να ισχύει: $\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \pm x \approx \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V}$ δηλαδή να

ισχύει: $x \leq \frac{10}{100} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V}$. Ομως $x = 10^{-5}$ οπότε προκύπτει $V \leq 50 L$ άρα $V_{max} = 50 L$.