

**ΘΕΜΑ Α**

**A1. δ.      A2. α.      A3. β.      A4. δ.      A5. γ.**

**ΘΕΜΑ Β**

**B1.α)** ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ:  $[H_3O^+] = 25,3 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Είναι  $10^{-3} < 2,53 \cdot 10^{-3} < 10^{-2}$  άρα  $-\log 10^{-3} > -\log(2,53 \cdot 10^{-3}) > -\log 10^{-2}$  δηλαδή η τιμή pH του διαλύματος βρίσκεται μεταξύ των τιμών: **2 < pH < 3**.

Μόνο η τιμή (i) pH=2,60 ικανοποιεί αυτή τη συνθήκη.

**β)** ΣΩΣΤΟ το (iii)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Σε θερμοκρασία 25°C, η  $K_w = 10^{-14}$ , δηλαδή  $pK_w = 14$ .

Με αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία  $2 H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$  μετατοπίζεται προς τα δεξιά, επειδή ο ιοντισμός του νερού είναι ενδόθερμο φαινόμενο.

Έτσι, η σταθερά  $K_w = [H_3O^+][OH^-]$  αυξάνεται. Δηλαδή, σε  $\theta > 25^\circ\text{C}$  είναι  $K_w > 10^{-14}$  και, επομένως,  $pK_w < 14$ . Αφού, λοιπόν, σε θερμοκρασία  $\theta$  η  $pK_w = 13$ , η  $\theta$  είναι μεγαλύτερη από 25°C.

**B2.**  $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$  (1)

**α)** ΣΩΣΤΟ το (ii)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Είναι  $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$  και  $K_c = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \cdot \frac{1}{[H_2O]} \Rightarrow K_c \cdot [H_2O] = K_a$

**β) i.** Με την προσθήκη νερού, αυξάνεται ο όγκος  $V$  του διαλύματος, ενώ η ποσότητα  $n$  (mol) της διαλυμένης ουσίας παραμένει σταθερή. Έτσι, η συγκέντρωση  $c = n/V$  του διαλύματος μειώνεται.

Η  $K_a$  εξαρτάται μόνο από τη  $\theta$ , οπότε παραμένει σταθερή, αφού η  $\theta$  δεν μεταβλήθηκε.

Επομένως, σύμφωνα με τον νόμο αραιώσεως του Ostwald  $K_a = \frac{a^2}{1-a} \cdot c$ , ο βαθμός ιοντισμού  $a$  αυξάνεται.

Εφόσον μειώνεται η συγκέντρωση του διαλύματος, μειώνεται και η συγκέντρωση των οξωνίων, επομένως το pH του διαλύματος αυξάνεται.

**ii.** Με την προσθήκη νερού η συγκέντρωση  $[H_2O]$  ΔΕΝ μεταβάλλεται (σε αραιό υδατικό διάλυμα είναι, πρακτικά,  $[H_2O] = 55,5 \text{ M} = \text{σταθ.}$ )

Μειώνονται όμως, λόγω της αύξησης του όγκου, οι συγκεντρώσεις των  $HA$ ,  $H_3O^+$  και  $A^-$ .

$$\text{Είναι } K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\frac{n_{H_3O^+}}{V} \cdot \frac{n_{A^-}}{V}}{\frac{n_{HA}}{V}} = \frac{n_{H_3O^+} \cdot n_{A^-}}{V \cdot n_{HA}}$$

Με την αύξηση του όγκου, το πηλίκιο  $Q = \frac{n_{H_3O^+} \cdot n_{A^-}}{V \cdot n_{HA}}$  γίνεται μικρότερο από την  $K_a$ , οπότε η

ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθεί η τιμή του  $Q$  και να γίνει και πάλι ίση με  $K_a$ .

2ος τρόπος: Όπως αναφέρθηκε στο (i) με την προσθήκη νερού αυξάνεται ο βαθμός ιοντισμού  $a$  του οξέος.

Επομένως, σύμφωνα με τον ορισμό  $a = \frac{\text{mol του HA που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά mol HA που διαλύθηκαν}}$ , και

δεδομένου ότι τα συνολικά mol του HA δεν μεταβλήθηκαν, προκύπτει ότι ιοντίζονται περισσότερα mol HA, δηλαδή η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά.

- B3.** Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων ισχύει ότι η ισχύς τους ως οξέων:
- σε μια δεδομένη ομάδα του Π.Π. αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, όπως δηλαδή αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου που ενώνεται με το H.
  - σε μια δεδομένη περίοδο του Π.Π. αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, όπως δηλαδή αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου που ενώνεται με το H.

Αντίθετα, ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μια περίοδο και από κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα του Π.Π.

**(i)** Το N βρίσκεται πιο πάνω από τον P στην ομάδα 15 του Π.Π., επομένως, σύμφωνα με τον δεύτερο κανόνα, η βάση  $\text{NH}_3$  είναι ισχυρότερη από την  $\text{PH}_3$ .

**(ii)** Το O βρίσκεται πιο δεξιά από το N στη 2<sup>η</sup> περίοδο του Π.Π., επομένως, σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα, το  $\text{H}_2\text{O}$  είναι ισχυρότερο οξύ από την  $\text{NH}_3$ . Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση, άρα για τις βάσεις θα ισχύει  $\text{NH}_2^- > \text{OH}^-$ .

**(iii)** Το Br βρίσκεται πιο κάτω από το Cl στην ομάδα 17 του Π.Π., επομένως, σύμφωνα με τον πρώτο κανόνα, το  $\text{HBr}$  είναι ισχυρότερο οξύ από την  $\text{HCl}$ . Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση, άρα για τις βάσεις θα ισχύει  $\text{Cl}^- > \text{Br}^-$ .

**B4.** Σωστό το (iii)

Παρατηρούμε ότι τη χρονική στιγμή  $t_1$ , έχουμε απότομη μεταβολή των συγκεντρώσεων και των τριών συστατικών της αντίδρασης. Συγκεκριμένα, οι [A] και [Γ] αυξάνονται από 0,2 M σε 0,4 M, δηλαδή διπλασιάζονται, ενώ η [B] αυξάνεται από 0,4 M σε 0,6 M.

Αν είχαμε αυξήσει τον όγκο του δοχείου, τότε οι τρεις συγκεντρώσεις θα μειώνονταν, οπότε η επιλογή (i) απορρίπτεται.

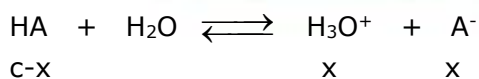
Αν είχαμε μειώσει τον όγκο, τότε οι τρεις συγκεντρώσεις θα αυξάνονταν στον ίδιο βαθμό, π.χ. και οι τρεις θα διπλασιάζονταν, κάτι που δεν συμβαίνει εδώ, οπότε και η επιλογή (ii) απορρίπτεται.

Επομένως, αυτό που συνέβη ήταν ότι προστέθηκαν ποσότητες και των τριών συστατικών στο δοχείο.

**ΘΕΜΑ Γ**

**Γ1.** ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Στο διάλυμα Y αποκαθίσταται η ισορροπία



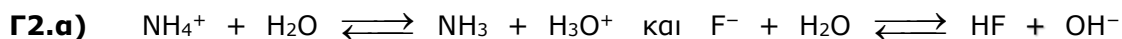
Είναι  $[\text{HA}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  άρα  $c-x = 2 \cdot 10^{-3}$  (1)

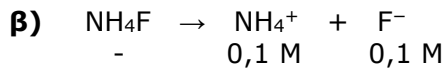
Επίσης,  $[\text{A}^-] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  άρα  $x = 5 \cdot 10^{-4}$  (4)

Προσθέτοντας τις (1) και (2) κατά μέλη, προκύπτει  **$c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$** .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{25 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-3}} \text{ και τελικά } K_a = 1,25 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Τέλος, } a = \frac{x}{c} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 0,2 \text{ ή } 20\%.$$

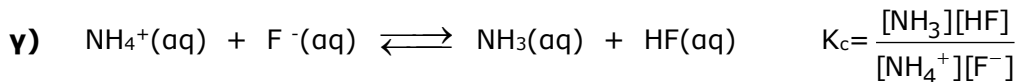




Το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ  $\text{NH}_4^+$  και την ασθενή βάση  $\text{F}^-$  σε ίσες συγκεντρώσεις.

$$\text{Είναι } K_{\alpha \text{ NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\beta \text{ NH}_3}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} \quad \text{και} \quad K_{\beta \text{ F}^-} = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ HF}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}.$$

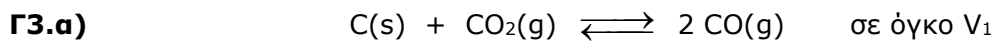
Δηλαδή  $K_{\alpha \text{ NH}_4^+} > K_{\beta \text{ F}^-}$ , επομένως το διάλυμα είναι όξινο.



Πολλαπλασιάζοντας και διαιρώντας ταυτόχρονα την έκφραση της  $K_c$  με το γινόμενο  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$ , προκύπτει:

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3][\text{HF}]}{[\text{NH}_4^+][\text{F}^-]} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} \cdot \frac{[\text{HF}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_{\beta \text{ NH}_3} \cdot K_{\alpha \text{ HF}}}$$

$$\text{Άρα } K_c = \frac{10^{-14}}{10^{-5} \cdot 10^{-4}} = 10^{-5}$$



Αρχικά:	5	4	-	}	mol
Μεταβολή:	-x	-x	+2x		
Χ.Ι.:	5-x	4-x	2x		

Στη Χ.Ι. δίνεται ότι  $n_{\text{CO}} = \frac{2}{3} n_{\text{ολ αερίων}}$ , άρα  $2x = \frac{2}{3}(4+x)$  και τελικά  $x=2$ .

Άρα, στη Χ.Ι.:  $n_{\text{C}} = 5-2=3 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{CO}_2} = 4-2=2 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{CO}} = 2 \cdot 2=4 \text{ mol}$ ,

Σε περίσσεια βρίσκεται ο άνθρακας, οπότε η απόδοση μπορεί να υπολογιστεί από το ποσοστό του  $\text{CO}_2$  που αντέδρασε:  $\alpha = \frac{2}{4} = 0,5$  ή 50%.

**β)** Στη νέα Χ.Ι. η ποσότητα του άνθρακα ( $A_r=12$ ) είναι  $n = \frac{48}{12} = 4 \text{ mol}$ , δηλαδή αυξημένη σε σχέση με την αρχική ισορροπία. Επομένως, με τη μεταβολή του όγκου η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα αριστερά και παράχθηκε ακόμα 1 mol C:

	$\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{CO}(\text{g})$			σε όγκο $V_2$	
Αρχικά:	3	2	4	}	mol
Μεταβολή:	+1	+1	-2		
Νέα Χ.Ι.	4	3	2		

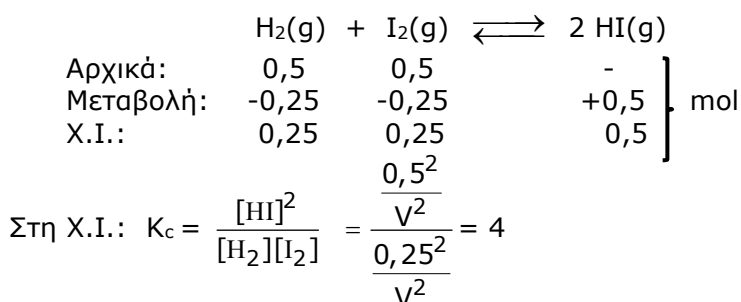
Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη νέα Χ.Ι. παράχθηκαν 2 mol CO. Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, από τα αρχικά 5 mol C και 4 mol  $\text{CO}_2$  θα παράγονταν 8 mol CO. Επομένως, η νέα απόδοση της αντίδρασης είναι  $\alpha' = \frac{2}{8} = 0,25$  ή 25%.

$$\gamma) \quad \text{Στην αρχική Χ.Ι.: } K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\frac{4^2}{V_1^2}}{\frac{2}{V_1}} = \frac{8}{V_1} \quad \text{Στην νέα Χ.Ι.: } K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{\frac{2^2}{V_2^2}}{\frac{3}{V_2}} = \frac{4}{3 \cdot V_2}$$

Στη νέα Χ.Ι. η  $K_c$  έχει την ίδια τιμή, αφού  $\theta = \text{σταθερή}$ , επομένως:  $\frac{8}{V_1} = \frac{4}{3V_2}$  ή  $\frac{V_1}{V_2} = \frac{6}{1}$

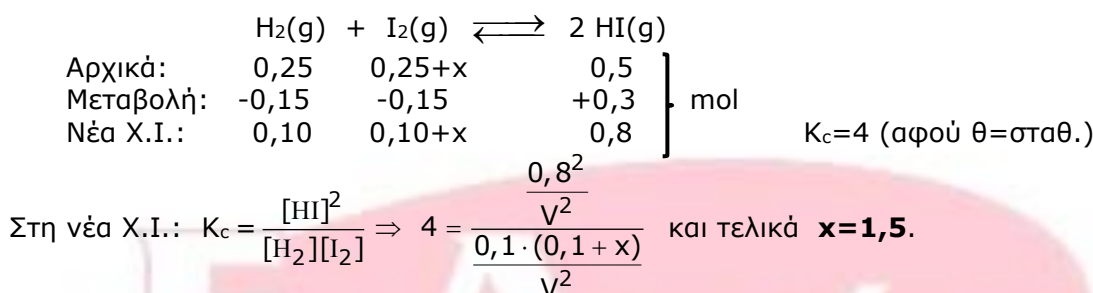
## ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.α.** Τα δύο αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, επομένως αντιδρά το 50% της ποσότητας καθενός, δηλαδή 0,25 mol:



Έστω  $x$  mol η ζητούμενη ποσότητα  $\text{I}_2$ .

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, από τα αρχικά mol των αντιδρώντων θα παραγόταν 1 mol HI. Για να γίνει η απόδοση 80%, πρέπει να παραχθούν τελικά 0,8 mol HI, δηλαδή ακόμα 0,3 mol σε σχέση με την αρχική ισορροπία:



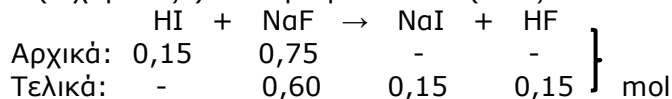
**β.β1.** Η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή αυξάνει την απόδοση της ενδόθερμης αντίδρασης. Επομένως, η αντίδραση σχηματισμού του HI είναι ενδόθερμη.

**β2.** Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, δηλαδή αυξάνεται η [HI] και μειώνονται οι [H<sub>2</sub>] και [I<sub>2</sub>], άρα η K<sub>c</sub> αυξάνεται.

**β3.** Μειώνοντας τον όγκο του δοχείου στο μισό, πρακτικά διπλασιάζουμε την πίεση του αερίου μίγματος. Όμως, η συγκεκριμένη ισορροπία δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού η αντίδραση δεν συνοδεύεται από μεταβολή στο n<sub>ολ</sub> των αερίων. Επομένως, δεν θα επηρεαστεί και η απόδοση της αντίδρασης.

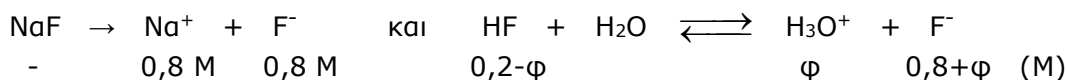
**γ.** Η ποσότητα του NaF είναι  $n=cV=0,75$  mol.

Το HI (ισχυρό οξύ) αντιδρά με το NaF (άλας ασθενούς οξέος):



Στο τελικό διάλυμα ( $V=0,75$  L): HF  $c = \frac{0,15 \text{ mol}}{0,75 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$  - NaF  $c' = \frac{0,60 \text{ mol}}{0,75 \text{ L}} = 0,8 \text{ M}$

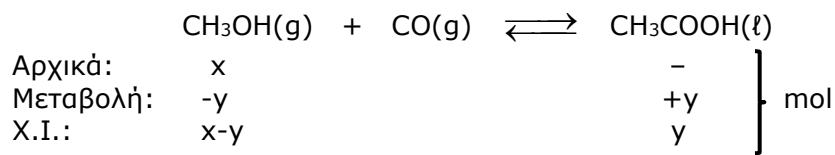
(Υπάρχει και NaI, το οποίο δεν επηρεάζει το pH, αφού προέρχεται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση, οπότε τα ιόντα του δεν αντιδρούν με το νερό.)



$$K_{\alpha \text{ HF}} = \frac{[\text{F}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HF}]}, \text{ άρα } 4 \cdot 10^{-4} = \frac{\varphi \cdot (0,8 + \varphi)}{0,2 - \varphi} \approx \frac{0,8 \cdot \varphi}{0,2} \text{ και τελικά } \varphi = 10^{-4}.$$

Δηλαδή  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$ , οπότε  $\text{pH} = -\log 10^{-4} = 4$ .

**Δ2.** Έστω  $x$  mol η αρχική ποσότητα της μεθανόλης και  $y$  mol αυτή που αντέδρασε:



Το μίγμα της Χ.Ι., μετά την απομάκρυνση του  $\text{CO}$ , περιέχει  $(x-y)$  mol  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $M_r=32$ ) και  $y$  mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $M_r=60$ ).

Είναι  $m_{\text{ολ}}=272$  g, άρα  $32(x-y) + 60y = 272$  (1)

Έστω  $c$  η συγκέντρωση του διαλύματος  $\text{NaOH}$ :  $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$   
 $\qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad \qquad c \qquad \qquad c$

Το  $\text{pH}=14$ , άρα  $\text{pOH}=0$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-]=1 \text{ M} = c$ .

Η ποσότητα του  $\text{NaOH}$  είναι  $n=cV=4$  mol

Αυτή η ποσότητα  $\text{NaOH}$  αντέδρασε πλήρως με το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  που περιέχει στο μίγμα.

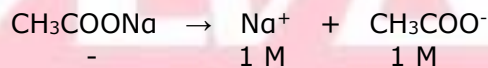
Από την αντίδραση εξουδετέρωσης:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$   
 προκύπτει ότι αντέδρασαν 4 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και παράχθηκαν 4 mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

Επομένως, η ποσότητα του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ήταν 4 mol, δηλαδή  **$y=4$** .

Αντικαθιστώντας στην (1) προκύπτει:  **$x=5$** .

**α)** Εφόσον το  $\text{CO}$  βρίσκεται σε περίσσεια, η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται από το ποσοστό της μεθανόλης που αντέδρασε:  $a = \frac{y}{x} = \frac{4}{5} = 0,8$  ή 80%.

**β)** Το τελικό διάλυμα έχει όγκο 4 L και περιέχει 4 mol  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , δηλαδή  $c=1 \text{ M}$ .



Μόνο το ανιόν αντιδρά με το νερό:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$   
 $\qquad \qquad \qquad 1-\omega \qquad \qquad \qquad \omega \qquad \qquad \omega \quad (\text{M})$

Στην ισορροπία:  $K_{\text{b CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{\text{a CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$ , άρα  $10^{-9} = \frac{\omega^2}{1-\omega} \approx \frac{\omega^2}{1}$

και τελικά  $\omega=10^{-4,5}$ .

Δηλαδή  $[\text{OH}^-]=10^{-4,5} \text{ M}$  οπότε  $\text{pOH} = -\log 10^{-4,5}=4,5$  και  **$\text{pH}=9,5$** .