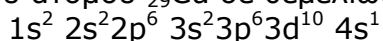


ΘΕΜΑ Α

- A1. γ.** (το H ανάγεται από A.O.=+1 στο HCl σε A.O.=0 στο H₂)
A2. δ. (το ICl₃ είναι στερεό)
A3. β. (στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει KF, οπότε το pH>7)
A4. α.
A5. γ.

ΘΕΜΑ Β

B1.α. ΛΑΘΟΣ Η δομή του ατόμου ²⁹Cu σε θεμελιώδη κατάσταση είναι:



Επομένως το ιόν Cu⁺ έχει δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, άρα δεν είναι παραμαγνητικό αφού δεν έχει μονήρη ηλεκτρόνια.

β. ΣΩΣΤΗ Με την προσθήκη νερού αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος, ενώ η ποσότητα του HNO₂ παραμένει σταθερή. Έτσι μειώνεται η συγκέντρωση ($c=n/V$) του διαλύματος. Η K_a παραμένει σταθερή, αφού η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται.

Επομένως, σύμφωνα με τον νόμο αραιώσεως του Ostwald ($K_a = \frac{a^2}{1-a}c$ ή $K_a = a^2c$, αν $a \leq 0,1$), ο βαθμός ιοντισμού του HNO₂ αυξάνεται.

B2. α. ³³As: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Το As ανήκει στην **4^η ΠΕΡΙΟΔΟ** (δομεί τα ηλεκτρόνια του σε 4 στιβάδες) και στην **ΟΜΑΔΑ 15** ή **VA** (έχει 5e στην εξωτερική του στιβάδα) του περιοδικού πίνακα.

β. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας του As είναι πέντε, δύο στην υποστιβάδα 4s και τρία στην υποστιβάδα 4p.

Στην υποστιβάδα 4s: $(4, 0, 0, +\frac{1}{2})$ και $(4, 0, 0, -\frac{1}{2})$

Στην υποστιβάδα 4p δίνεται το ηλεκτρόνιο $(4, 1, -1, -\frac{1}{2})$ που ανήκει στο τροχιακό 4p_y ($m_l=-1$), επομένως τα άλλα δύο θα ανήκουν στα τροχιακά 4p_x ($m_l=1$) και 4p_z ($m_l=0$) και θα έχουν το ίδιο spin με το πρώτο: $(4, 1, 1, -\frac{1}{2})$ και $(4, 1, 0, -\frac{1}{2})$

γ. Δύο στοιχεία: το ένα με Z=23 και δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
και το άλλο με Z=27 και δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Καθένα απ' αυτά έχει 3 μονήρη e στην υποστιβάδα 3d.

B3. - Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης, καθώς αυξάνει τη μέση κινητική ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων, με συνέπεια να αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

- Αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης. Επομένως η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, με συνέπεια η απόδοση της αντίδρασης να μειωθεί -θα παραχθούν λιγότερα mol προϊόντων από τις ίδιες ποσότητες αντιδρώντων.

B4. ΣΩΣΤΟ το β. (Η απόδοση θα είναι μεγαλύτερη από 50%)

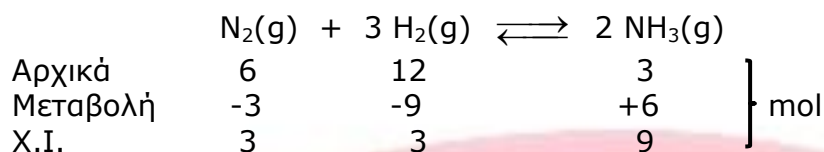
ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με τον βαθμό διάσπασης του SO_3 . Στο 1^ο δοχείο που η αντίδραση γίνεται σε δοχείο όγκου V , διασπάστηκε το 50% της αρχικής ποσότητας SO_3 .

Στη δεύτερη περίπτωση, αν η ίδια ποσότητα SO_3 αρχικά εισαχθεί σε δοχείο όγκου V , θα αντιδράσει όπως και στην πρώτη με απόδοση 50%. Αν στη συνέχεια μεταφερθεί σε δοχείο όγκου $2V$, τότε πρακτικά μειώνεται η πίεση, οπότε σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier* η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά όπου αυξάνονται τα συνολικά mol των αερίων, ώστε να αυξηθεί η πίεση. Έτσι, θα αντιδράσει και νέα ποσότητα SO_3 , με συνέπεια η απόδοση να αυξηθεί.

B5. $\alpha - 4$, $\beta - 5$, $\gamma - 1$, $\delta - 3$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Στην ισορροπία είναι $n_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] \cdot V = 9 \text{ mol}$, επομένως από την αντίδραση παράχθηκαν $9 - 3 = 6 \text{ mol NH}_3$. Οπότε:



Ο όγκος του δοχείου είναι $V = 3 \text{ L}$, επομένως στη Χ.Ι. οι συγκεντρώσεις των σωμάτων είναι: $[\text{N}_2] = [\text{H}_2] = \frac{3 \text{ mol}}{3 \text{ L}} = 1 \text{ M}$ και $[\text{NH}_3] = 3 \text{ M}$

Οπότε η $K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{3^2}{1 \cdot 1^3} = 9$

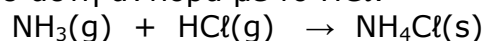
Αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη θα αντιδρούσαν πλήρως τα 12 mol H_2 και θα παράγονταν 8 mol NH_3 (θεωρητικό ποσό). Εδώ παράχθηκαν 6 mol NH_3 (πρακτικό ποσό). Άρα, η απόδοση της αντίδρασης είναι:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό NH}_3}{\text{θεωρητικό ποσό NH}_3} = \frac{6}{8} = 0,75 \text{ ή } 75 \%$$

Γ2. Μέση ταχύτητα αντίδρασης: $u = -\frac{\Delta[\text{N}_2]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{3 \text{ mol}}{3 \text{ L}}}{10 \text{ min}} = 0,1 \text{ M min}^{-1}$

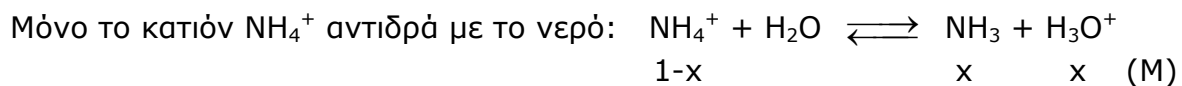
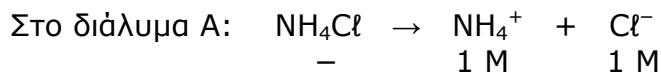
Μέση ταχύτητα σχηματισμού της NH_3 : $u_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = \frac{\frac{6 \text{ mol}}{3 \text{ L}}}{10 \text{ min}} = 0,2 \text{ M min}^{-1}$

Γ3.α. Η προσθήκη ποσότητας αερίου HCl θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ποσότητας της NH_3 , αφού αυτή αντιδρά με το HCl :



Έτσι, αφού ο όγκος του δοχείου είναι σταθερός, μειώνεται η συγκέντρωση της NH_3 στο μίγμα της ισορροπίας, με συνέπεια, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η ισορροπία να μετατοπιστεί προς τα δεξιά.

β. Σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση, τα 2 mol HCl αντιδρούν πλήρως με 2 mol NH_3 και παράγονται 2 mol NH_4Cl . Αυτή η ποσότητα NH_4Cl διαλύεται σε νερό, επομένως το διάλυμα Α έχει $c = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1 \text{ M}$

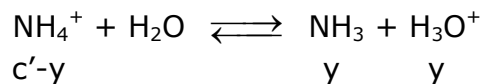


Στην ισορροπία
$$K_{\text{a NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\text{b NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} \approx \frac{x^2}{1} \Rightarrow x=10^{-4,5}=[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Άρα $\text{pH} = -\log 10^{-4,5} = 4,5$.

Υ.Υ1. Εφόσον αραιώνεται διάλυμα οξέος, η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μειώνεται οπότε το pH αυξάνεται. Θα υπολογίσουμε τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 1 L του διαλύματος A, ώστε το pH να γίνει 5.

Έστω c' η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος:



Είναι $\text{pH}=5$, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-5} \text{ M} = y$

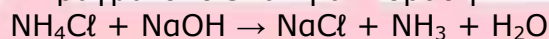
Στην ισορροπία
$$K_{\text{a NH}_4^+} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} \approx \frac{10^{-10}}{c'} \Rightarrow c' = 0,1 \text{ M}$$

Αραίωση: $n_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{αρχ})} = n_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{τελ})}$ ή $cV = c'V' \Rightarrow 1 \cdot 1 = 0,1 \cdot V' \Rightarrow V' = 10 \text{ L}$

Επομένως μπορούμε να προσθέσουμε μέχρι $10-1=9 \text{ L}$ νερού σε 1 L του διαλύματος A, χωρίς το pH να ξεπεράσει την τιμή 5.

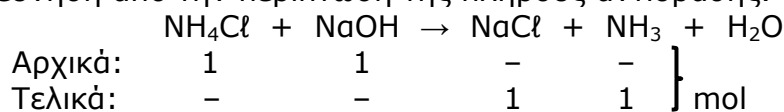
Υ2. Η ποσότητα NH_4Cl σε 1 L του διαλύματος A είναι 1 mol. Έστω ω mol η ζητούμενη ποσότητα NaOH .

Με την προσθήκη NaOH πραγματοποιείται η αντίδραση:

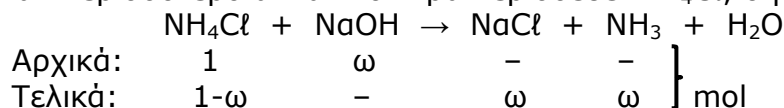


- Αν η αντίδραση είναι πλήρης το τελικό διάλυμα περιέχει NH_3 και NaCl .
- Αν περισσεύει NaOH το τελικό διάλυμα περιέχει NaOH , NH_3 και NaCl .
- Αν περισσεύει NH_4Cl το τελικό διάλυμα περιέχει NH_3 , NH_4Cl και NaCl .

Σε κάθε περίπτωση το διάλυμα μπορεί να έχει $\text{pH}=9$, οπότε θα ξεκινήσουμε τη διερεύνηση από την περίπτωση της πλήρους αντίδρασης. Έστω, δηλαδή, $\omega=1$:



Τελικό διάλυμα NH_3 1 M ($K_{\text{b}}=10^{-5}$) προκύπτει $\text{pH}=11,5 > 9$ απορρίπτεται. Τότε, όμως, απορρίπτεται και η περίπτωση να περισσεύει NaOH , αφού το διάλυμα θα ήταν περισσότερο αλκαλικό. Άρα περισσεύει NH_4Cl , δηλαδή $\omega < 1$:



Τελικό διάλυμα ($V=1 \text{ L}$): NH_3 $\omega \text{ M}$, NH_4Cl $(1-\omega) \text{ M}$, NaCl $\omega \text{ M}$
 Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό NH_3 $c_{\beta}=\omega \text{ M}$ / NH_4^+ $c_{\alpha}=(1-\omega) \text{ M}$ (το NaCl δεν επηρεάζει το pH, αφού τα ιόντα του δεν αντιδρούν με το νερό). Επίσης έχει $\text{pH}=9$, άρα $\text{pOH}=5$, δηλαδή η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]=10^{-5} \text{ M}$. Οπότε:

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{b}} \cdot \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha}} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{\omega}{1-\omega} \Rightarrow \omega = 0,5$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α. Στο (Y1) το $\text{pH}=13$, άρα $\text{pOH}=1$, δηλαδή η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]=0,1 \text{ M}$. Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Όμως η $[\text{OH}^-]=10^{-1} \text{ M}$, άρα και **$c=0,1 \text{ M}$** .

Δηλαδή σε 1000 mL διαλύματος περιέχονται 0,1 mol NaOH ($M_r=40$)
Σε 100 mL » » ;=0,01 mol ή $0,01 \cdot 40\text{g}=0,4\text{g}$ NaOH

Άρα η περιεκτικότητα του διαλύματος είναι **0,4% w/v**.

β. Στο (Y2): $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Είναι $\text{pH}=2$, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-2} \text{ M}=x$

Επίσης $a=\frac{x}{c} \Rightarrow 0,01=\frac{0,01}{c}$ και τελικά **$c=1 \text{ M}$** .

Αφού $a<0,1$, θα ισχύει $K_a=a^2 \cdot c \Rightarrow$ **$K_a=10^{-4}$**

Δ2. Έστω $V \text{ L}$ διαλύματος NaCl 0,1 M πρέπει να προστεθούν σε 0,5 L διαλύματος NaOH 0,1 M.

Στα αρχικά διαλύματα είναι $n_{\text{NaCl}}=0,1V \text{ mol}$ και $n_{\text{NaOH}}=0,05 \text{ mol}$.

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $(V+0,5) \text{ L}$, επομένως οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι: $c_{\text{NaCl}}=\frac{0,1V}{V+0,5} \text{ M}$ και $c_{\text{NaOH}}=\frac{0,05}{V+0,5} \text{ M}$

Το NaCl δεν επηρεάζει το pH, άρα: $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

Στο τελικό διάλυμα το $\text{pH}=12$, άρα $\text{pOH}=2$, δηλαδή η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]=10^{-2} \text{ M}$. Επομένως $\frac{0,05}{V+0,5}=0,01 \Rightarrow V=4,5$

Δηλαδή πρέπει να προστεθούν 4,5 L ή **4500mL** διαλύματος NaCl 0,1 M.

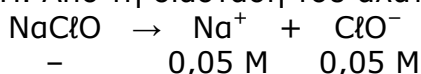
Δ3.α. Το χλώριο (Cl) είναι το στοιχείο που οξειδώνεται και ανάγεται στην αντίδραση αυτή. Συγκεκριμένα, ένα άτομο Cl οξειδώνεται από $\text{A.O.}=0$ στο Cl_2 σε $\text{A.O.}=+1$ στο NaClO και ένα άτομο Cl ανάγεται από $\text{A.O.}=0$ στο Cl_2 σε $\text{A.O.}=-1$ στο NaCl .

β. Σε 0,1 L του (Y1) περιέχονται $n=0,01 \text{ mol}$ NaOH. Η ποσότητα αυτή αντιδρά πλήρως με Cl_2 : $\text{Cl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$

Παράγονται 0,005 mol NaCl και 0,005 mol NaClO, οπότε στο τελικό διάλυμα όγκου 0,1 L οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι:

$$c_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaClO}} = \frac{0,005 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

Το NaCl δεν επηρεάζει το pH. Από τη διάσπαση του άλατος NaClO προκύπτει:

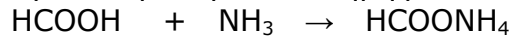


Μόνο το ανιόν ClO^- αντιδρά με το νερό: $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$

Στην ισορροπία $K_{\text{b ClO}^-} = \frac{K_w}{K_{\text{a HClO}}} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} \Rightarrow \frac{10^{-6}}{5} \approx \frac{\phi^2}{0,05} \Rightarrow \phi=10^{-4}=[\text{OH}^-]$

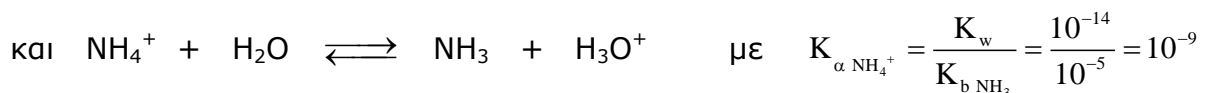
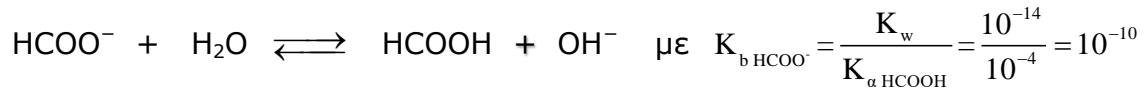
Άρα $\text{pOH}=-\log 10^{-4}=4$ και **$\text{pH}=10$** .

Δ4.α. Στο ισοδύναμο σημείο η εξουδετέρωση είναι πλήρης:



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας HCOONH_4 , από τη διάσταση του οποίου προκύπτουν τα ιόντα NH_4^+ και HCOO^- σε ίσες συγκεντρώσεις.

Και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το νερό, καθώς το κατιόν NH_4^+ αποτελεί το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 ενώ το ανιόν HCOO^- αποτελεί τη συζυγή βάση του ασθενούς οξέος HCOOH :



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ NH_4^+ και την ασθενή βάση HCOO^- σε ίσες συγκεντρώσεις, οπότε αφού η σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος NH_4^+ είναι μεγαλύτερη από τη σταθερά ιοντισμού της ασθενούς βάσης HCOO^- το διάλυμα θα είναι **όξινο** (θα έχει $\text{pH} < 7$ στους 25°C).

Επομένως ο δείκτης «φαινολοφθαλεΐνη» είναι ακατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή, καθώς η περιοχή αλλαγής χρώματος ($\text{pH}: 8,3-10,1$) δεν περιλαμβάνει την τιμή του pH στο ισοδύναμο σημείο.

β. Η καμπύλη ογκομέτρησης είναι φθίνουσα, καθώς προσθέτουμε πρότυπο διάλυμα οξέος σε διάλυμα βάσης (οξυμετρία), με συνέπεια το pH να μειώνεται. Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι < 7 .

Ο φοιτητής που χρησιμοποιεί «φαινολοφθαλεΐνη» ($\text{pH}: 8,3-10,1$), θα δει αλλαγή χρώματος όταν το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος θα έχει φτάσει στην περιοχή pH μεταξύ $10,1$ και $8,3$, δηλαδή πριν το ισοδύναμο σημείο. Έτσι, θα διακόψει την ογκομέτρηση νωρίτερα, οπότε θα μετρήσει μικρότερο όγκο πρότυπου διαλύματος, με συνέπεια να υπολογίσει και μικρότερη c από τη σωστή για το ογκομετρούμενο διάλυμα.