

ΘΕΜΑ Α

A1. δ.

A2. α.

A3. γ.

A4. β.

A5. Λ - Λ - Σ - Σ - Σ

ΘΕΜΑ Β

B1.α. ΛΑΘΟΣ Οι δομές των δύο σωματιδίων είναι ${}_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ και ${}_{22}\text{Ti}^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$.

β. Παρατηρούμε ότι $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \ll E_{i4}$. Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 4^{ου} ηλεκτρονίου σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για το 1^ο, το 2^ο και το 3^ο ηλεκτρόνιο. Επομένως, τα 3 πρώτα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από την εξωτερική στιβάδα του ατόμου και το 4^ο από την αμέσως προηγούμενη και ενώ το σωματίδιο (ión Σ^{3+}) έχει αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου.

Δηλαδή το άτομο Σ έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα, η οποία είναι η Μ, αφού το στοιχείο ανήκει στην 3^η περίοδο. Οπότε, η δομή του Σ σε θεμελιώδη κατάσταση είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ και ο ατομικός του αριθμός $Z=13$.

γ. ${}^1_1\text{H} : 1s^1$ 1^η περίοδος - ομάδα 1 (IA)
 ${}^3_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$ 2^η περίοδος - ομάδα 1 (IA)
 ${}^6_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$ 2^η περίοδος - ομάδα 14 (IVA)

γ₁. Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται σε μια περίοδο από αριστερά προς τα δεξιά και σε μια ομάδα από κάτω προς τα πάνω. Επομένως, τη μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα παρουσιάζει το Li που βρίσκεται πιο αριστερά από τον άνθρακα στη 2^η περίοδο και πιο κάτω από το υδρογόνο στην ομάδα 1.

γ₂. Το Li είναι μέταλλο και το H στις ενώσεις του με μέταλλα έχει αριθμό οξείδωσης -1.

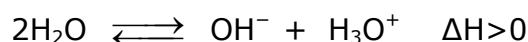
γ₃. Το ίον ${}^3_3\text{Li}^{2+}$ έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο (είναι υδρογονοειδές), οπότε δεν υπάρχουν διηλεκτρονιακές απώσεις. Η ενέργεια των τροχιακών καθορίζεται μόνο από την έλξη πυρήνα-ηλεκτρονίου, δηλαδή μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n. Επομένως, τα τροχιακά 2s και 2p στο ίον ${}^3_3\text{Li}^{2+}$ έχουν την ίδια ενέργεια.

B2.α) Το H_3BO_3 είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ και το ίον H_2BO_3^- η συζυγής του βάση. Σύμφωνα με την αντίδραση που δίνεται, κατά τη διάλυση 0,05 mol βόρακα σε νερό προκύπτουν 0,1 mol H_3BO_3 και 0,1 mol H_2BO_3^- .

Επομένως, το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{H}_2\text{BO}_3^-$ με $c_{\text{οξ}} = c_{\beta}$,

οπότε το $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\text{οξ}}} = \text{pK}_a = 9,14$.

β) Σε θερμοκρασία 25°C, στο καθαρό νερό η $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$, δηλαδή $\text{pH}=7$. Η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού είναι ενδόθερμη:

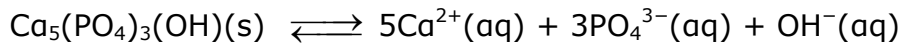


Έτσι, η αύξηση της θερμοκρασίας, που σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier* ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, θα έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, δηλαδή την αύξηση της συγκεντρώσεως $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Επομένως, σε θερμοκρασία 60°C το καθαρό νερό θα έχει $[H_3O^+] > 10^{-7} M$, οπότε στη θερμοκρασία αυτή για το pH του καθαρού νερού θα ισχύει: $pH < 7$. Κατά συνέπεια, ένα διάλυμα με $pH=7$ στους 60°C θα είναι αλκαλικό.

B3. ΣΩΣΤΟ το (δ)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Μείωση του pH σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης $[H_3O^+]$ και συνεπώς μείωση της συγκέντρωσης $[OH^-]$. Αν, λοιπόν, με την κατανάλωση όξινων φρούτων μειωθεί το pH του σάλιου, μειώνεται η συγκέντρωση $[OH^-]$ στο 2^ο μέλος της ισορροπίας:



οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθεί η συγκέντρωση $[OH^-]$. Αυτό θα έχει ως συνέπεια την καταστροφή του σμάλτου που διαλύεται στο σάλιο.

B4.a. Η καμπύλη (1) αναφέρεται στην ουσία A και η (2) στην ουσία B.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Καταρχάς, και οι δύο καμπύλες είναι φθίνουσες, οπότε αναφέρονται στα δύο αντιδρώντα των οποίων οι c μειώνονται με τον χρόνο.

Παρατηρούμε ότι στο χρονικό διάστημα 0-20 s είναι $\left| \frac{\Delta c_1}{\Delta c_2} \right| = \frac{1}{0,5} = 2$

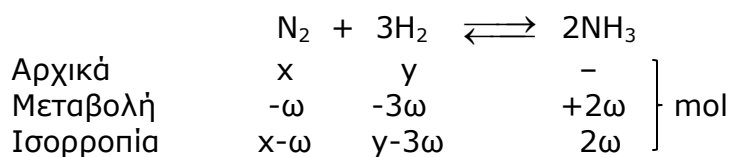
Οι μεταβολές των συγκεντρώσεων στο ίδιο χρονικό διάστημα είναι ανάλογες με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των ουσιών στη χημική εξίσωση, επομένως η καμπύλη (1) αναφέρεται στην ουσία A, που έχει συντελεστή 2, ενώ η καμπύλη (2) αναφέρεται στην ουσία B, που έχει συντελεστή 1.

β. Το ζητούμενο διάγραμμα είναι το είναι το (i).

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Τη χρονική στιγμή $t=20$ s έχουν αντιδράσει 1 M από την ουσία A και 0,5 M από την ουσία B. Επομένως πρέπει να έχουν παραχθεί 0,5 M του προϊόντος A_2B . Αυτή την τιμή συγκέντρωσης για το προϊόν, τη χρονική στιγμή $t=20$ s, δείχνει μόνο το διάγραμμα (i).

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Έστω x mol N_2 και y mol H_2 οι αρχικές ποσότητες των δύο αντιδρώντων:



Στην ισορροπία είναι $[H_2]=[NH_3]=1 M$ και $K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 2$, οπότε προκύπτει ότι

η συγκέντρωση $[N_2]=0,5 M$. Ο όγκος του δοχείου είναι $V=10 L$, επομένως οι ποσότητες των τριών αερίων στην ισορροπία είναι:

$$n_{N_2} = [N_2] \cdot V = 5 \text{ mol} \text{ άρα } x - \omega = 5 \quad / \quad n_{H_2} = [H_2] \cdot V = 10 \text{ mol} \text{ άρα } y - 3\omega = 10$$

$$\text{και } n_{NH_3} = [NH_3] \cdot V = 10 \text{ mol} \text{ άρα } 2\omega = 10$$

Από τις 3 αλγεβρικές σχέσεις προκύπτει: **$\omega=5$, $x=10$ και $y=25$**

α) Χρησιμοποιήθηκαν αρχικά 10 mol N_2 και 25 mol H_2 .

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική θα παράγονταν $\frac{50}{3}$ mol NH_3 , επομένως η απόδοση της αντίδρασης είναι: $a = \frac{\text{πρακτικό ποσό } \text{NH}_3}{\text{θεωρητικό ποσό } \text{NH}_3} = \frac{10}{50/3} = 0,6$ ή 60%

β) Το ποσό θερμότητας είναι ανάλογο με την ποσότητα της NH_3 που παράχθηκε. Σύμφωνα με τη θερμοχημική εξίσωση που δίνεται:
 όταν σχηματίζονται 2 mol NH_3 εκλύονται 90 kJ
 όταν σχηματίζονται 10 mol NH_3 εκλύονται ;=**450 kJ**

γ) Στη βιομηχανία, η αντίδραση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία για να αυξηθεί η ταχύτητα της αντίδρασης -αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει τη μέση κινητική ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων, με συνέπεια να αυξάνεται ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων, δηλαδή η ταχύτητα της αντίδρασης.

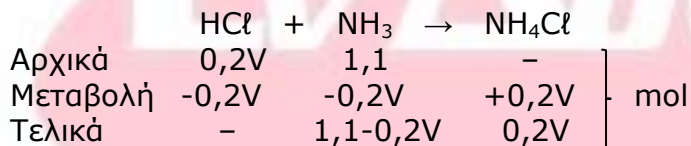
δ) Ακριβώς μετά την προσθήκη, οι ποσότητες των τριών αερίων είναι:
 $5+10=15$ mol N_2 , $10+10=20$ mol H_2 και $10+20=30$ mol NH_3

Υπολογίζουμε την τιμή του πηλίκου $Q_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = \frac{3^2}{1,5 \cdot 2^3} = \frac{3}{4}$

Είναι $Q_c < K_c = 2$, επομένως θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθεί η τιμή του πηλίκου και να γίνει τελικά ίση με την K_c στη νέα κατάσταση ισορροπίας.

ε) Το διάλυμα X περιέχει 1,1 mol NH_3 .

Αν είναι V L ο ζητούμενος όγκος του διαλύματος HCl 0,2 M, τότε $n_{\text{HCl}} = 0,2V$ mol
 Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να περισσέψει NH_3 :



Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό:

$$\text{NH}_3 \quad c_\beta = \frac{1,1-0,2V}{V_T} \text{ M} \quad (K_b = 10^{-5}) \quad \text{και} \quad \text{NH}_4^+ \quad c_{\alpha\xi} = \frac{0,2V}{V_T} \text{ M}$$

(όπου V_T ο όγκος του τελικού διαλύματος)

Ισχύει ότι $[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}}$

Το τελικό διάλυμα (P.Δ.) έχει $\text{pH} = 10$, δηλαδή $[\text{OH}^-] = 10^{-4}$ M.

Με αντικατάσταση προκύπτει: $10^{-4} = 10^{-5} \frac{1,1-0,2V}{0,2V} \Rightarrow 2V = 1,1 - 0,2V \Rightarrow$

$\Rightarrow 2,2V = 1,1$ και τελικά $V = 0,5$

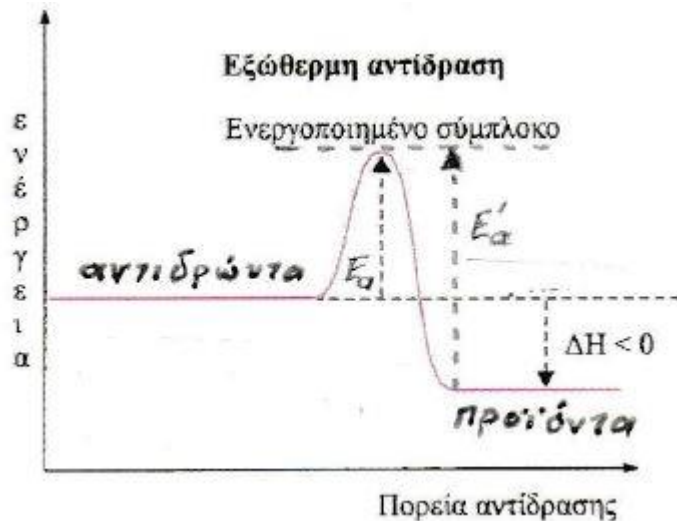
Δηλαδή απαιτούνται 0,5 L ή 500 mL διαλύματος HCl 0,2 M.

Γ2.α) Για μια εξώθερμη αντίδραση, όπως η (1), το διάγραμμα « ενθαλπία-πορεία αντίδρασης έχει τη μορφή που φαίνεται στο διπλανό σχήμα.

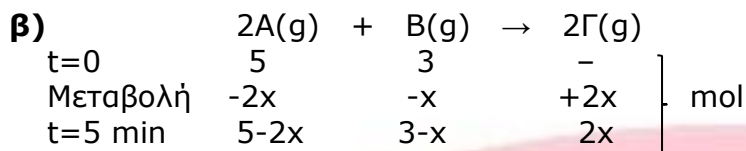
Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει η σχέση:

$$E_a' = E_a + |\Delta H|$$

Για την αντίδραση (1) δίνονται: $E_a=60 \text{ kJ}$ και $\Delta H= -100 \text{ kJ}$



Επομένως, η $E_a' = 60 + 100 = 160 \text{ kJ}$



Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης δίνεται από τη σχέση: $u = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t}$

Για το χρονικό διάστημα από 0-5 min: $0,04 = \frac{x}{5} \Rightarrow x=2$

Εφόσον η αντίδραση είναι απλή, ο νόμος ταχύτητας είναι $u=k[A]^2[B]$

Τη χρονική στιγμή $t=0$: $[A]=0,5 \text{ M}$ και $[B]=0,3 \text{ M} \rightarrow u_0 = k \cdot (0,5)^2 \cdot 0,3$ (1)

Τη χρονική στιγμή $t=5 \text{ min}$: $[A]=0,1 \text{ M}$ και $[B]=0,1 \text{ M} \rightarrow u_5 = k \cdot (0,1)^2 \cdot 0,1$ (1)

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1) και (2) προκύπτει: $\frac{u_0}{u_5} = 75$ ή $u_5 = \frac{u_0}{75}$

Δηλαδή, η ταχύτητα της αντίδρασης τη χρονική στιγμή $t=5 \text{ min}$ είναι 75 φορές μικρότερη από την αρχική ταχύτητα.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος Y1: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Είναι $\text{pH}=0$, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+]=c=1 \text{ M}$.

Δηλαδή, σε 1 L ή 1000 mL διαλύματος περιέχεται 1 mol ή 63 g HNO_3 ($M_r=63$)

Τα 1000 mL του διαλύματος έχουν μάζα $m=\rho \cdot V=1260 \text{ g}$

Οπότε: σε 1260 g διαλύματος περιέχονται 63 g HNO_3
σε 100 g » » » ;=5 g HNO_3

Συμπέρασμα: Το διάλυμα Y1 έχει περιεκτικότητα 5% w/w.

Δ2. Το διάλυμα Y3 περιέχει NH₃ 0,1 M και μία ισχυρή βάση. Έστω c M η συγκέντρωση των ιόντων OH⁻ που παρέχει η ισχυρή βάση. Τότε ο ιοντισμός της NH₃ στο Y3 περιγράφεται ποσοτικά ως εξής:

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
Αρχικά (M)	0,1	-	c
Μεταβολή (M)	-x	+x	+x
Ισορροπία (M)	0,1-x	x	c+x

Όμως, το τελικό διάλυμα έχει pH=14 \Rightarrow pOH=0, δηλαδή $[\text{OH}^-]=c+x=1$ M.

Στην ισορροπία: $K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x \cdot 1}{0,1-x} \approx \frac{x}{0,1}$ και τελικά $x=10^{-6}$.

Επομένως, ο βαθμός ιοντισμού της NH₃ στο τελικό διάλυμα είναι $\alpha = \frac{x}{0,1} = 10^{-5}$.

Δ3. Έστω ότι πρέπει να αναμιχθούν **x L** του Y1 (HNO₃ 1 M) με **y L** του Y2 (NH₃ 0,1 M). Προκύπτει διάλυμα όγκου (x+y) L.

Οι ποσότητες των δύο ουσιών είναι: $n_{\text{HNO}_3} = x$ mol και $n_{\text{NH}_3} = 0,1y$ mol

Πραγματοποιείται αντίδραση εξουδετέρωσης: $\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$

Αν η εξουδετέρωση είναι πλήρης, το τελικό διάλυμα θα περιέχει μόνο NH₄NO₃, δηλαδή το οξύ NH₄⁺, οπότε θα έχει pH<7.

Αν περισσεύει HNO₃, το τελικό διάλυμα θα περιέχει HNO₃+NH₄NO₃, οπότε και πάλι θα έχει pH<7.

Επομένως, πρέπει να περισσεύει NH₃:

	$\text{HNO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$		
Αρχικά	x	0,1y	-
Μεταβολή	-x	-x	+x
Τελικά	-	0,1y-x	x
			} mol

Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό: $\text{NH}_3 \quad c_\beta = \frac{0,1y-x}{x+y} \text{ M} \quad (K_b=10^{-5})$

$$\text{NH}_4^+ \quad c_{\alpha\xi} = \frac{x}{x+y} \text{ M}$$

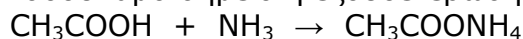
Ισχύει ότι $[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}}$

Το διάλυμα είναι ουδέτερο, δηλαδή $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$.

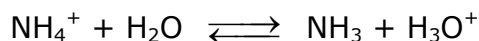
Με αντικατάσταση προκύπτει: $10^{-7} = 10^{-5} \frac{0,1y-x}{x} \Rightarrow x = 10y - 100x \Rightarrow$

$$\Rightarrow 101x = 10y \text{ και τελικά } \frac{x}{y} = \frac{10}{101}$$

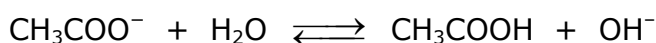
Δ4. Στο ισοδύναμο σημείο η εξουδετέρωση είναι πλήρης:



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας CH₃COONH₄, από τη διάσταση του οποίου προκύπτουν τα ιόντα NH₄⁺ (οξύ) και CH₃COO⁻ (βάση) σε ίσες συγκεντρώσεις:



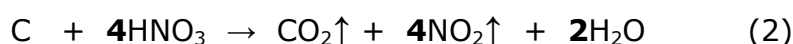
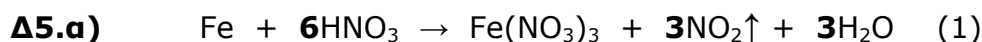
$$K_{a \text{ NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{b \text{ NH}_3}} = 10^{-9}$$



$$K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{a \text{ CH}_3\text{COOH}}} = 10^{-9}$$

Είναι $K_{a \text{ NH}_4^+} = K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-}$, επομένως το διάλυμα είναι ουδέτερο $\text{-pH}=7$ στους 25°C .

Άρα ο δείκτης (γ) «κυανούν της βρωμοθυμόλης» είναι καταλληλότερος για την ογκομέτρηση αυτή, καθώς η περιοχή αλλαγής χρώματος ($\text{pH}: 6-7,6$) περιλαμβάνει την τιμή του pH στο ισοδύναμο σημείο.



β) Έστω ότι στα $57,2 \text{ g}$ χυτοσιδήρου περιέχονται $x \text{ mol Fe}$ ($A_r=56$) και $y \text{ mol C}$ ($A_r=12$). Τότε θα ισχύει: **$56x + 12y = 57,2$ (I)**

Σύμφωνα με την (1): τα $x \text{ mol Fe}$ αντιδρούν με $6x \text{ mol HNO}_3$
και παράγονται $3x \text{ mol}$ αερίου NO_2

Σύμφωνα με τη (2): τα $y \text{ mol C}$ αντιδρούν με $4y \text{ mol HNO}_3$
και παράγονται $y \text{ mol}$ αερίου CO_2 και $4y \text{ mol}$ αερίου NO_2

Το αρχικό διάλυμα περιείχε $n=cV = 10 \text{ mol HNO}_3$.

Μετά την αντίδραση είναι $[\text{H}_3\text{O}^+]=0,36 \text{ M}$, άρα και $c'=0,36 \text{ M}$. Δηλαδή, στο διάλυμα περιέχονται πλέον $n'=c'V = 3,6 \text{ mol HNO}_3$.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι αντέδρασαν $10-3,6=6,4 \text{ mol HNO}_3$, επομένως θα ισχύει:

$$\mathbf{6x + 4y = 6,4 \text{ (II)}}$$

Από την επίλυση του συστήματος των (I) και (II) προκύπτει: **$x=1$** και **$y=0,1$**
Οπότε:

- Σύσταση χυτοσιδήρου: 1 mol ή 56 g Fe και $0,1 \text{ mol}$ ή $0,1 \cdot 12 = 1,2 \text{ g C}$

- Παράγονται συνολικά $3x+y+4y=3,5 \text{ mol}$ αερίων NO_2 και CO_2 , τα οποία σε συνθήκες STP καταλαμβάνουν όγκο $3,5 \cdot 22,4 = 78,4 \text{ L}$