

ΘΕΜΑ Α

A1. β. A2. γ. A3. α. A4. γ. A5. δ.

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Ο συντακτικός τύπος του μεθανικού οξέος είναι: $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$

Δηλαδή στο μόριο του HCOOH υπάρχει ο ιδιαίτερα πολικός δεσμός H-O, οπότε μεταξύ των μορίων του οξέος αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου.

β) Δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού μπορεί να σχηματίσει το ένα (1) μόνο άτομο H, αυτό που είναι ενωμένο με άτομο O.

Δεσμούς υδρογόνου με μόρια νερού μπορούν να σχηματίσουν τα δύο (2) άτομα O του μορίου του οξέος.

γ) Στο CH₃COOH το καρβοξύλιο είναι ενωμένο με μεθύλιο (CH₃-), ενώ στο HCOOH είναι ενωμένο με άτομο υδρογόνου (H-), ομάδες που προκαλούν το +I επαγωγικό φαινόμενο και μειώνουν την ισχύ του οξέος. Το CH₃- προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από το H-, επομένως για την ισχύ των οξέων ισχύει: CH₃COOH < HCOOH

Επειδή όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση, για τις συζυγείς βάσεις θα ισχύει: HCOO⁻ < CH₃COO⁻

Συμπέρασμα: Η ισορροπία CH₃COOH(aq) + HCOO⁻(aq) \rightleftharpoons CH₃COO⁻(aq) + HCOOH(aq) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, όπου σχηματίζονται το ασθενέστερο οξύ και η ασθενέστερη βάση.

B2. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HI}(\text{g})$

- Εφόσον υπάρχουν αέρια αντιδρώντα, η αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης. Αυτό συμβαίνει επειδή η αύξηση της πίεσης, η οποία επιτυγχάνεται με μείωση του όγκου του δοχείου, προκαλεί αύξηση της συγκέντρωσης των αντιδρώντων (δηλαδή ίδιος αριθμός mol αερίου σε μικρότερο όγκο).

- Η συγκεκριμένη ισορροπία δεν επηρεάζεται από τη μεταβολή της πίεσης, αφού η αντίδραση δεν συνοδεύεται από μεταβολή του συνολικού αριθμού mol των αερίων. Έτσι, με την αύξηση της πίεσης η απόδοση της αντίδρασης δεν μεταβάλλεται.

B3.α) ${}_{25}\Sigma^{2+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

${}_{26}\Pi : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

${}_{29}\text{Cu}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

β) ${}_{25}\Sigma : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$

Περίοδος 4^η – Τομέας d – Ομάδα 7

${}_{29}\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Περίοδος 4^η – Τομέας d – Ομάδα 11

Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο του περιοδικού πίνακα, επομένως μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το Σ που βρίσκεται πιο αριστερά από τον Cu στην 4^η περίοδο.

B4.α) 1^ο στάδιο: $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}$

2^ο στάδιο: $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HAsO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]}$

3^ο στάδιο: $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$ $K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{AsO}_4^{3-}]}{[\text{HAsO}_4^{2-}]}$

β) Το ιόν AsO₄³⁻ είναι η συζυγής βάση του οξέος HAsO₄²⁻, το οποίο έχει pK_a=pK_{a3}=11,3. Για το συζυγές ζεύγος ισχύει K_a·K_b=K_w, άρα pK_a+pK_b=pK_w=14 στους 25°C. Επομένως pK_b=14-11,3=2,7

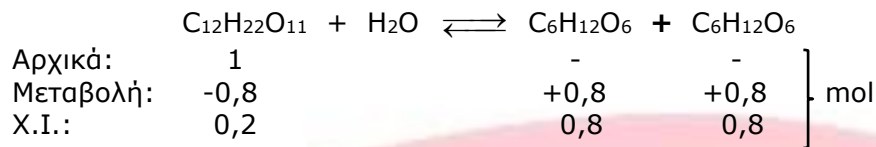
γ) Από την ανάμιξη προκύπτει διάλυμα που περιέχει Na_2HAsO_4 0,5 M και Na_3AsO_4 0,05 M, δηλαδή Ρ.Δ.: HAsO_4^{2-} $c_{\alpha\xi}=0,5$ M και AsO_4^{3-} $c_{\beta}=0,05$ M

$$pH = pK_{\alpha} + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\xi}} = 11,3 + \log \frac{0,05}{0,5} = 11,3 + \log 10^{-1} = 11,3 - 1 = 10,3$$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Τα δύο διαλύματα στα μέρη (Α) και (Β) του κυλινδρικού δοχείου έχουν αρχικά την ίδια συγκέντρωση. Όταν όμως αρχίσει η υδρόλυση της σακχαρόζης, αυξάνονται τα mol των διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα (Α), σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (1). Έτσι, η συγκέντρωση του διαλύματος (Α) γίνεται μεγαλύτερη αυτής του (Β), με συνέπεια να παρατηρηθεί το φαινόμενο της ώσμωσης, δηλαδή διάχυση περισσότερων μορίων νερού, από το αραιότερο διάλυμα (Β) προς το πυκνότερο διάλυμα (Α). Οπότε, η μεμβράνη θα μετακινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή από το (Α) προς το (Β) (προς τα δεξιά).

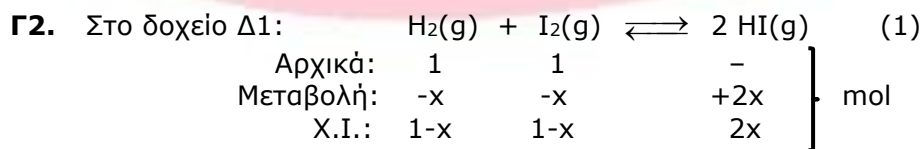
β) Όταν σταθεροποιηθεί η μεμβράνη, η απόδοση της αντίδρασης είναι 80%, δηλαδή έχει υδρολυθεί το 80% ή 0,8 mol της σακχαρόζης:



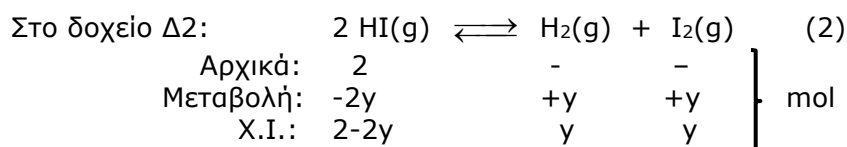
Δηλαδή, το διάλυμα (Α) περιέχει τότε συνολικά $0,2+0,8+0,8=1,8$ mol διαλυμένων ουσιών, ενώ το διάλυμα (Β) περιέχει το 1 mol ουρίας που περιείχε αρχικά.

Έστω ότι η μεμβράνη μετακινήθηκε προς τα δεξιά κατά x cm. Ο όγκος του διαλύματος (Α) θα είναι τότε $V_A=(14+x)\cdot a$ cm³, ενώ ο όγκος του διαλύματος (Β) $V_B=(14-x)\cdot a$ cm³ -όπου a cm² το εμβαδόν της βάσης του κυλινδρικού δοχείου.

Όταν σταθεροποιηθεί η μεμβράνη, οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμάτων θα έχουν εξισωθεί $c_A=c_B$, επομένως θα ισχύει: $\frac{1,8}{(14+x)\cdot a} = \frac{1}{(14-x)\cdot a}$ και τελικά $x=4$.



$$\text{Είναι } K_{c(1)} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{2x}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{1-x}{V_1}\right)^2} = \left(\frac{2x}{1-x}\right)^2$$



$$\text{Είναι } K_{c(2)} = \frac{[\text{H}_2][\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2} = \frac{\left(\frac{\gamma}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{2-2\gamma}{V_2}\right)^2} = \left(\frac{\gamma}{2-2\gamma}\right)^2$$

Οι σταθερές ισορροπίας των δύο αντιδράσεων συνδέονται με τη σχέση $K_{c(2)} = \frac{1}{K_{c(1)}}$,

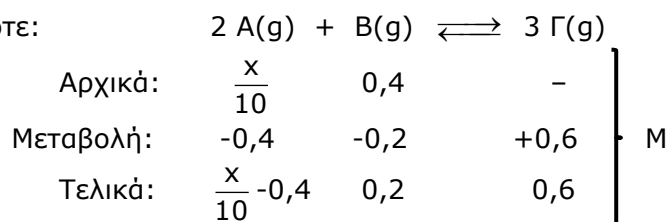
$$\text{επομένως: } \left(\frac{y}{2-2y}\right)^2 = \left(\frac{1-x}{2x}\right)^2 \Rightarrow \frac{y}{2-2y} = \frac{1-x}{2x} \Rightarrow 2xy = 2-2x-2y+2xy \Rightarrow \mathbf{2x = 2-2y}$$

Δηλαδή οι ποσότητες του ΗΙ στα δοχεία Δ1 και Δ2 στην κατάσταση ισορροπίας είναι ίσες.

Γ3.α) Στην καμπύλη αποδίδεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του προϊόντος Γ, του οποίου η c αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

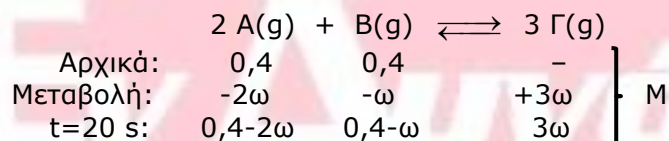
Αρχικά είναι $c_A = \frac{x}{10}$ Μ και $c_B = 0,4$ Μ. Στα 100 s που ολοκληρώνεται η αντίδραση, είναι

$c_\Gamma = 0,6$ Μ, οπότε:



Εφόσον η αντίδραση είναι μονόδρομη, ένα τουλάχιστον από τα αντιδρώντα πρέπει να εξαντλείται στο τέλος της αντίδρασης. Αφού περισσεύει Β, πρέπει $[A] = \frac{x}{10} - 0,4 = 0$, δηλαδή $\mathbf{x=4}$.

β)



Τη χρονική στιγμή t=20 s είναι $[B]=[Γ]$, άρα $0,4-\omega=3\omega$ ή $\omega=0,1$.

Δηλαδή, στο χρονικό διάστημα 0-20 s η $\Delta[B] = -0,1$ Μ, οπότε η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι $u = -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{0,1 \text{ Μ}}{20 \text{ s}} = 0,005 \text{ Μ}\cdot\text{s}^{-1}$.

γ) Όσο μικρότερη είναι η ενέργεια ενεργοποίησης μιας αντίδρασης, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης, επομένως το 2^ο στάδιο είναι πολύ ταχύτερο από το 1^ο. Η ταχύτητα της αντίδρασης καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο, δηλαδή το 1^ο, επομένως ο νόμος ταχύτητας είναι: $u = k[A][B]$

Τη χρονική στιγμή t=20 s είναι $[A]=0,2$ Μ, $[B]=0,3$ Μ και $u=4 \cdot 10^{-3} \text{ Μ}\cdot\text{s}^{-1}$.

Αντικαθιστώντας στον νόμο ταχύτητας, προκύπτει $k = \frac{1}{15} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$.

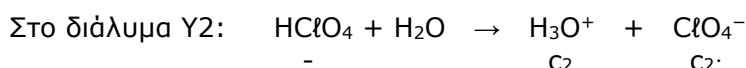
ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Διάλυμα HClO₄ 60% w/w σημαίνει ότι:

$$\text{Σε } 100 \text{ g διαλύματος περιέχονται } 60 \text{ g ή } \frac{60}{100} = 0,6 \text{ mol HClO}_4 \text{ (M}_r=100\text{)}$$

$$\text{Τα } 100 \text{ g διαλύματος έχουν όγκο } V = \frac{m}{\rho} = \frac{100 \text{ g}}{1,5 \text{ g/mL}} = \frac{100}{1,5} \text{ mL ή } \frac{1}{15} \text{ L}$$

$$\text{Επομένως η συγκέντρωση του διαλύματος Y1 είναι: } c_1 = \frac{0,6 \text{ mol}}{\frac{1}{15} \text{ L}} = 9 \text{ M}$$



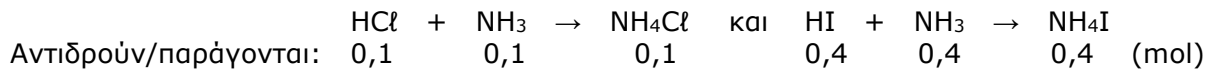
Είναι $\text{pH}=0$, οπότε η $[\text{H}_3\text{O}^+]=1 \text{ M}$, άρα $\frac{2x+2y}{0,5}=1 \Rightarrow x+y=0,25$ (2).

Από (1), (2) $\Rightarrow x=0,05$ και $y=0,2$

Δηλαδή, το αρχικό μίγμα περιείχε $0,05 \text{ mol Cl}_2$ και $0,2 \text{ mol I}_2$.

β) Το διάλυμα Υ1 έχει όγκο $0,5 \text{ L}$ και περιέχει $2x=0,1 \text{ mol Cl}_2$ και $2y=0,4 \text{ mol I}_2$.

Έστω φ mol η ζητούμενη ποσότητα NH_3 . Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να εξουδετερωθούν πλήρως τα δύο ισχυρά οξέα και να περισσέψει NH_3 :



Το τελικό διάλυμα περιέχει:

$0,1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$, $0,4 \text{ mol NH}_4\text{I}$ και $(\varphi-0,5) \text{ mol NH}_3$ που περισσεύει

Από τις διαστάσεις των δύο αλάτων: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$ και $\text{NH}_4\text{I} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{I}^-$
προκύπτουν συνολικά $0,1+0,4=0,5 \text{ mol}$ ιόντων NH_4^+ .

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει: NH_3 $c_{\beta\alpha\sigma\eta\varsigma} = \frac{\varphi-0,5}{0,5} \text{ M}$ - NH_4^+ $c_{\text{οξέος}} = \frac{0,5}{0,5} \text{ M}$

και έχει $\text{pH}=9$, δηλαδή $\text{pOH}=5$ ή $[\text{OH}^-]=10^{-5} \text{ M}$.

Είναι $[\text{OH}^-]=K_b \cdot \frac{c_{\beta}}{c_{\text{οξ}}} \Rightarrow 10^{-5}=10^{-5} \cdot \frac{\varphi-0,5}{0,5} \Rightarrow \varphi-0,5=0,5 \Rightarrow \varphi=1$

Δηλαδή, η ποσότητα NH_3 που προστέθηκε ήταν 1 mol . Αυτή η ποσότητα αέριας NH_3 σε συνθήκες STP καταλαμβάνει όγκο $22,4 \text{ L}$, άρα $x=22,4$.

