

ΘΕΜΑ Α**A1. γ****A2. δ****A3. γ****A4. α** (συμπύκνωση διαλύματος βάσης → το pH αυξάνεται)**A5. β** ($[H_3O^+]_1 = c$ ενώ $[H_3O^+]_2 < c$, δηλαδή $[H_3O^+]_1 > [H_3O^+]_2$, οπότε $pH_1 < pH_2$)**ΘΕΜΑ Β****B1. ΣΩΣΤΟ το (Α)**ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Η ποσότητα του Zn είναι $n = \frac{6,5 \text{ g}}{65 \text{ g/mol}} = 0,1 \text{ mol}$

Στο αρχικό πείραμα, το οποίο περιγράφει η καμπύλη (I), το διάλυμα περιέχει:

$$n = cV = 0,3 \text{ mol HCl}$$

Σύμφωνα, λοιπόν, με τη χημική εξίσωση $Zn(s) + 2HCl(aq) \rightarrow ZnCl_2(aq) + H_2(g) \uparrow$ αντιδρούν πλήρως τα 0,1 mol Zn με 0,2 mol HCl και παράγονται 0,1 mol H₂.Στην καμπύλη (2) φαίνεται ότι παράγεται η ίδια ποσότητα H₂, αλλά σε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, δηλαδή με μικρότερη ταχύτητα αντίδρασης. Επομένως, η συγκέντρωση του διαλύματος HCl πρέπει να είναι μικρότερη από 1 M, οπότε απορρίπτεται το (Γ).Στο διάλυμα (B) περιέχονται $n = c_B V_B = 0,1 \text{ mol HCl}$, οπότε κατά την προσθήκη των 0,1 mol Zn θα αντιδράσουν 0,05 mol Zn με 0,1 mol HCl και θα παραχθούν 0,05 mol H₂. Έτσι απορρίπτεται και το διάλυμα (B).Στο διάλυμα (A) περιέχονται $n = c_A V_A = 0,2 \text{ mol HCl}$, οπότε κατά την προσθήκη των 0,1 mol Zn θα αντιδράσουν πλήρως 0,1 mol Zn με 0,2 mol HCl και θα παραχθούν 0,1 mol H₂, όσα δηλαδή και στο αρχικό πείραμα.

Δηλαδή, το ζητούμενο διάλυμα είναι το διάλυμα (A).

B2. ΣΩΣΤΟ το (B)ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Η αντίδραση σχηματισμού του νερού (καύση του H₂) είναι εξώθερμη. Και στις δύο αντιδράσεις το σύστημα ξεκινά από την ίδια αρχική κατάσταση (2 mol H₂(g) και 1 mol O₂(g) στις ίδιες συνθήκες).Η τελική κατάσταση, όμως, στη δεύτερη αντίδραση έχει χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από την αντίστοιχη στην πρώτη (1 mol υγρού H₂O έχει μικρότερο ενεργειακό περιεχόμενο από 1 mol υδρατμών, στις ίδιες συνθήκες).Επομένως, η μεταβολή της ενθαλπίας είναι κατ' απόλυτη τιμή μεγαλύτερη στη δεύτερη αντίδραση, δηλαδή $\Delta H_2 = -572 \text{ kJ}$.**B3.****α.** Σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted και Lowry, βάση είναι η χημική ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια (H⁺).

Μια ουσία για να μπορεί να δράσει ως βάση κατά Brønsted και Lowry, πρέπει να διαθέτει μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, για να «δεχτεί» το πρωτόνιο, το οποίο αναζητά 2 ηλεκτρόνια, ώστε να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου.

Η αμμωνία διαθέτει στο μόριό της μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, ενώ το μεθάνιο όχι. Επομένως, η αμμωνία μπορεί να δράσει ως βάση κατά Brønsted και Lowry, ενώ το μεθάνιο όχι.

β. ΣΩΣΤΟ είναι το διάγραμμα (I)ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Σε σταθερή θερμοκρασία θ ισχύει $pH + pOH = pK_w = \text{σταθ.}$, επομένως $pOH = pK_w - pH$ (συνάρτηση της μορφής $y = a - x$).

B4.**α.** ΣΩΣΤΟ το (Γ)

Όπως φαίνεται στο σχήμα έχουμε 6 μόρια NO ενώ από τα αντιδρώντα περιέχονται 1 και 3 μόρια αντίστοιχα. Επομένως οι συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων είναι

$$x \text{ M και } 3x \text{ M, ενώ του NO είναι } 6x \text{ M. Έτσι η } K_c = \frac{[\text{NO}]^2}{[\text{N}_2][\text{O}_2]} = \frac{(6x)^2}{x \cdot 3x} = 12$$

β. Η τιμή της σταθεράς K_c εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Αφού, λοιπόν, η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται, δεν θα μεταβληθεί και η τιμή της σταθεράς K_c .

Με την αύξηση του όγκου του δοχείου, πρακτικά μειώνουμε την πίεση, οπότε η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση. Έτσι, η ποσότητα του στερεού C θα μειωθεί.

Με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά, αυξάνεται η ποσότητα του CO. Επειδή, όμως, έχει αυξηθεί και ο όγκος του δοχείου, δεν μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα για τη συγκέντρωση [CO]. Αντίθετα, για τη συγκέντρωση [CO₂] μπορούμε να βγάλουμε συμπέρασμα: με τη μετατόπιση της Χ.Ι. προς τα δεξιά, η ποσότητα του CO₂ μειώνεται, ενώ παράλληλα έχει αυξηθεί και ο όγκος του δοχείου, οπότε η συγκέντρωση [CO₂] μειώνεται.

Όμως $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$ σταθ. Έτσι, αφού με τη μετατόπιση της Χ.Ι. η [CO₂] μειώνεται,

προφανώς θα μειώνεται και η [CO].

ΘΕΜΑ Γ**Γ1.**

α. Ο νόμος της ταχύτητας θα έχει τη μορφή: **$u = k[\text{X}]^\alpha[\text{Ψ}]^\beta$ (1)**

Αν στη σχέση (1) αντικαταστήσουμε τις τριάδες των πειραματικών μετρήσεων που δίνονται στην εκφώνηση, προκύπτουν οι αλγεβρικές εξισώσεις:

$$15 \cdot 10^{-4} = k (0,1)^\alpha \cdot (0,1)^\beta$$

$$30 \cdot 10^{-4} = k (0,2)^\alpha \cdot (0,1)^\beta$$

$$7,5 \cdot 10^{-4} = k (0,1)^\alpha \cdot (0,05)^\beta$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις δύο πρώτες προκύπτει **$\alpha=1$** , ενώ διαιρώντας την πρώτη με την τρίτη προκύπτει **$\beta=1$** .

Άρα ο νόμος της ταχύτητας είναι: **$u = k[\text{X}][\text{Ψ}]$.**

Από τη σχέση αυτή προκύπτει $k = \frac{u}{[\text{A}][\text{B}]}$ και με αντικατάσταση των τιμών της

$$1^{\text{ης}} \text{ μέτρησης: } k = \frac{15 \cdot 10^{-4} \text{ M s}^{-1}}{0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ M}} \text{ ή } k = 0,15 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

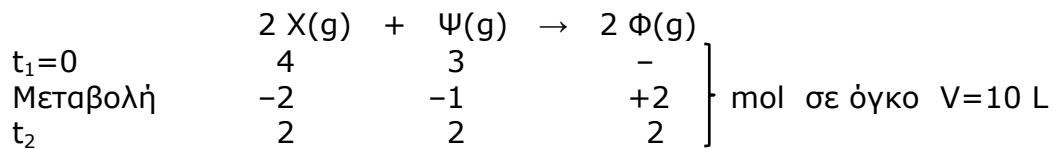
β. Στον προτεινόμενο μηχανισμό (II) παρατηρούμε ότι:

- αθροίζοντας τις στοιχειώδεις αντιδράσεις προκύπτει η συνολική αντίδραση και

- στο 1ο στάδιο ο νόμος ταχύτητας είναι ο νόμος ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης.

Επομένως, ο μηχανισμός (II) είναι πιθανός για την αντίδραση και το 1^ο στάδιό του είναι το βραδύτερο, οπότε το 2^ο στάδιο θα είναι το ταχύτερο.

γ. Έστω ότι την χρονική στιγμή t_2 έχουν αντιδράσει 2 mol X:



Τη χρονική στιγμή $t_1=0$ είναι $[X]=0,4$ M και $[\Psi]=0,3$ M, οπότε η ταχύτητα:

$$v_1 = k \cdot 0,4 \cdot 0,3$$

Τη χρονική στιγμή t_2 είναι $[X]=0,2$ M και $[\Psi]=0,2$ M, οπότε η ταχύτητα:

$$v_2 = k \cdot 0,2 \cdot 0,2$$

Άρα, το πηλίκιο $\frac{v_1}{v_2} = \frac{k \cdot 0,4 \cdot 0,3}{k \cdot 0,2 \cdot 0,2} = 3$

Γ2.

α. Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος Y: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Είναι $pH=13$, οπότε $pOH=1$, επομένως η $[OH^-]=0,1$ M, άρα και η $c=0,1$ M.

Δηλαδή σε 1L ή 1000mL δ/τος περιέχεται 0,1mol NaOH ($M_r=40$)
σε 100mL » περιέχονται ;=0,01mol ή $0,01 \cdot 40=0,4$ g NaOH

Άρα η περιεκτικότητα του διαλύματος είναι **0,4 % w/v**.

β. Σε όγκο $V=0,5$ L του Y περιέχονται $n=cV=0,05$ mol NaOH.

Προστέθηκαν 18g ή $n = \frac{18 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,45$ mol NaOH, οπότε το τελικό διάλυμα (Y')

περιέχει $n' = 0,05 + 0,45 = 0,5$ mol NaOH σε όγκο $V=0,5$ L και επομένως έχει συγκέντρωση $c' = \frac{0,5 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1$ M.

Άρα στο διάλυμα Y': $[OH^-]=1$ M και **pH=14**

Γ3.

α. Έστω c η συγκέντρωση του διαλύματος: $HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

Είναι $pH=1$, επομένως η $[H_3O^+]=10^{-1}$ M, άρα και η $c=10^{-1}$ M.

Σε όγκο $V=2$ L του διαλύματος περιέχονται $n_{HA}=cV=10^{-1} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 2 \text{ L} = 0,2$ mol

Τα 0,2 mol του HA έχουν μάζα $m=16,2$ g, οπότε αντικαθιστώντας στον τύπο

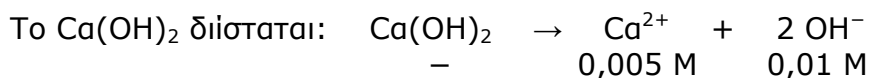
$$n = \frac{m \text{ (σε g)}}{M_r \text{ g/mol}} \text{ προκύπτει: } 0,2 = \frac{16,2}{M_r} \text{ και τελικά } \mathbf{M_r=81}.$$

β. Η ποσότητα του Ca είναι $n = \frac{0,12 \text{ g}}{40 \text{ g/mol}} = 0,003$ mol

Το Ca αντιδρά πλήρως με το νερό: $Ca + 2 H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2 \uparrow$

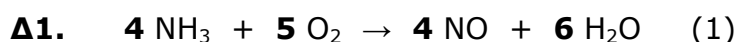
1mol	2	1mol	1mol
0,003mol		;	=0,003mol

Το τελικό διάλυμα όγκου 0,6 L περιέχει 0,003 mol $\text{Ca}(\text{OH})_2$, δηλαδή μετά την αντίδραση προκύπτει διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ με συγκέντρωση $c = \frac{0,003 \text{ mol}}{0,6 \text{ L}} = 0,005 \text{ M}$

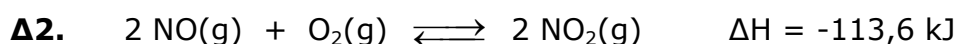


Άρα $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, οπότε $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2$ και **$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12$** .

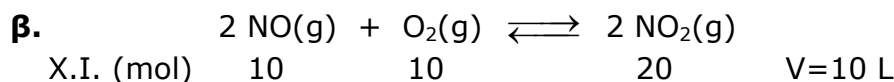
ΘΕΜΑ Δ



Στην αντίδραση (2) οξειδωτική ουσία είναι το O_2 και αναγωγική η NH_3 .

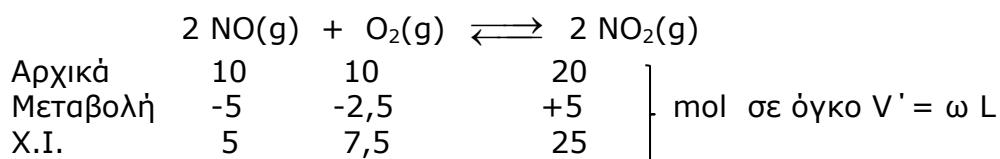


α. Το μίγμα των αερίων αντιδρώντων ψύχεται, επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη, οπότε η απόδοσή της είναι μεγαλύτερη σε χαμηλές θερμοκρασίες – σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζει τη θέση της Χ.Ι. προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα, δηλαδή ευνοεί την εξώθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης.



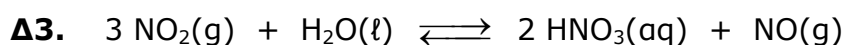
Στη Χ.Ι. ισχύει: $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{2^2}{1^2 \cdot 1} = 4$

γ. Με τη μεταβολή του όγκου η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα δεξιά, αφού η ποσότητα του NO_2 αυξάνεται. Συγκεκριμένα, παράγονται ακόμα $0,25 \cdot 20 = 5 \text{ mol}$ NO_2 . Οπότε:



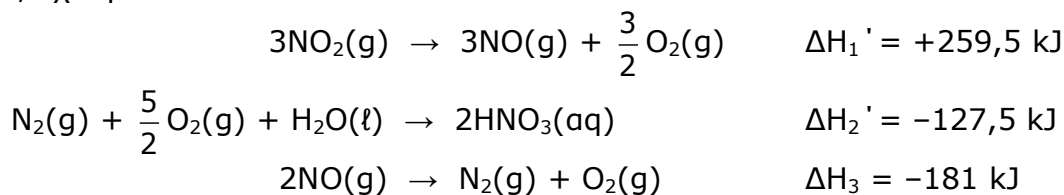
Στη Χ.Ι. ισχύει: $K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{25}{\omega}\right)^2}{\left(\frac{5}{\omega}\right)^2 \cdot \frac{7,5}{\omega}}$ και τελικά **$\omega = 1,2$**

Δηλαδή, η μεταβολή του όγκου ήταν $1,2 - 10 = -8,8 \text{ L}$.

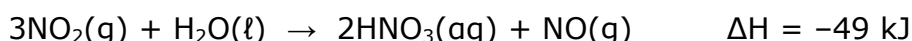


α. Η αντίδραση παρασκευής του HNO_3 ευνοείται σε υψηλή πίεση. Με την αύξηση της πίεσης η Χ.Ι. μετατοπίζεται, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα mol των αερίων, δηλαδή προς τα δεξιά. Έτσι, η απόδοση της αντίδρασης παρασκευής του HNO_3 αυξάνεται.

- β.** Για να προκύψει η ζητούμενη θερμοχημική εξίσωση:
- αντιστρέφουμε την πρώτη εξίσωση, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα επί 3/2
 - πολλαπλασιάζουμε τη δεύτερη εξίσωση επί 1/2
 - αντιστρέφουμε την τρίτη εξίσωση
- Έτσι, έχουμε:



Προσθέτοντας κατά μέλη τις τρεις εξισώσεις προκύπτει:



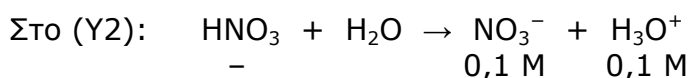
Δ4.

- α.** Αρχικό διάλυμα (Y1): HNO_3 $c_1=10 \text{ M}$ $V_1= V \text{ L}$
 Τελικό διάλυμα (Y2): HNO_3 $c_2=;$ $V_2= 100V \text{ L}$

Η ποσότητα του HNO_3 δεν μεταβάλλεται κατά την αραιώση με προσθήκη νερού:

$$n_{\text{HNO}_3 (\text{Y1})} = n_{\text{HNO}_3 (\text{Y2})} \quad \text{άρα} \quad c_1V_1 = c_2V_2$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει $10 \cdot V = c_2 \cdot 100V$ και τελικά $c_2 = 0,1 \text{ M}$.



Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{NO}_3^-] = 10^{-1} \text{ M}$

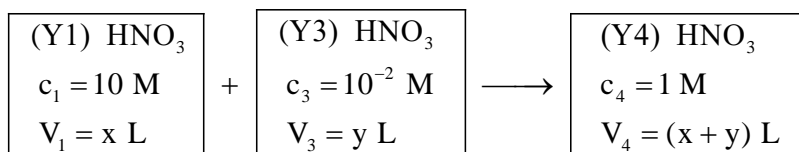
Επίσης ισχύει $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, άρα $[\text{OH}^-] = 10^{-13}$.

β.

Στο διάλυμα Y3 είναι $\text{pH}=2$, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ οπότε και $c_3 = 10^{-2} \text{ M}$.

Στο διάλυμα Y4 είναι $\text{pH}=0$, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$ οπότε και $c_4 = 1 \text{ M}$.

Αναμιγνύονται $x \text{ L}$ από το διάλυμα Y1 και $y \text{ L}$ από το διάλυμα Y3:



Η ποσότητα του HNO_3 στο τελικό διάλυμα είναι ίση με τη συνολική στα δύο αρχικά διαλύματα, δηλαδή:

$$n_{\text{HNO}_3 (\text{Y1})} + n_{\text{HNO}_3 (\text{Y3})} = n_{\text{HNO}_3 (\text{Y4})} \quad \text{άρα} \quad c_1V_1 + c_3V_3 = c_4V_4$$

Αντικαθιστώντας προκύπτει η εξίσωση: $10x + 0,01y = 1 \cdot (x+y)$

$$\Rightarrow 10x + 0,01y = x + y \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 9x = 0,99y \Rightarrow \frac{x}{y} = \frac{11}{100}$$