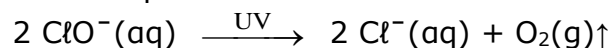
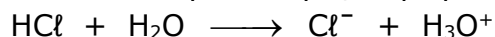


ΘΕΜΑ Α**A1. γ****A2. δ****A3. β****A4. α****A5. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ – ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ – ΣΩΣΤΗ – ΣΩΣΤΗ – ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ****ΘΕΜΑ Β****B1.α)** $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \quad K_{a1}=10^{-6,4}$ (αφού $\text{p}K_{a1}=6,4$)**β)** Για το Ρ.Δ. ισχύει: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{a1} \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{β}}} = K_{a1} \cdot \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$ Η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7,4}$ Μ, αφού το $\text{pH}=7,4$.Άρα, ο ζητούμενος λόγος $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-7,4}}{10^{-6,4}} = \frac{1}{10}$.**B2.α) i.** αύξηση**ii.** σταθερή**iii.** μείωση**iv.** αύξηση**β)** $\text{ClO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HClO}(\text{aq}) \quad \Delta H > 0 \quad (1)$ **iii.** Με την έκθεση σε ακτινοβολία UV το ClO^- διασπάται:Έτσι μειώνεται η συγκέντρωση $[\text{ClO}^-]$, οπότε η (1), σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα αριστερά για να αναιρέσει τη μεταβολή. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγκέντρωσης του HClO .**iv.** Από τον ιοντισμό του HCl που προστέθηκε, παράγονται οξώνια:Πραγματοποιείται αντίδραση εξουδετέρωσης: $\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ Έτσι μειώνεται η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$, οπότε η (1), σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα δεξιά για να αναιρέσει τη μεταβολή. Αυτό θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης του HClO .**B3. Α.** ΣΩΣΤΟ το (γ)**Β.** ΣΩΣΤΟ το (α)**Γ.** ΣΩΣΤΟ το (δ)**B4.** ΣΩΣΤΟ το (β)ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Έστω u_1 η ταχύτητα της αντίδρασης προς τα δεξιά και u_2 η αντίστοιχη προς τα αριστερά.Επειδή αρχικά στο δοχείο υπήρχε μόνο N_2O_4 , η u_1 έχει τη μέγιστη τιμή της στην έναρξη ($t=0$) και μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ η u_2 έχει αρχικά την τιμή 0 και αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.Επομένως η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στη u_1 και η καμπύλη (2) στη u_2 .Το διάγραμμα λοιπόν, δείχνει ότι τη χρονική στιγμή $t=20$ min αυξάνονται οι u_1 και u_2 , αλλά με $u_2 > u_1$, δηλαδή έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά.Με τη μείωση του όγκου του δοχείου -επιλογή (β)- αυξάνονται οι συγκεντρώσεις $[\text{N}_2\text{O}_4]$ και $[\text{NO}_2]$, άρα και οι τιμές των u_1 και u_2 . Επίσης, μειώνοντας τον όγκο του δοχείου πρακτικά αυξάνουμε την πίεση, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά όπου μειώνονται τα mol των αερίων,

άρα και η πίεση. Έτσι τη χρονική στιγμή $t=20 \text{ min}$, θα έχουμε αύξηση των u_1 και u_2 , αλλά με $u_2 > u_1$.

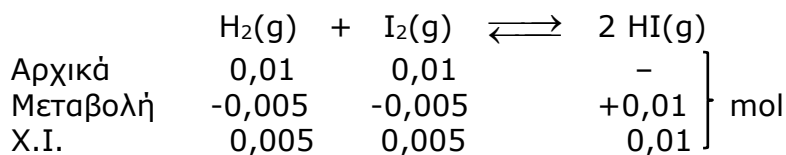
Η επιλογή (γ) απορρίπτεται καθώς τότε θα είχαμε αύξηση μόνο της u_2 .

Η επιλογή (δ) απορρίπτεται, καθώς με την αύξηση του όγκου θα μειώνονταν οι συγκεντρώσεις $[\text{N}_2\text{O}_4]$ και $[\text{NO}_2]$, άρα και οι τιμές των u_1 και u_2 .

Η επιλογή (α) απορρίπτεται, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνονται μεν οι u_1 και u_2 , όμως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς την ενδόθερμη κατεύθυνση, δηλαδή προς τα δεξιά, οπότε θα έπρεπε να είναι $u_1 > u_2$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Η απόδοση 50% είναι ίση με τον βαθμό μετατροπής οποιουδήποτε από τα αντιδρώντα, αφού οι αρχικές τους ποσότητες είναι στοιχειομετρικά ανάλογες. Δηλαδή αντιδρούν $0,5 \cdot 0,01 = 0,005 \text{ mol}$ από κάθε αντιδρών. Οπότε:

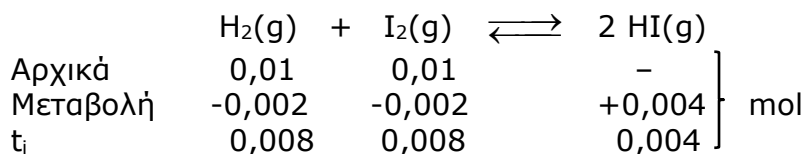


Οι συγκεντρώσεις στη χημική ισορροπία είναι:

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = \frac{0,005}{V} \text{ M} \quad \text{και} \quad [\text{HI}] = \frac{0,01}{V} \text{ M}$$

$$\text{Οπότε η } K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{\left(\frac{0,01}{V}\right)^2}{\frac{0,005}{V} \cdot \frac{0,005}{V}} = 4 \quad \text{σε θερμοκρασία } \theta.$$

β) Τη χρονική στιγμή, έστω t_i , που στο δοχείο υπάρχει το 80% της αρχικής ποσότητας του H_2 , έχει αντιδράσει το 20% ή $0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol}$ H_2 . Οπότε:

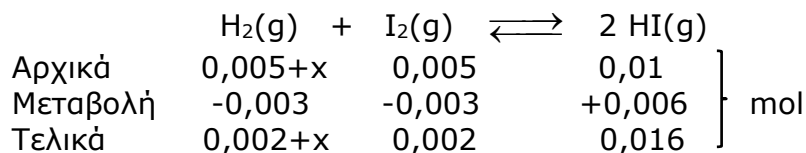


$$\text{Τη χρονική στιγμή } t_1 \text{ είναι: } u_1 = k_1 \cdot [\text{H}_2][\text{I}_2] = k_1 \cdot \frac{0,008}{V} \cdot \frac{0,008}{V} = k_1 \cdot \frac{(0,008)^2}{V^2}$$

$$\text{και } u_2 = k_2 \cdot [\text{HI}]^2 = k_2 \cdot \frac{(0,004)^2}{V^2}$$

$$\text{Οπότε: } \frac{u_1}{u_2} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{(0,008)^2}{(0,004)^2} = K_c \cdot 4 = 16$$

γ) Έστω ότι πρέπει να προστεθούν x mol H_2 . Με την προσθήκη ποσότητας H_2 η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Το H_2 βρίσκεται πλέον σε περίσσεια, οπότε η νέα απόδοση της αντίδρασης εκφράζει το συνολικό ποσοστό του I_2 που αντιδρά (δηλαδή από την αρχική κατάσταση μέχρι την τελική ισορροπία). Πρέπει, λοιπόν να αντιδράσουν συνολικά $0,8 \cdot 0,01 = 0,008$ mol I_2 , άρα ακόμα $0,003$ mol μέχρι τη νέα ισορροπία. Οπότε:



Οι συγκεντρώσεις στη νέα θέση ισορροπίας είναι:

$$[H_2] = \frac{0,002+x}{V}, \quad [I_2] = \frac{0,002}{V} \text{ M} \quad \text{και} \quad [HI] = \frac{0,016}{V} \text{ M}$$

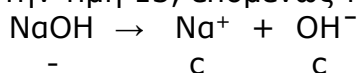
ενώ η $K_c = 4$, αφού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Αντικαθιστώντας στην $K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ προκύπτει $4 = \frac{\left(\frac{0,016}{V}\right)^2}{\frac{0,002+x}{V} \cdot \frac{0,002}{V}}$ και τελικά

$x = 0,03$. Δηλαδή πρέπει να προστεθούν $0,03$ mol H_2 .

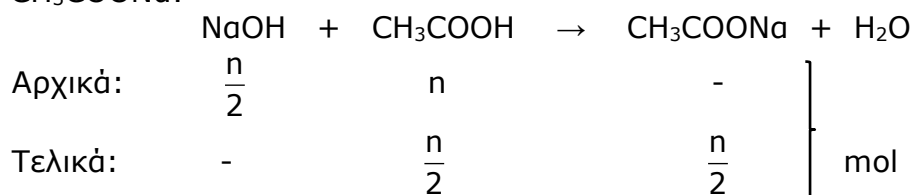
Γ2.α) Με συνεχή προσθήκη πρότυπου διαλύματος μετά το ισοδύναμο σημείο, καταλήγουμε, πρακτικά, σε διάλυμα με pH ίσο με το pH του πρότυπου διαλύματος.

Όπως φαίνεται στο σχήμα, με συνεχή προσθήκη πρότυπου διαλύματος το pH τείνει στην τιμή 13, επομένως το πρότυπο διάλυμα NaOH έχει pH=13:



Είναι pH=13 \Rightarrow pOH=1, δηλαδή $[OH^-] = 10^{-1}$ M, άρα και $c = 0,1$ M.

β) Τη στιγμή που έχει προστεθεί ο μισός από τον απαιτούμενο για πλήρη εξουδετέρωση όγκος πρότυπου διαλύματος NaOH, δηλαδή 5 mL, έχει εξουδετερωθεί η μισή ποσότητα του CH_3COOH και έχει παραχθεί ίση ποσότητα άλατος CH_3COONa :

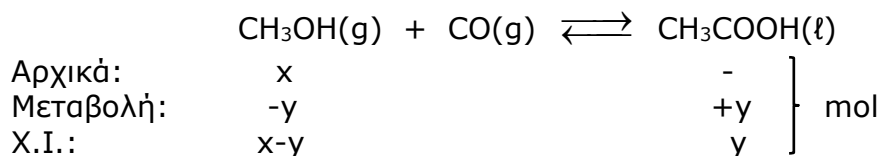


Δηλαδή τότε έχουμε Ρ.Δ. $CH_3COOH-CH_3COONa$, που περιέχει τα συστατικά του σε

ίσες συγκεντρώσεις, οπότε $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{C_{\alpha\xi}}{C_{\beta}} = K_a$.

Από το σχήμα προκύπτει ότι το pH του διαλύματος είναι 5, δηλαδή $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M, οπότε $K_a = 10^{-5}$.

γ) Έστω x mol η αρχική ποσότητα CH_3OH και y mol η ποσότητα που αντιδρά. Η απόδοση της αντίδρασης θα είναι $a = \frac{y}{x}$, αφού το CO βρίσκεται σε περίσσεια.



Το μίγμα $(x-y)$ mol CH_3OH ($M_r=32$) και y mol CH_3COOH ($M_r=60$) ζυγίζει $0,68$ g, επομένως: $(x-y) \cdot 32 + y \cdot 60 = 0,68$ (1)

Το μίγμα διαλύεται σε νερό και προκύπτει διάλυμα 200 mL.

Εφόσον από το διάλυμα αυτό ογκομετρούμε τα 20 mL, δηλαδή το $1/10$ του όγκου, σ' αυτά θα περιέχονται $\frac{x-y}{10}$ mol CH_3OH και $\frac{y}{10}$ mol CH_3COOH .

Με το NaOH αντιδρά μόνο το CH_3COOH : $\text{NaOH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

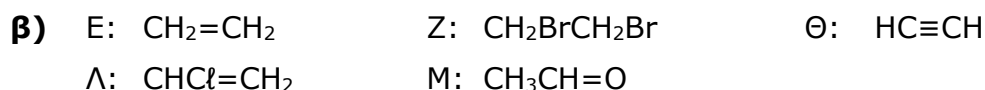
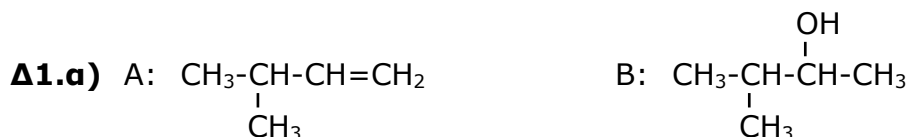
Μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν $0,01$ L του πρότυπου διαλύματος NaOH $0,1$ M, δηλαδή $0,001$ mol NaOH . Στο ισοδύναμο σημείο η εξουδετέρωση είναι πλήρης, οπότε $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n_{\text{NaOH}} = 0,001$ mol.

Άρα $\frac{y}{10} = 0,001$ ή $y = 0,01$.

Από την (1) προκύπτει τότε $x = 0,0125$.

Επομένως, η απόδοση της αντίδρασης είναι: $a = \frac{y}{x} = \frac{0,01}{0,0125} = \frac{1}{1,25} = 0,8$ ή 80% .

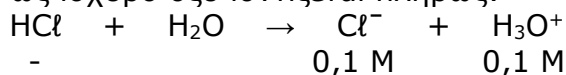
ΘΕΜΑ Δ



Δ2.α) Στο διάλυμα (Y1), το NaOH διίσταται: $\text{NaOH} \rightarrow \underset{\text{c}}{\text{Na}^+} + \underset{\text{c}}{\text{OH}^-}$

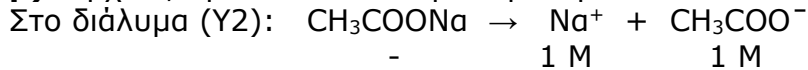
Είναι $\text{pH}=14 \Rightarrow \text{pOH}=0$, δηλαδή $[\text{OH}^-]=1$ M, άρα $c=1$ M.

Στο διάλυμα (Y3), το HCl ως ισχυρό οξύ ιοντίζεται πλήρως:

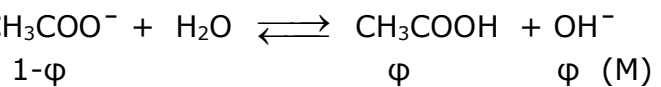


Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-1}$ M, άρα $\text{pH}=1$.

β) Αρχικά, πρέπει να υπολογίσουμε την K_a του CH_3COOH .



Το κατιόν Na^+ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH . Το ανιόν CH_3COO^- αντιδρά:



Είναι $\text{pH}=9,5 \Rightarrow \text{pOH}=4,5$, δηλαδή $[\text{OH}^-]=10^{-4,5}$ M, άρα $\varphi=10^{-4,5}$.

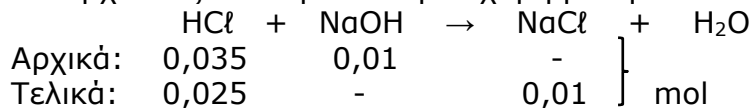
$$K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \approx 10^{-9}, \text{ άρα } K_{a \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{K_w}{K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-}} = 10^{-5}.$$

Οι ποσότητες των διαλυμένων ουσιών στα τρία διαλύματα που αναμιγνύονται είναι:

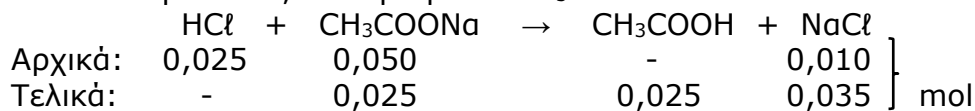
$$n_{\text{NaOH}} = c_1 \cdot V_1 = 1 \cdot 0,01 = 0,01 \text{ mol}, \quad n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = c_2 \cdot V_2 = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{και } n_{\text{HCl}} = c_3 \cdot V_3 = 0,1 \cdot 0,35 = 0,035 \text{ mol}$$

Το HCl αρχικά εξουδετερώνει την ισχυρή βάση NaOH :



Το HCl που περισσεύει, αντιδρά με το CH_3COONa :

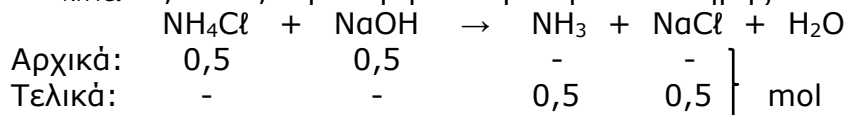


Το τελικό διάλυμα (Y4) ($V=1$ L) περιέχει CH_3COOH 0,025 M, CH_3COONa 0,025 M [και NaCl 0,035 M, που δεν επηρεάζει το pH]

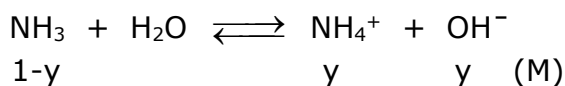
Είναι, δηλαδή, P.Δ. με $c_{\alpha} = c_{\beta} = 0,025$ M, άρα $\text{pH} = \text{p}K_a \text{ CH}_3\text{COOH} = 5$.

γ) Σε 0,5 L διαλύματος NaOH 1 M (Y1) περιέχονται 0,5 mol NaOH .

Έστω $n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,5$ mol, δηλαδή η αντίδραση είναι πλήρης:



Το τελικό διάλυμα ($V=0,5$ L) περιέχει NH_3 1 M [και NaCl 1 M που δεν επηρεάζει το pH]:

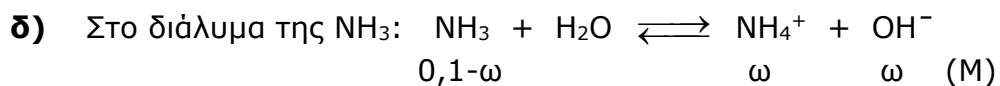


$$K_{b \text{ NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \text{ άρα } 10^{-5} \approx \frac{\gamma^2}{1} \text{ και τελικά } \gamma = 10^{-2,5} = [\text{OH}^-].$$

Οπότε $\text{pOH}=2,5$ και $\text{pH}=11,5$.

Επομένως, πρέπει να προστεθούν 0,5 mol NH_4Cl , για να προκύψει διάλυμα με $\text{pH}=11,5$.

Προφανώς, αν προσθέσουμε μεγαλύτερη ποσότητα NH_4Cl (δηλαδή το οξύ NH_4^+), θα προκύψει διάλυμα με pH μικρότερο από 11,5, ενώ αν προσθέσουμε μικρότερη ποσότητα NH_4Cl , θα προκύψει διάλυμα με pH μεγαλύτερο από 11,5.



$$K_{b, \text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}, \text{ \acute{a}ρα } 10^{-5} \approx \frac{\omega^2}{0,1} \text{ και τελικά } \omega = 10^{-3}, \text{ δηλαδή } [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M.}$$

Σε 5 L του διαλύματος αυτού η ποσότητα των ιόντων OH^- είναι $n = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Στο διάλυμα (Y1) η $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$, οπότε αν $x \text{ L}$ είναι ο ζητούμενος όγκος, η ποσότητα των ιόντων OH^- είναι $n_1 = x \text{ mol}$.

Πρέπει $n = n_1$, δηλαδή $5 \cdot 10^{-3} = x$.

Ο ζητούμενος όγκος του διαλύματος (Y1) είναι $5 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ ή 5 mL .