

ΘΕΜΑ Α

A1. α A2. γ A3. β A4. δ A5. Λ – Λ – Σ – Λ – Λ

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Για τον θερμοχημικό κύκλο $\{ X \rightarrow \Psi \rightarrow \Omega \text{ ή } X \rightarrow \Phi \rightarrow \Omega \}$ ισχύει:

$$\Delta H_1 + \Delta H_4 = \Delta H_2 + \Delta H_3 \text{ άρα } \Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_4 = -160 \text{ kJ}$$

Για τον θερμοχημικό κύκλο $\{ \Phi \rightarrow \Psi \rightarrow \Omega \text{ ή } \Phi \rightarrow \Omega \}$ ισχύει:

$$\Delta H_5 + \Delta H_4 = \Delta H_3 \text{ άρα } \Delta H_5 = \Delta H_3 - \Delta H_4 = +40 \text{ kJ}$$

β) Νόμος του Hess: Το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται σε μια χημική αντίδραση είναι το ίδιο, ανεξάρτητα αν η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα ή σε περισσότερα στάδια.

B2. Η παρουσία του ενζύμου καταλάση που περιέχεται στην πατάτα, αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$, η οποία χωρίς την παρουσία του ενζύμου είναι πάρα πολύ αργή.

Γνωρίζουμε ότι τα ένζυμα αδρανοποιούνται σε θερμοκρασίες πάνω από 50°C. Επομένως, στο ποτήρι Π1 το διάλυμα θα παραμείνει «ήρεμο», αφού η καταλάση έχει αδρανοποιηθεί με το ψήσιμο της πατάτας στον φούρνο, οπότε η αντίδραση πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία καταλύτη (ενζύμου).

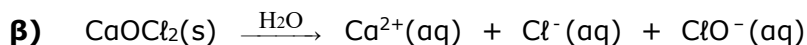
Στα υπόλοιπα 3 ποτήρια -Π2, Π3 και Π4- θα έχουμε έντονο σχηματισμό φυσαλίδων από την έκλυση του αερίου O_2 , αφού η αντίδραση γίνεται παρουσία του ενζύμου.

Η διαφορά στην ένταση του φαινομένου στα ποτήρια Π2, Π3 και Π4 οφείλεται στη διαφορά της θερμοκρασίας, η οποία αποτελεί παράγοντα που επηρεάζει την ταχύτητα αντίδρασης. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει πάντα την ταχύτητα μιας αντίδρασης, καθώς αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια των μορίων των αντιδρώντων, με συνέπεια να αυξάνεται και ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων.

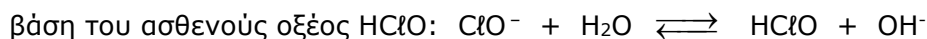
Έτσι, ο εντονότερος σχηματισμός φυσαλίδων (μεγαλύτερη ταχύτητα αντίδρασης) θα παρατηρηθεί στο ποτήρι Π3, που έχει τη μεγαλύτερη θερμοκρασία από τα 3, και ο λιγότερο έντονος στο ποτήρι Π4, που έχει τη μικρότερη θερμοκρασία από τα 3.

B3.α) Στο ιόν Cl^- ο Α.Ο. του χλωρίου είναι ίσος με -1, καθώς σ' ένα μονοατομικό ιόν ο Α.Ο. του στοιχείου είναι ίσος με το φορτίο του ιόντος.

Στο ιόν ClO^- : Για το οξυγόνο ο Α.Ο.=-2, οπότε αν είναι x ο Α.Ο. του χλωρίου θα ισχύει $x-2=-1 \Rightarrow x=+1$. Δηλαδή, στο ιόν ClO^- το χλώριο έχει Α.Ο.=+1.

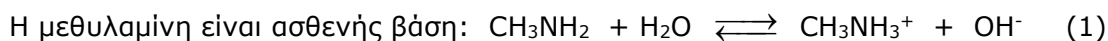


γ) Τα ιόντα Ca^{2+} και Cl^- δεν αντιδρούν με το νερό, καθώς προέρχονται από την ισχυρή βάση $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και το ισχυρό οξύ HCl αντίστοιχα. Το ιόν ClO^- όμως αντιδρά, ως συζυγής



Παράγονται ιόντα OH^- , επομένως το διάλυμα είναι αλκαλικό.

B4. ΣΩΣΤΟ το (δ)



Ο βαθμός ιοντισμού της (α) στο αρχικό διάλυμα υπολογίζεται από τον νόμο αραιώσεως

του Ostwald: $K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c$

Αν στο διάλυμα της μεθυλαμίνης προστεθεί νερό, θα μειωθεί η συγκέντρωση c , οπότε, σύμφωνα με τον νόμο του Ostwald, ο βαθμός ιοντισμού α θα αυξηθεί.

Αν στο διάλυμα της μεθυλαμίνης προστεθεί ποσότητα του άλατος $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, αυτό διίσταται: $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{Cl}^-$

Αυξάνεται έτσι η συγκέντρωση των ιόντων CH_3NH_3^+ στο διάλυμα, οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η (1) μετατοπίζεται προς τα αριστερά (επίδραση κοινού ιόντος) και ο βαθμός ιοντισμού της αμίνης θα μειωθεί.

Όταν στο διάλυμα της αμίνης προσθέσουμε υδατικό διάλυμα του άλατος $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$, τότε προσθέτουμε και ποσότητα του άλατος, που μειώνει τον α , αλλά και νερό, που αυξάνει τον α . Οπότε δεν μπορούμε να προβλέψουμε την μεταβολή στον α , εφόσον δεν υπάρχουν ποσοτικά δεδομένα.

B5. α) ΣΩΣΤΟ το (i) **β)** ΣΩΣΤΟ το (i)



Για την ισορροπία αυτή, η σταθερά $K_c = [\text{CO}_2] = \text{σταθ.}$ ($\theta = \text{σταθ.}$)

Η πίεση στο δοχείο είναι $P = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{V} = [\text{CO}_2] \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T = \text{σταθ.}$, εφόσον $T = \text{σταθ.}$

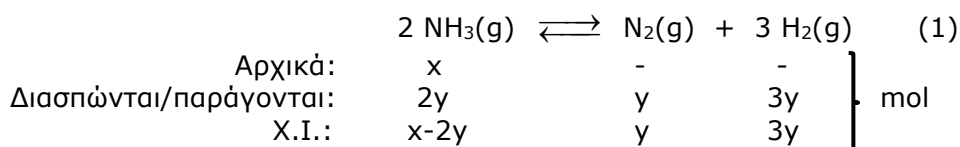
Στην αρχική ισορροπία: $K_c = [\text{CO}_2] = 0,1$ και $P = K_c \cdot R \cdot T = 0,1 \cdot R \cdot T = 12,3 \text{ atm}$

Στη νέα ισορροπία, εφόσον $\theta = \text{σταθ.}$, θα είναι και πάλι $K_c = [\text{CO}_2] = 0,1$, δηλαδή η τιμή της συγκέντρωσης $[\text{CO}_2]$ θα είναι και πάλι $0,1 \text{ M}$.

Επίσης, η πίεση θα είναι και πάλι $P = K_c \cdot R \cdot T = 0,1 RT = 12,3 \text{ atm}$, αφού T και K_c δεν μεταβλήθηκαν.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Έστω $x \text{ mol}$ η αρχική ποσότητα της αμμωνίας:



Στη X.I.: $n_{\text{NH}_3} = 4 \text{ mol}$ άρα $x - 2y = 4$ (1)

Η μάζα του μίγματος είναι $m_{\text{ολ}} = 204 \text{ g}$, ενώ $M_{\text{r NH}_3} = 17$, $M_{\text{r N}_2} = 28$ και $M_{\text{r H}_2} = 2$.

Επομένως $4 \cdot 17 + y \cdot 28 + 3y \cdot 2 = 204 \Rightarrow 34y = 136 \Rightarrow y = 4$, οπότε από την (1) προκύπτει $x = 12$.

Δηλαδή στη X.I. ($V_1 = 4 \text{ L}$): $[\text{NH}_3] = \frac{4 \text{ mol}}{4 \text{ L}} = 1 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = \frac{4 \text{ mol}}{4 \text{ L}} = 1 \text{ M}$, $[\text{H}_2] = \frac{12 \text{ mol}}{4 \text{ L}} = 3 \text{ M}$

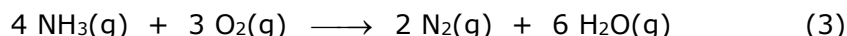
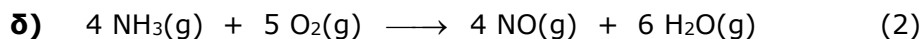
Οπότε η $K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} = 27$ και η απόδοση $\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό N}_2}{\text{θεωρητικό ποσό N}_2} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$

β) Η αντίδραση διάσπασης της αμμωνίας είναι ενδόθερμη, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, ευνοείται (αυξάνεται η απόδοσή της) με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, αν αρχικά χρησιμοποιηθούν και πάλι 12 mol NH_3 σε δοχείο ίδιου όγκου αλλά σε θερμοκρασία $\theta_2 > \theta_1$, θα διασπαστεί ποσότητα μεγαλύτερη των 8 mol , που διασπάστηκε σε θερμοκρασία θ_1 . Επομένως στην ισορροπία τότε, η ποσότητα της NH_3 θα είναι μικρότερη από 4 mol .

γ) Η αντίδραση διάσπασης της αμμωνίας συνοδεύεται από αύξηση του συνολικού αριθμού mol των αερίων (για κάθε 2 mol NH_3 που διασπώνται, παράγονται 1 mol N_2 και 3 mol H_2 , συνολικά 4 mol αερίων) οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, ευνοείται (αυξάνεται η απόδοσή της) με την μείωση της πίεσης, η οποία επιτυγχάνεται με αύξηση

του όγκου του δοχείου αντίδρασης. Αντίθετα, η μείωση του όγκου, δηλαδή η αύξηση της πίεσης, ευνοεί την αντίδραση προς τα αριστερά και, επομένως, μειώνει την απόδοση της αντίδρασης διάσπασης της NH_3 .

Έτσι, αν αρχικά χρησιμοποιηθούν και πάλι 12 mol NH_3 στην ίδια θ_1 αλλά σε δοχείο μικρότερου όγκου, θα διασπαστεί ποσότητα μικρότερη των 8 mol, που διασπάστηκε στο δοχείο όγκου V_1 . Επομένως στην ισορροπία τότε, η ποσότητα της NH_3 θα είναι μεγαλύτερη από 4 mol.



ε) Έστω ότι στη (2) αντέδρασαν x mol NH_3 και στην (3) αντέδρασαν y mol NH_3 .

Η συνολική ποσότητα NH_3 που αντέδρασε ήταν 4 mol, άρα $x+y=4$ (I)

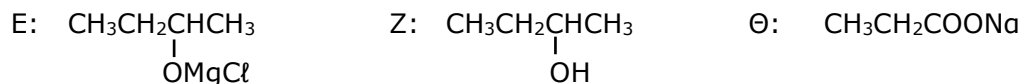
Σύμφωνα με τη (2) παράχθηκαν τότε x mol NO , ενώ σύμφωνα με την (3) παράχθηκαν $\frac{y}{2}$ mol N_2 . Όμως, το μίγμα των δύο αυτών προϊόντων είναι ισομοριακό, επομένως θα

$$\text{ισχύει } x = \frac{y}{2} \text{ ή } y = 2x \text{ (II).}$$

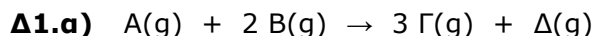
$$\text{Από τις (I) και (II) προκύπτει } x = \frac{4}{3} \text{ και } y = \frac{8}{3}.$$

Δηλαδή, από τα συνολικά 4 mol NH_3 που αντέδρασαν, τα $\frac{4}{3}$ mol μετατράπηκαν σε NO .

$$\text{Οπότε, ο ζητούμενος βαθμός μετατροπής είναι } \alpha = \frac{4/3}{4} = \frac{1}{3}.$$



ΘΕΜΑ Δ



Οι φθίνουσες καμπύλες (2) και (3) αντιστοιχούν στα αντιδρώντα, των οποίων η συγκέντρωση μειώνεται με την πάροδο του χρόνου, ενώ οι αύξουσες καμπύλες (1) και (4) αντιστοιχούν στα προϊόντα, των οποίων η συγκέντρωση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι στο χρονικό διάστημα t_1-t_2 για τα δύο αντιδρώντα είναι

$$\Delta c_{(2)} = 4-6 = -2 \text{ M} \text{ και } \Delta c_{(3)} = 4-5 = -1 \text{ M, δηλαδή το πηλίκο } \frac{\Delta c_{(2)}}{\Delta c_{(3)}} = \frac{2}{1}.$$

Όμως, οι μεταβολές των συγκεντρώσεων για το ίδιο χρονικό διάστημα t_1-t_2 είναι ανάλογες με τους στοιχειομετρικούς συντελεστές των σωμάτων στη χημική εξίσωση που περιγράφει την αντίδραση.

Επομένως:

Η καμπύλη (2) αντιστοιχεί στο αντιδρών B και η καμπύλη (3) στο αντιδρών A.

Αντίστοιχα, στο χρονικό διάστημα t_1-t_2 για τα δύο προϊόντα είναι $\Delta c_{(1)} = 9-6 = 3 \text{ M}$ και

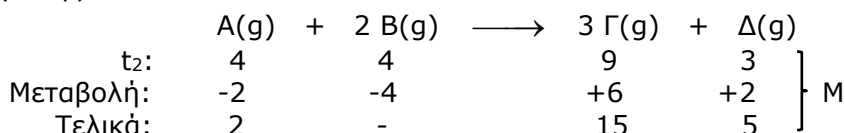
$$\Delta c_{(4)} = 3-2 = 1 \text{ M, δηλαδή το πηλίκο } \frac{\Delta c_{(1)}}{\Delta c_{(4)}} = \frac{3}{1}.$$

Επομένως, με βάση και πάλι τους στοιχειομετρικούς συντελεστές:

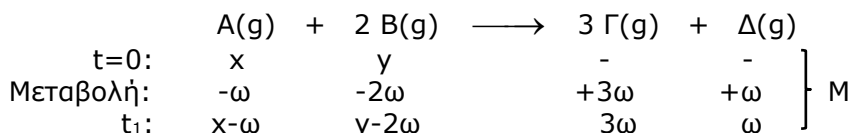
Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο προϊόν Γ και η καμπύλη (4) στο προϊόν Δ.

β) Στο χρονικό διάστημα t_1-t_2 ($\Delta t=100$ s) η συγκέντρωση του Γ [καμπύλη (1)] μεταβλήθηκε κατά $\Delta[\Gamma]=9-6=3$ M, οπότε η μέση ταχύτητα σχηματισμού του Γ σ' αυτό το χρονικό διάστημα ήταν: $v_r = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{3 \text{ M}}{100 \text{ s}} = 0,03 \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$.

γ) Από τη χρονική στιγμή t_2 μέχρι το τέλος της αντίδρασης, η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης αποδίδεται στον πίνακα:



δ) Αν οι αρχικές συγκεντρώσεις των A και B ήταν $[A]_{\text{αρχ}}=x$ M και $[B]_{\text{αρχ}}=y$ M, τότε από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή t_1 , η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης αποδίδεται στον πίνακα:

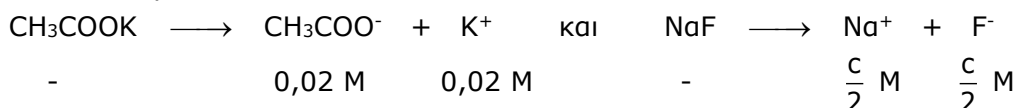


Τη χρονική στιγμή t_1 είναι: $[\Delta]=2$ M άρα $\omega=2$
 $[A]=5$ M άρα $x-\omega=5 \Rightarrow x-2=5 \Rightarrow x=7$
 $[B]=6$ M άρα $y-2\omega=6 \Rightarrow y-4=6 \Rightarrow y=10$

Δηλαδή, οι αρχικές συγκεντρώσεις των δύο αντιδρώντων ήταν $[A]_{\text{αρχ}}=7$ M και $[B]_{\text{αρχ}}=10$ M.

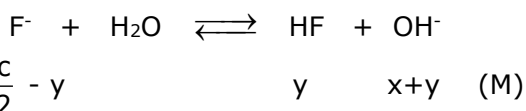
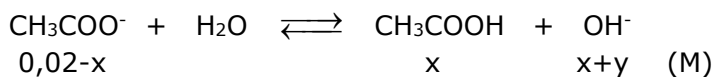
Δ2.α) Αναμιγνύουμε V L διαλύματος CH_3COOK 0,04 M με V L διαλύματος NaF c M. Είναι $n_{\text{CH}_3\text{COOK}}=0,04V$ mol και $n_{\text{NaF}}=cV$ mol, οπότε στο τελικό διάλυμα, όγκου 2V L, οι συγκεντρώσεις των δύο αλάτων θα είναι $c_{\text{CH}_3\text{COOK}} = \frac{0,04V \text{ mol}}{2V \text{ L}} = 0,02 \text{ M}$ και $c_{\text{NaF}} = \frac{c}{2} \text{ M}$.

Στο τελικό διάλυμα:



Τα κατιόντα K^+ και Na^+ δεν αντιδρούν με το νερό, αφού προέρχονται από τις ισχυρές βάσεις KOH και NaOH αντίστοιχα.

Αντίθετα, τα ανιόντα αντιδρούν, ως συζυγείς βάσεις των ασθενών οξέων CH_3COOH και HF:



Είναι $\text{pH}=9 \Rightarrow \text{pOH}=5 \Rightarrow [\text{OH}^-]=10^{-5} \text{ M}$, δηλαδή $x+y=10^{-5}$ (1)

$$K_b(\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow 10^{-9} \approx \frac{x \cdot 10^{-5}}{0,02} \Rightarrow x = 2 \cdot 10^{-6}$$

Από την (1) προκύπτει τότε: $y = 8 \cdot 10^{-6}$

$$K_b(\text{F}^-) = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{ HF}}} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \Rightarrow 10^{-10} \approx \frac{8 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-5}}{\frac{c}{2}} \text{ και τελικά } c = 1,6$$

β) Στο διάλυμα Υ3 είναι $[\text{OH}^-]_3 = 10^{-5} \text{ M}$, οπότε αν είναι $V \text{ L}$ ο ζητούμενος όγκος, αυτός θα περιέχει ποσότητα ιόντων OH^- ίση με $n_3 = 10^{-5} \cdot V \text{ mol}$.

Στο διάλυμα Υ4 είναι $\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 4 \Rightarrow [\text{OH}^-]_4 = 10^{-4} \text{ M}$, οπότε σε όγκο 20 mL ή $0,02 \text{ L}$ του Υ4 περιέχεται ποσότητα ιόντων OH^- ίση με $n_4 = 10^{-4} \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$.

Είναι $n_3 = n_4$, άρα $10^{-5} \cdot V = 2 \cdot 10^{-6}$ και τελικά $V = 0,2 \text{ L}$ ή 200 mL .

γ) $_{11}\text{Na}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6$ ή $\text{K}^2 \text{L}^8$
 $_{19}\text{K}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ ή $\text{K}^2 \text{L}^8 \text{M}^8$

Το ιόν K^+ έχει περισσότερες ηλεκτρονιακές στιβάδες από το Na^+ , ενώ το δραστικό πυρηνικό φορτίο των δύο ιόντων είναι, κατά προσέγγιση, το ίδιο ($11 - 2 = 9$ για το Na^+ και $19 - 10 = 9$ για το K^+). Έτσι, η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ασθενέστερη στο ιόν K^+ , οπότε αυτό έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ιόν Na^+ .

δ) Μεταξύ των σωματιδίων $\text{Na}^+ - \text{H}_2\text{O}$, όπως και μεταξύ των $\text{K}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ασκούνται ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις ιόντος-διπόλου.

Οι δυνάμεις αυτές είναι ισχυρότερες όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο του ιόντος και όσο μικρότερο το μέγεθός του (αφού το δίπολο μόριο που συμμετέχει είναι το ίδιο και στα δύο ζεύγη: H_2O).

Τα δύο ιόντα Na^+ και K^+ έχουν το ίδιο φορτίο, το ιόν Na^+ όμως έχει μικρότερο μέγεθος, άρα ισχυρότερες δυνάμεις παρατηρούνται μεταξύ Na^+ και H_2O .

Δ3. Οι ποσότητες της γλυκόζης στα τρία διαλύματα είναι από αριστερά προς τα δεξιά:

$$n_A = (0,6 \frac{\text{mol}}{\text{L}}) \cdot (0,5 \text{ L}) = 0,3 \text{ mol}, \quad n_B = 1 \cdot 0,5 = 0,5 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_\Gamma = 0,4 \cdot 0,5 = 0,2 \text{ mol}$$

Τα διαλύματα Α και Γ είναι υποτονικά σε σχέση με το Β, αφού $c_A < c_B$ και $c_\Gamma < c_B$, οπότε θα παρατηρηθεί ώσμωση από τα διαλύματα Α και Γ προς το διάλυμα Β. Δηλαδή, θα μειωθούν οι όγκοι των διαλυμάτων Α και Γ, ενώ θα αυξηθεί ο όγκος του διαλύματος Β.

Όταν οι μεμβράνες σταθεροποιηθούν, τα τρία διαλύματα θα έχουν πλέον ίσες συγκεντρώσεις. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας παραμένει σε κάθε διάλυμα ίση με την αρχική, αφού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης διέρχονται μόνο μόρια νερού. Έτσι, αν είναι V_A , V_B και V_Γ οι τελικοί όγκοι των τριών διαλυμάτων, θα ισχύει:

$$c_A = c_B = c_\Gamma \quad \text{ή} \quad \frac{0,3 \text{ mol}}{V_A} = \frac{0,5 \text{ mol}}{V_B} = \frac{0,2 \text{ mol}}{V_\Gamma} \Rightarrow V_B = \frac{5}{3} V_A \quad \text{και} \quad V_\Gamma = \frac{2}{3} V_A$$

$$\text{Όμως } V_A + V_B + V_\Gamma = 1,5 \text{ L, άρα } V_A + \frac{5}{3} V_A + \frac{2}{3} V_A = 1,5 \text{ L} \Rightarrow V_A = 0,45 \text{ L}$$

$$\text{Οπότε: } V_B = 0,75 \text{ L} \quad \text{και} \quad V_\Gamma = 0,3 \text{ L}$$