

## ΘΕΜΑ Α

- A1. δ.** (το H ανάγεται από A.O.=+1 στο H<sub>2</sub>S σε A.O.=0 στο H<sub>2</sub>)  
**A2. δ.**  
**A3. β.**  
**A4. γ.**  
**A5. α.**

## ΘΕΜΑ Β

**B1.α. ΛΑΘΟΣ** Ο ορισμός «οξειδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξειδωσης» είναι γενικότερος, επειδή περιλαμβάνει και την περίπτωση της φαινομενικής αποβολής ηλεκτρονίων.

**β. ΛΑΘΟΣ** Η θεωρία της προσρόφησης εξηγεί ικανοποιητικά την καταλυτική δράση των στερεών, και ειδικότερα των μετάλλων σε λεπτό διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή, σε αντιδράσεις μεταξύ υγρών ή, κυρίως, αερίων (ετερογενής κατάλυση). Στη συγκεκριμένη αντίδραση ο καταλύτης και τα αντιδρώντα είναι στην ίδια φάση –υδατικό διάλυμα.

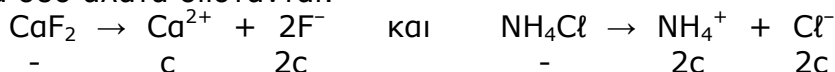
**γ. ΛΑΘΟΣ** Το HNO<sub>3</sub> είναι ισχυρό οξύ, επομένως ο βαθμός ιοντισμού του σε αραιά υδατικά διαλύματα είναι α=1 ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του διαλύματος.

**δ. ΛΑΘΟΣ** Το Li είναι μέταλλο και το H στις ενώσεις του με μέταλλα έχει αριθμό οξειδωσης -1.

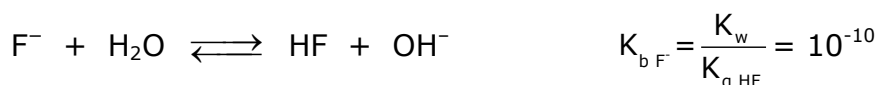
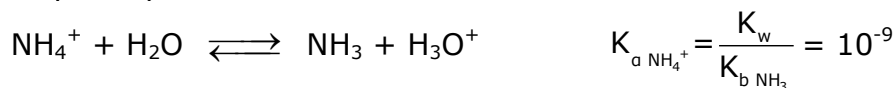
**B2.** Κατά την πραγματοποίηση μιας αντίδρασης, με την πάροδο του χρόνου μειώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων, οπότε μειώνεται και ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης. Η συγκεκριμένη αντίδραση καταλύεται από τα ιόντα Mn<sup>2+</sup>, δηλαδή το MnSO<sub>4</sub> που σχηματίζεται (αυτοκατάλυση). Έτσι, στην αρχή η συγκέντρωση των ιόντων MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, δηλαδή του αντιδρώντος KMnO<sub>4</sub>, μειώνεται με μικρή ταχύτητα, μόλις όμως σχηματιστεί η απαραίτητη ποσότητα Mn<sup>2+</sup>, το φαινόμενο επιταχύνεται σημαντικά και έχουμε απότομη μείωση της συγκέντρωσης των MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

**B3.** α - 4 , β - 5 , γ - 1 , δ - 3

**B4.** Τα δύο άλατα διίστανται:



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και την ασθενή βάση F<sup>-</sup> σε ίσες συγκεντρώσεις:



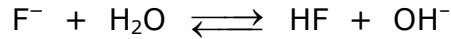
Είναι  $K_{\text{a NH}_4^+} > K_{\text{b F}^-}$ , επομένως το διάλυμα είναι όξινο.

**B5. ΣΩΣΤΟ το β.** (ογκομέτρηση διαλύματος HF με πρότυπο διάλυμα KOH)

Η καμπύλη είναι αύξουσα, επομένως πρόκειται για αλκαλιμετρία –ογκομέτρηση διαλύματος οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης. Έτσι απορρίπτονται τα (γ) και (δ).

Η ογκομέτρηση (α) απορρίπτεται, γιατί στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει το άλας  $\text{KNO}_3$ , επομένως θα έχει  $\text{pH}=7$ , αφού τα ιόντα  $\text{K}^+$  και  $\text{NO}_3^-$  δεν αντιδρούν με το νερό (προέρχονται από την ισχυρή βάση KOH και το ισχυρό οξύ  $\text{HNO}_3$  αντίστοιχα).

Στην ογκομέτρηση (β): Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει το άλας KF. Το κατιόν  $\text{K}^+$  δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση. Αντίθετα, το ανιόν  $\text{F}^-$  αντιδρά, ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HF:



Επομένως, το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο έχει  $\text{pH}>7$ .

**ΘΕΜΑ Γ**

**Γ1.α)** Η καμπύλη αντιστοιχεί στο αντιδρών Α.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Καταρχάς, η καμπύλη αντιστοιχεί σε αντιδρών του οποίου η συγκέντρωση μειώνεται με τον χρόνο. Αν είναι  $x$  ο συντελεστής του συγκεκριμένου αντιδρώντος, τότε θα ισχύει  $v = -\frac{1}{x} \frac{\Delta c}{\Delta t}$ .

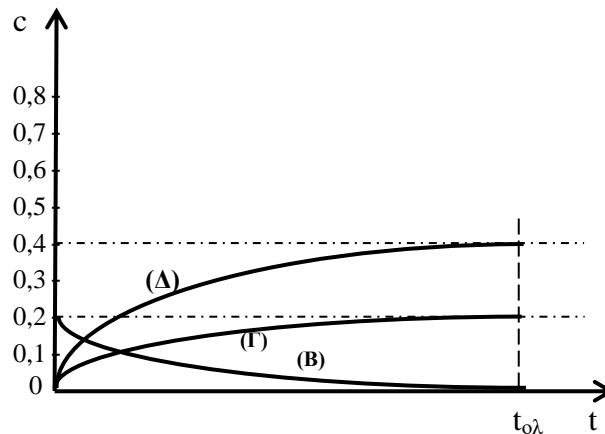
$$\text{Αντικαθιστώντας προκύπτει: } 0,001 = -\frac{1}{x} \cdot \frac{-0,6}{200} \Rightarrow x=3$$

Επομένως η καμπύλη αντιστοιχεί στο αντιδρών Α, του οποίου ο στοιχειομετρικός συντελεστής είναι 3.

**β)** Μια μονόδρομη (ποσοτική) αντίδραση τελειώνει, όταν ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα εξαντληθεί. Εφόσον το Α περισσεύει στο τέλος της αντίδρασης, πρέπει το Β να αντιδρά πλήρως. Έτσι, προκύπτει ο πίνακας:

	$3 \text{ A(g)}$	$+ \text{ B(g)}$	$\rightarrow$	$\Gamma(\text{g})$	$+ 2 \Delta(\text{g})$
Αρχικά (M)	0,7	0,2		-	-
Μεταβολή (M)	-0,6	-0,2		+0,2	+0,4
Τελικά (M)	0,1	-		0,2	0,4

Επομένως, οι καμπύλες αντίδρασης για τα Β, Γ και Δ είναι:





## ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.α)** Εφόσον στη Χ.Ι. περιέχονται 2 mol  $\text{COCl}_2$ , συμπεραίνουμε ότι αντέδρασαν 2 mol CO. Οπότε:

	$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$		
Αρχικά (mol)	5	6	-
Μεταβολή (mol)	-2	-2	+2
Ισορροπία (mol)	3	4	2

Αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη θα παράγονταν 5 mol  $\text{COCl}_2$ , ενώ εδώ παράχθηκαν 2 mol  $\text{COCl}_2$ . Έτσι, η απόδοση είναι:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό COCl}_2}{\text{θεωρητικό ποσό COCl}_2} = \frac{2}{5} = 0,4 \text{ ή } \mathbf{40\%}$$

$$\text{Στη Χ.Ι. είναι } K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{3}{3} \cdot \frac{4}{3}} = \mathbf{0,5} \text{ σε θερμοκρασία } \theta.$$

**β)** Έστω ότι πρέπει να προστεθούν x mol CO. Με την προσθήκη ποσότητας CO η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και παράγονται ακόμα 2 mol  $\text{COCl}_2$ . Οπότε:

	$\text{CO(g)} + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{COCl}_2(\text{g})$		
Αρχικά (mol)	x+3	4	2
Μεταβολή (mol)	-2	-2	+2
Νέα Ισορροπία (mol)	x+1	2	4

Στη νέα θέση ισορροπίας είναι και πάλι  $K_c=0,5$ , αφού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

$$\text{Αντικαθιστώντας στη σχέση } K_c = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} \text{ προκύπτει } 0,5 = \frac{\frac{4}{3}}{\frac{x+1}{3} \cdot \frac{2}{3}} \text{ και τελικά}$$

**x=11.** Δηλαδή πρέπει να προστεθούν **11 mol CO**.

Από την αρχική κατάσταση μέχρι τη «Νέα ισορροπία» παράχθηκαν συνολικά 4 mol  $\text{COCl}_2$ .

Για τον υπολογισμό της θεωρητικής ποσότητας  $\text{COCl}_2$ , πρέπει να βρούμε τις συνολικές ποσότητες αντιδρώντων που χρησιμοποιήθηκαν μέχρι την τελική ισορροπία. Χρησιμοποιήθηκαν συνολικά  $5+11=16$  mol CO και 6 mol  $\text{Cl}_2$ , οπότε, αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη, θα παράγονταν 6 mol  $\text{COCl}_2$ .

$$\text{Επομένως, η νέα απόδοση είναι } \alpha' = \frac{\text{πρακτικό ποσό COCl}_2}{\text{θεωρητικό ποσό COCl}_2} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3} \text{ ή } \approx \mathbf{67\%}$$

**Δ2.α)** Το χλώριο (Cl) είναι το στοιχείο που οξειδώνεται και ανάγεται στην αντίδραση αυτή. Συγκεκριμένα, ένα άτομο Cl οξειδώνεται από A.O.=0 στο Cl<sub>2</sub> σε A.O.=+1 στο NaClO και ένα άτομο Cl ανάγεται από A.O.=0 στο Cl<sub>2</sub> σε A.O.=-1 στο NaCl.

**β)** Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος Y1: NaOH → Na<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>  
- c c

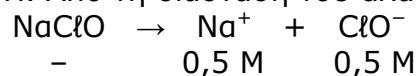
Είναι pH=14 ⇒ pOH=0 ⇒ [OH<sup>-</sup>]=1 M, οπότε και η c = 1 M.

Στα 12 L του Y1 περιέχονται n=c·V= 12 mol NaOH. Η ποσότητα αυτή αντιδρά πλήρως με τα 6 mol Cl<sub>2</sub>: Cl<sub>2</sub> + 2NaOH → NaCl + NaClO + H<sub>2</sub>O

Παράγονται 6 mol NaCl και 6 mol NaClO, οπότε στο τελικό διάλυμα όγκου 12 L οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι:

$$c_{\text{NaCl}} = c_{\text{NaClO}} = \frac{6 \text{ mol}}{12 \text{ L}} = 0,5 \text{ M}$$

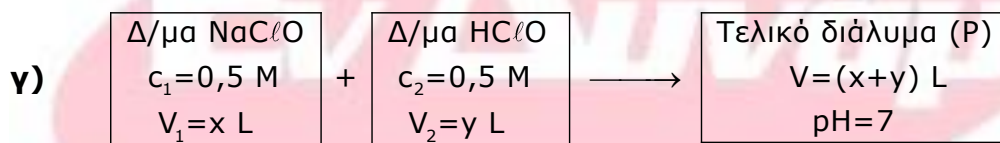
Το NaCl δεν επηρεάζει το pH. Από τη διάσπαση του άλατος NaClO προκύπτει:



Μόνο το ανιόν ClO<sup>-</sup> αντιδρά με το νερό: ClO<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O ⇌ HClO + OH<sup>-</sup>  
0,5-φ φ φ (M)

Στην ισορροπία  $K_{\text{b ClO}^-} = \frac{K_w}{K_{\text{a HClO}}} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} \Rightarrow \frac{10^{-6}}{5} \approx \frac{\varphi^2}{0,5} \Rightarrow \varphi = 10^{-3,5} = [\text{OH}^-]$

Άρα pOH = -log 10<sup>-3,5</sup> = 3,5 και **pH = 10,5**.



Οι ποσότητες των δύο ουσιών στα αρχικά τους διαλύματα είναι:

$$n_{\text{NaClO}} = c_1 V_1 = 0,5x \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{\text{HClO}} = c_2 V_2 = 0,5y \text{ mol}$$

Οι ίδιες ποσότητες περιέχονται και στο τελικό διάλυμα (P) όγκου V=(x+y)L. Έτσι, στο διάλυμα αυτό οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι:

$$\text{NaClO} \quad c_1' = \frac{0,5x \text{ mol}}{(x+y) \text{ L}} = \frac{0,5x}{x+y} \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{HClO} \quad c_2' = \frac{0,5y \text{ mol}}{(x+y) \text{ L}} = \frac{0,5y}{x+y} \text{ M}$$

Από τη διάσπαση του NaClO προκύπτει: NaClO → Na<sup>+</sup> + ClO<sup>-</sup>  
- c<sub>1</sub>' c<sub>1</sub>'

Δηλαδή το ρυθμιστικό διάλυμα P περιέχει:

- το ασθενές οξύ **HClO** σε συγκέντρωση **c<sub>οξ</sub> = c<sub>2</sub>'** και

- τη συζυγή του βάση **ClO<sup>-</sup>** σε συγκέντρωση **c<sub>β</sub> = c<sub>1</sub>'**

$$\text{Είναι: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{β}}} \Rightarrow 10^{-7} = 5 \cdot 10^{-8} \frac{0,5y}{0,5x} \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{1}{2}$$

Δηλαδή τα διαλύματα πρέπει να αναμιχθούν με αναλογία όγκων 1:2.

**Δ3.α.** Στο ισοδύναμο σημείο η εξουδετέρωση είναι πλήρης:



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας HCOONa, από τη διάσταση του οποίου προκύπτουν τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{HCOO}^-$  σε ίσες συγκεντρώσεις.

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

Δηλαδή, το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο είναι αλκαλικό:  $\text{pH} > 7$  στους  $25^\circ\text{C}$

Επομένως ο δείκτης «ερυθρό του μεθυλίου» είναι ακατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή, καθώς η περιοχή αλλαγής χρώματος ( $\text{pH}$ : 4,5-6,5) δεν περιλαμβάνει την τιμή του  $\text{pH}$  στο ισοδύναμο σημείο.

**β.** Η καμπύλη ογκομέτρησης είναι αύξουσα, καθώς προσθέτουμε πρότυπο διάλυμα βάσης σε διάλυμα οξέος (αλκαλιμετρία), με συνέπεια το  $\text{pH}$  να αυξάνεται. Το  $\text{pH}$  στο ισοδύναμο σημείο είναι  $> 7$ .

Ο φοιτητής που χρησιμοποιεί «ερυθρό του μεθυλίου» ( $\text{pH}$ : 4,5-6,5), θα δει αλλαγή χρώματος όταν το  $\text{pH}$  του ογκομετρούμενου διαλύματος θα έχει φτάσει στην περιοχή  $\text{pH}$  μεταξύ 4,5 και 6,5, 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.

