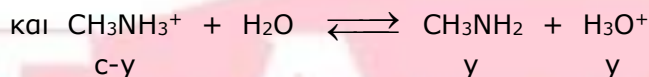
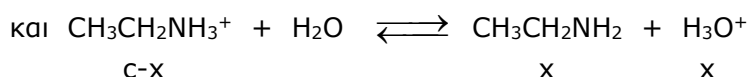
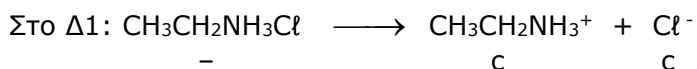


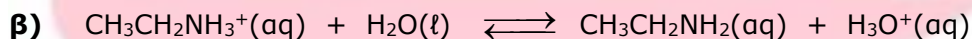
ΘΕΜΑ Α**A1. γ.****A2. α.****A3. β.****A4. β.****A5. δ.****ΘΕΜΑ Β**

B1.α) Σύγκριση ισχύος των βάσεων $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ και CH_3NH_2 : Οι υποκαταστάτες CH_3CH_2- και CH_3- προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο που αυξάνει την ισχύ της βάσης. Εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο προκαλεί το CH_3CH_2- , επομένως η βάση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ είναι ισχυρότερη της CH_3NH_2 .

Όσο, όμως, ισχυρότερη είναι μία βάση, τόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές της οξύ, επομένως για τα συζυγή οξέα θα ισχύει: CH_3NH_3^+ είναι ισχυρότερο του $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$.



Επειδή το οξύ CH_3NH_3^+ είναι ισχυρότερο του $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ και οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων είναι ίσες, συμπεραίνουμε ότι $x > y$, Επομένως μικρότερη τιμή pH έχει -ή: περισσότερο όξινο είναι- το διάλυμα $\Delta 2$.



i. Προσθήκη μικρής ποσότητας $\text{NaOH}(\text{s})$:

Από τη διάσταση του NaOH ($\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$) παράγονται ιόντα OH^- , τα οποία αντιδρούν με τα ιόντα H_3O^+ ($\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$). Έτσι, μειώνεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ στο διάλυμα, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, με συνέπεια τη μείωση της συγκέντρωσης $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$.

ii. Προσθήκη μικρής ποσότητας $\text{HCl}(\text{g})$:

Από τον ιοντισμό του HCl ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCl}^- + \text{H}_3\text{O}^+$) παράγονται ιόντα H_3O^+ .

Έτσι, αυξάνεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ στο διάλυμα, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά, με συνέπεια την αύξηση της συγκέντρωσης $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$.

iii. Αύξηση του όγκου του δοχείου: Το διάλυμα είναι σε υγρή φάση, επομένως ο όγκος του δοχείου δεν επηρεάζει την ισορροπία. Η συγκέντρωση $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]$ δεν θα μεταβληθεί.

B2. ΣΩΣΤΟ το (α)

Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου, η $[\text{CO}_2]$ στιγμιαία διπλασιάζεται. Επομένως απορρίπτεται η επιλογή (δ).

Η συγκεκριμένη ισορροπία, όμως, δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης η οποία προκαλείται με μεταβολή όγκου του δοχείου, αφού δεν παρατηρείται κατά την αντίδραση μεταβολή του $n_{\text{ολ}}$ των αερίων.

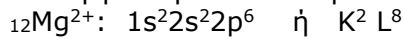
Επομένως δεν θα πραγματοποιηθεί αντίδραση και η $[\text{CO}_2]$ θα παραμείνει στην τιμή που την πήγαμε με τον υποδιπλασιασμό του όγκου, κάτι που δείχνει μόνο το διάγραμμα (α).

B3.α) $_{10}\text{Ne}: 1s^2 2s^2 2p^6$ ή $K^2 L^8$ → περίοδος 2^η – ομάδα 18
 $_{12}\text{Mg}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ή $K^2 L^8 M^1$ → περίοδος 3^η – ομάδα 2

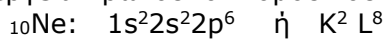
Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού (E_{i1}) αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο και από κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Επομένως, το Ne έχει μεγαλύτερη E_{i1} από το Mg, καθώς βρίσκεται πιο δεξιά και πιο πάνω απ' αυτό στον περιοδικό πίνακα.

β) Είναι $E_{i2}(\text{Mg}) > E_{i1}(\text{Mg})$, καθώς πιο εύκολα φεύγει ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο Mg, απ' ό,τι από το θετικά φορτισμένο ιόν Mg^+ .

γ) Η ενέργεια τρίτου ιοντισμού του Mg αναφέρεται στο ιόν Mg^{2+} που έχει δομή:



Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Ne αναφέρεται στο άτομο Ne που έχει δομή:



Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K). Το $_{12}\text{Mg}^{2+}$ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο $_{10}\text{Ne}$.

Συμπέρασμα: Η E_{i3} του Mg είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του Ne.

B4. ΣΩΣΤΗ η γραφική παράσταση Γ.

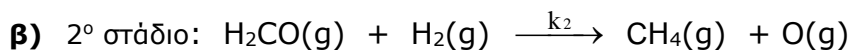
Η ταχύτητα έναρξης της αντίδρασης θα είναι μεγαλύτερη στους 27°C, επομένως η καμπύλη θα έχει πιο απότομη κλίση στη θερμοκρασία αυτή. Έτσι, απορρίπτεται η γραφική παράσταση Α.

Εφόσον χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ποσότητες αντιδρώντων και στα δύο πειράματα, θα παραχθεί τελικά η ίδια ποσότητα (mol) αερίου SO_2 . Ο όγκος, όμως, που αντιστοιχεί σ' αυτή την ποσότητα είναι, σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση ($V = \frac{nRT}{P}$), μεγαλύτερος στους 27°C.

ΘΕΜΑ Γ

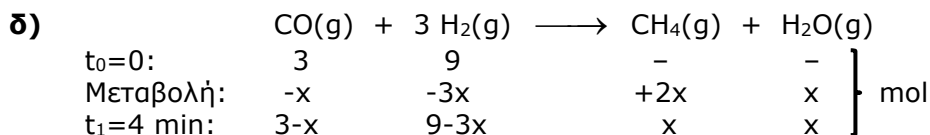
Γ1.α) Η κατάλυση χαρακτηρίζεται ως ετερογενής, καθώς τα αντιδρώντα (αέρια) βρίσκονται σε διαφορετική φάση από τον καταλύτη (στερεός).

Η συγκεκριμένη καταλυτική δράση ερμηνεύεται με τη θεωρία της προρόφησης.



(αν αθροιστεί με το 1^ο και το 3^ο στάδιο μας δίνει την εξίσωση για τη συνολική αντίδραση)

γ) Από τη σχέση των σταθερών ταχύτητας ($k_1 \ll k_2 < k_3$) συμπεραίνουμε ότι το 1^ο στάδιο είναι πολύ βραδύτερο από τα άλλα 2, επομένως αυτό θα καθορίζει τον νόμο ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης: $v = k_1[\text{CO}][\text{H}_2]$



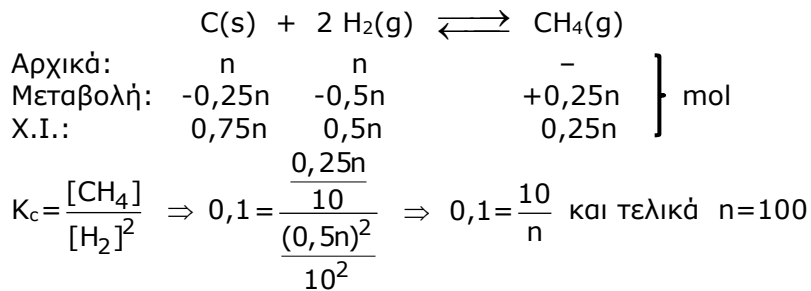
$$\left. \begin{array}{l} \text{Τη χρονική στιγμή } t_0: v_0 = k_1 \cdot \frac{3}{10} \cdot \frac{9}{10} \\ \text{Τη χρονική στιγμή } t_1: v_1 = k_1 \cdot \frac{3-x}{10} \cdot \frac{9-3x}{10} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{v_0}{v_1} = \frac{27}{(3-x)(9-3x)} \quad (1)$$

Όμως, δίνεται ότι $u_1=0,25u_0$ ή $u_0=4u_1$, οπότε η (1) γράφεται:

$$4 = \frac{27}{(3-x) \cdot 3 \cdot (3-x)} \Rightarrow (3-x)^2 = \frac{9}{4} \Rightarrow 3-x=1,5 \text{ και τελικά } x=1,5$$

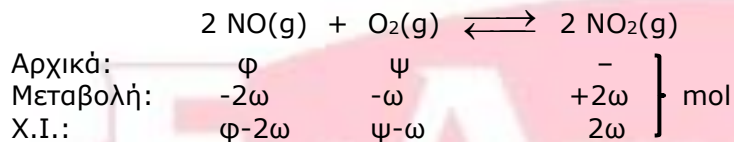
Τη χρονική στιγμή t_1 η $[CH_4]=0,15 \text{ M}$, επομένως η μέση ταχύτητα της αντίδρασης στο χρονικό διάστημα 0-4 min είναι: $u = \frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = \frac{0,15 \text{ M}}{4 \text{ min}} = 0,0375 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

ε) Εφόσον το αρχικό μίγμα είναι ισομοριακό ($n \text{ mol C}$ και $n \text{ mol H}_2$), ο άνθρακας βρίσκεται σε περίσσεια, οπότε αντιδρά το 50% της ποσότητας του H_2 , δηλαδή $0,5n \text{ mol H}_2$:



Δηλαδή, οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων ήταν από 100 mol.

Γ2. Έστω $\varphi \text{ mol NO}$ και $\psi \text{ mol O}_2$ οι αρχικές ποσότητες:



Εφόσον το αέριο μίγμα της ισορροπίας περιέχει τα συστατικά του με την ίδια % v/v σύσταση, οι ποσότητες των τριών συστατικών θα είναι ισομοριακές -στα αέρια μίγματα η αναλογία όγκων των συστατικών τους είναι και αναλογία mol.

Έτσι: $\varphi-2\omega=2\omega$ άρα $\varphi=4\omega$ και $\psi-\omega=2\omega$ άρα $\psi=3\omega$

Χρησιμοποιήθηκαν δηλαδή αρχικά $4\omega \text{ mol NO}$ και $3\omega \text{ mol O}_2$, οπότε το O_2 βρίσκεται σε περίσσεια. Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα παράγονταν $4\omega \text{ mol NO}_2$. Έτσι:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό NO}_2}{\text{θεωρητικό ποσό NO}_2} = \frac{2\omega}{4\omega} = 0,5 \text{ ή } 50\%$$

Γ3. Οι ποσότητες της γλυκόζης στα τρία μέρη (A, B, Γ από αριστερά προς τα δεξιά) είναι: $n_A=0,6 \cdot 0,5=0,3 \text{ mol}$, $n_B=1 \cdot 0,5=0,5 \text{ mol}$ και $n_\Gamma=0,4 \cdot 0,5=0,2 \text{ mol}$

Θα παρατηρηθεί το φαινόμενο της ώσμωσης, αφού τα διαλύματα έχουν διαφορετικές συγκεντρώσεις στην ίδια θερμοκρασία. Όμως στο φαινόμενο αυτό, από τους πόρους της μεμβράνης περνούν μόνο μόρια νερού, οπότε όταν αποκατασταθεί η ισορροπία οι ποσότητες γλυκόζης στα τρία μέρη θα είναι ίδιες με τις αρχικές. Θα έχουν όμως εξισωθεί οι συγκεντρώσεις.

Αν είναι $V_1 \text{ L}$, $V_2 \text{ L}$, $V_3 \text{ L}$, οι όγκοι των τριών μερών A, B και Γ στην ισορροπία, τότε οι

συγκεντρώσεις είναι αντίστοιχα: $c_A = \frac{0,3}{V_1} \text{ M}$, $c_B = \frac{0,5}{V_2} \text{ M}$, $c_\Gamma = \frac{0,2}{V_3} \text{ M}$

Θα είναι $\frac{0,3}{V_1} = \frac{0,5}{V_2}$ άρα $V_2 = \frac{5}{3} V_1$ και $\frac{0,3}{V_1} = \frac{0,2}{V_3}$ άρα $V_3 = \frac{2}{3} V_1$

Όμως $V_1 + V_2 + V_3 = 1,5$, άρα $V_1 + \frac{5}{3} V_1 + \frac{2}{3} V_1 = 1,5$ και τελικά $V_1 = 0,45$

Επομένως, μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας οι όγκοι των τριών μερών A, B, Γ θα είναι αντίστοιχα:

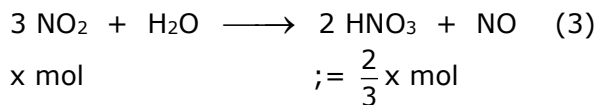
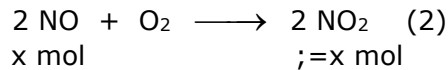
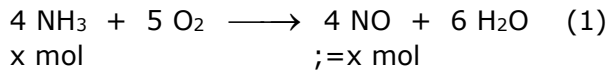
$0,45 \text{ L}$ ή 450 mL , $0,75 \text{ L}$ ή 750 mL και $0,3 \text{ L}$ ή 300 mL

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Στο διάλυμα HNO₃ 63% w/v: 100 mL διαλύματος περιέχουν 63 g HNO₃ (M_r=63)
Δηλαδή σε όγκο V=0,1 L περιέχεται 1 mol HNO₃, οπότε η $c = \frac{1 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10 \text{ M}$

Τα 100 L διαλύματος που παρασκευάσαμε περιέχουν συνολικά n=1000 mol HNO₃.

Έστω x mol η αρχική ποσότητα της αμμωνίας:



Πρέπει $\frac{2}{3}x = 1000$ άρα x=1500. Δηλαδή, για να παρασκευάσουμε το ζητούμενο διάλυμα, πρέπει να χρησιμοποιηθούν αρχικά 1500 mol NH₃, εφόσον όλες οι αντιδράσεις είναι ποσοτικές.

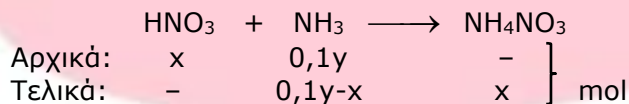
Όμως, το συνολικό φαινόμενο είχε απόδοση 80%, άρα αυτή η ποσότητα NH₃ αποτελεί το 80% αυτής που χρησιμοποιήθηκε: $\frac{80\%}{100\%} \cdot 1500 \text{ mol NH}_3 = 1200 \text{ mol NH}_3$

Αυτή η ποσότητα αέριας NH₃ σε συνθήκες STP καταλαμβάνει όγκο:
 $V = 1200 \cdot 22,4 = 26880 \text{ L}$ ή $26,88 \text{ m}^3$

Δ2. Αραίωση: $cV = c'V'$. . . προκύπτει $c' = 1 \text{ M}$

Έστω ότι αναμιχθηκαν x L διαλύματος HNO₃ 1 M με y L διαλύματος NH₃ 0,1 M.
Είναι n_{HNO₃}=x mol και n_{NH₃}=0,1y mol.

Για να προκύψει Ρ.Δ. πρέπει να περισσέψει NH₃:

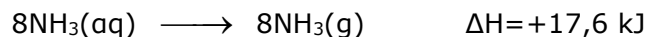


Έχουμε τελικά Ρ.Δ. NH₃-NH₄NO₃: $[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_B}{c_{\text{Oξ}}}$. . . προκύπτει $\frac{x}{y} = \frac{1}{20}$

Δ3. Αρχικά πρέπει να υπολογίσουμε την ενθαλπία της αντίδρασης (4).

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

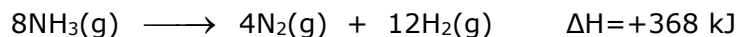
- Αντιστρέφουμε την (7) πολλαπλασιάζοντας x8:



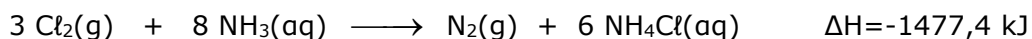
- Πολ/ζουμε την (8)x6: $6 \text{ NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow 6 \text{ NH}_4\text{Cl}(\text{aq}) \quad \Delta H = +27 \text{ kJ}$

- Πολ/ζουμε την (6)x6: $3 \text{ N}_2(\text{g}) + 12 \text{ H}_2(\text{g}) + 3 \text{ Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 6 \text{ NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \quad \Delta H = -1890 \text{ kJ}$

- Αντιστρέφουμε την (5) πολλαπλασιάζοντας x8:

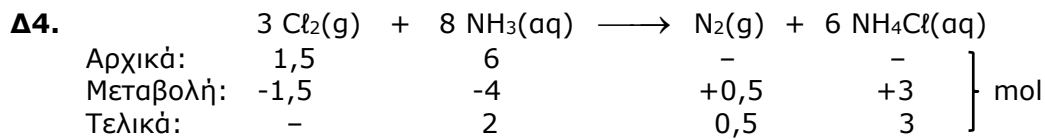


Προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:

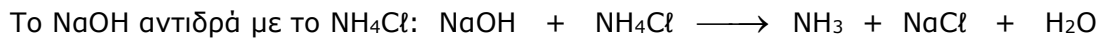


Η NH₃ βρίσκεται σε περίσσεια, καθώς τα 1,5 mol Cl₂ αντιδρούν με 4 mol NH₃, οπότε:

Όταν αντιδρούν 3 mol Cl₂ εκλύονται 1477,4 kJ
 Όταν αντιδρούν 1,5 mol Cl₂ εκλύονται ;=738,7 kJ



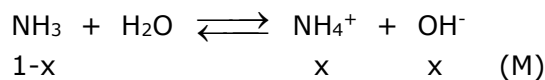
Το διάλυμα Χ περιέχει 2 mol NH₃ και 3 mol NH₄Cl, οπότε το 1/100 του διαλύματος Χ περιέχει 0,02 mol NH₃ και 0,03 mol NH₄Cl.



Στο τελικό σημείο η αντίδραση είναι πλήρης, δηλαδή αντιδρούν τα 0,03 mol NH₄Cl με 0,03 mol NaOH και παράγονται 0,03 mol NH₃ και 0,03 mol NaCl.

Έτσι, το τελικό διάλυμα περιέχει 0,03+0,02=0,05 mol NH₃ και 0,03 mol NaCl (που δεν επηρεάζει το pH).

Δηλαδή η συγκέντρωση της NH₃ είναι $c = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,05 \text{ L}} = 1 \text{ M}$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{x^2}{1} \Rightarrow x = 10^{-2,5}$$

Δηλαδή [OH⁻]=10^{-2,5} M, οπότε η [H₃O⁺]=10^{-11,5} M αφού K_w=10⁻¹⁴.

Στο διάλυμα αποκαθίσταται ισορροπία μεταξύ της όξινης και της βασικής μορφής του δείκτη: HΔ + H₂O ⇌ H₃O⁺ + Δ⁻ με K_{aHΔ}=10^{-10,5}

Είναι: $K_{aH\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_{aH\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-10,5}}{10^{-11,5}} = \frac{10}{1}$