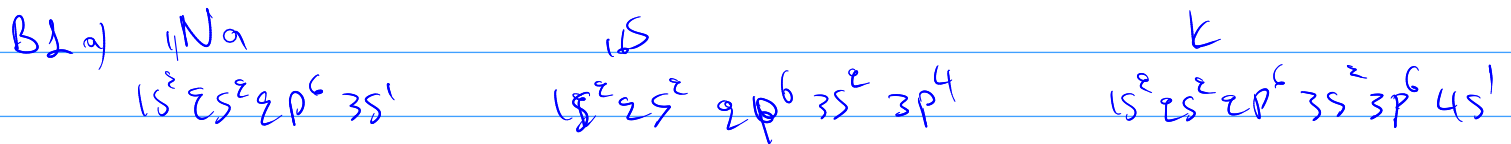


ΘΕΜΑ Α

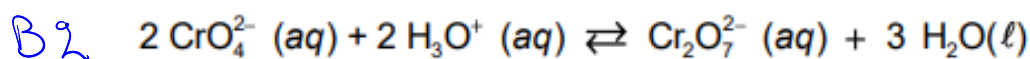
A1 β, A2 γ, A3 α, A4 β, A5 δ

ΘΕΜΑ Β



Μεγαλύτερη r στο K ανήκει $4^{\text{η}}$ περίοδος
 Na , s (δία(3^η)) περίοδος και επειδή σε μια περίοδο
 n r αυξάνει δεξιά \rightarrow αριστερά. $r_{\text{Na}} > r_{\text{S}}$
Άρα $r_{\text{K}} > r_{\text{Na}} > r_{\text{S}}$

β) 5 μεγάλα άτομα από Na και μικρότερα
ατομική ακτίνα άρα αποσταθεροποίηση δύσκολο
έσο σε $E_i(\text{s}) > E_i(\text{Na})$



Με την προσθήκη H_2SO_4 αυξάνεται η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ άρα η
ισορροπία προς δεξιά και έχω αυξημένη $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ άρα
πορτοκάλι

Με προσθήκη NaOH έχω $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ άρα
 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μειώνεται άρα ισορροπία προς αριστερά
άρα $[\text{CrO}_4^{2-}]$ αυξάνεται άρα κίτρινο

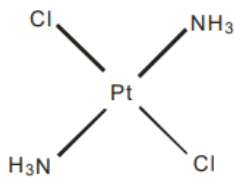
B3 Το 1ον He^+ είναι υδρογονοειδές και οι
ενέργειες των υποστρωμάτων είναι εκφυλισμένες
άρα $4p \rightarrow 3s$ και $4p \rightarrow 3d$ δίνουν πρώτο
 1ον ενεργειακό άρα και $f_1 = f_2$

B4 α) Όσο πιο έντονο είναι το -I τόσο πιο ισχυρό το οξύ δηλ και όποτε πκα ↓

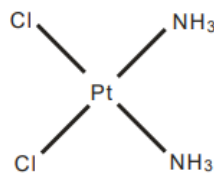
Βασή του πινάκα έχουμε $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{HO}^- < \text{F}^- < \text{NO}_2^-$

β) Στο οξύ CF_3COOH έχουμε 3 υποκαταστάσεις με -I σε αντίθεση με το CHF_2COOH που έχει έναν υποκαταστάση. Έτσι CF_3COOH ισχυρότερο του CHF_2COOH

Β5.



Δομή Α



Δομή Β

Στην δομή Α τα μόρια του NH_3 βρίσκονται σε μια ίδια ευθεία και οι διπολικές τους ροπές εξουδετέρω. Ομοίως και τα άτομα του Cl. Άρα δομή Α μη διπολική. Στην δομή Β δε συμβαίνει το παραπάνω ούτε με $\neq 0$ άρα διπολικό μόριο.

Άλλα το μόριο διαλύουν ομοία και το νερό είναι διπολικό μόριο, οπότε η δομή Β είναι περισσότερο διαλυτή στο H_2O .

ΘΕΜΑ Γ.

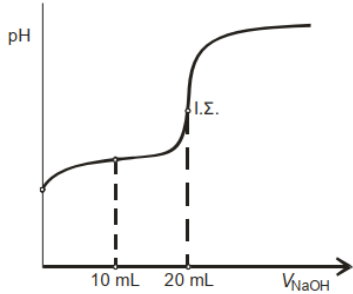
Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα (Y_1 και Y_2) ίσων συγκεντρώσεων και όγκου 20 mL το καθένα.

Το διάλυμα Y_1 περιέχει το ασθενές οξύ HA ($K_a = 10^{-6}$).

Το διάλυμα Y_2 περιέχει την ασθενή βάση B ($K_b = 10^{-6}$).

Γ1. Το διάλυμα Y_1 ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M.

Η καμπύλη ογκομέτρησης του Y_1 δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1

α. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του HA στο διάλυμα Y_1 (μονάδες 3).

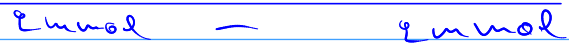
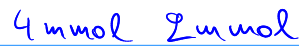
β. Να υπολογίσετε την τιμή του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος, όταν έχουν προστεθεί 10 mL από το πρότυπο διάλυμα (μονάδες 3).

α) Από διαγραφή $V_{NaOH} = 20 \text{ mL}$
για 20 I.Σ.

Στο I.Σ. $n_{οξος} = n_{βασης} \Rightarrow$

$$c \cdot V = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \Rightarrow c = 0,2 \text{ (HA, B)}$$

β) Όταν έχουμε 10 mL NaOH.



$$[HA] = [NaA] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} \text{ M}$$

Ρυθμιστικό Δ/μα

$$pH = pK_a + \log \frac{C_b}{C_a} = pK_a = 6$$

Στο I.Σ. έχουμε $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$



$$[NaA] = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} \text{ M} = 0,1 \text{ M} = c$$



$$K_b(A^-) = \frac{K_w}{K_a(HA)} = 10^{-6}$$

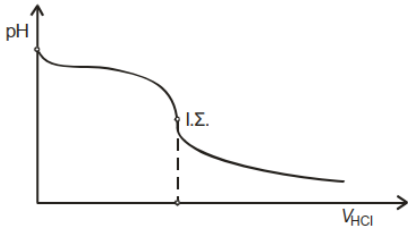
προσεγγ.

$$K_b(A^-) = \frac{x^2}{c} \Rightarrow x = 10^{-4,5} \text{ M}$$

$$pH = 9,5$$

Γ2. Το διάλυμα Y₂ ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M.

Η καμπύλη ογκομέτρησης δίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2

- α. Να υπολογίσετε τον όγκο του προτύπου διαλύματος που καταναλώθηκε μέχρι το ισοδύναμο σημείο (μονάδες 3).
 β. Να υπολογίσετε την τιμή του pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (μονάδες 3).

$$K_a(BH^+) = \frac{K_w}{K_b(B)} = 10^{-8}$$

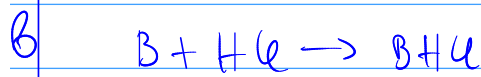
$$[BH^+] = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} M = 0,1 M = C_2$$

Με προσεγγ. $K_a(BH^+) = \frac{y^2}{C_2} \Rightarrow y = 10^{-4,5} M$
 $pH = 4,5$

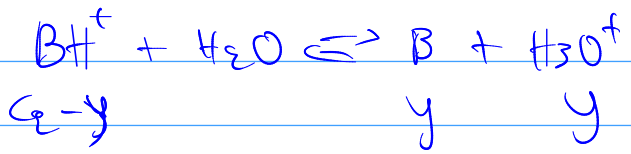
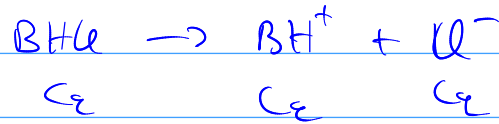
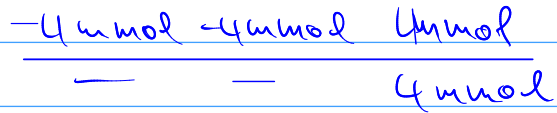
α) Σζο I. Σ. (εχει)

$$n_{oz} = n_{εισως} \Rightarrow$$

$$C_{HCl} V_{HCl} = C \cdot V \Rightarrow V_{HCl} = 20 ml$$



$$4 \text{ mmol} \quad 4 \text{ mmol}$$



Γ3. Δίνονται οι ακόλουθοι δείκτες:

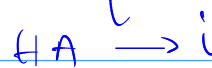
- κίτρινο της αλιζαρίνης με $pK_a = 11$
- πορφυρό της βρωμοκρεσόλης με $pK_a = 6,4$
- ηλιανθίνη με $pK_a = 3,5$.

Να αιτιολογήσετε ποιος από τους παραπάνω δείκτες είναι καταλληλότερος για την ογκομέτρηση καθενός από τα διαλύματα Y₁ και Y₂.

Μονάδες 6

Γ4. Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα αρχικά διαλύματα Y₁ και Y₂. Θα προκύψει διάλυμα όξινο, βασικό ή ουδέτερο (μονάδα 1); Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας (μονάδες 2).

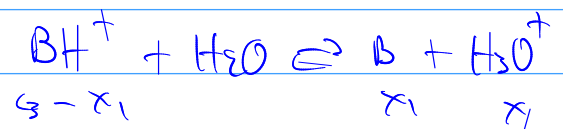
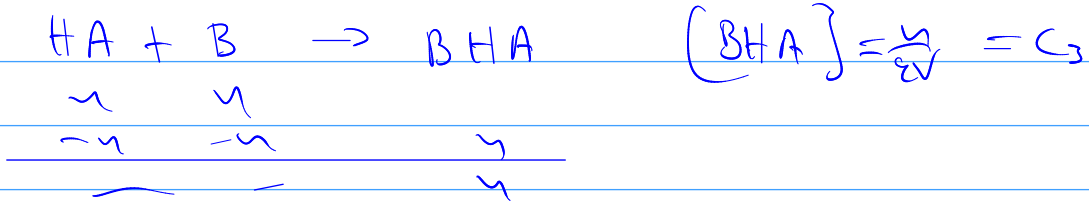
Το διάλυμα του NaA έχει $pH = 9,5$ οπότε στην κατακόρυφο ως ογκομετρώμενος βρίσκεται το κίτρινο ως αλφ. οπότε



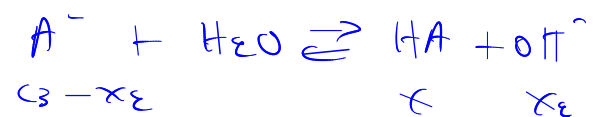
Ομοίως το BHCl $pH = 4,5$ επιλέγω το B → iii

Γ4. $n_{HA} = CV = n_B = n$. $C_3 = \frac{n}{2V}$

Αρα



Επειδή $K_a(BH^+) = K_b(A^-) = 10^{-8}$



θα έχω $x_1 = x_2$ αρα ουδέτερο.

Γ5. Με αποκλειστικό κριτήριο ότι η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού είναι ενδόθερμη διαδικασία, να εξηγήσετε πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης.

Μονάδες 4

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

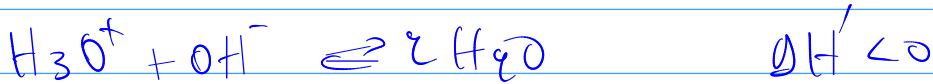
Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

Καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι τιμές K_a , K_b και K_w να θεωρήσετε ότι δεν μεταβάλλονται.

Η αντίδρ. του αυτοϊοντισμού είναι:



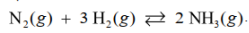
αρα



Αρα η εξουδετέρωση είναι εξωθερμη οποτε η θερμοκρασια αυξανεται.

ΘΕΜΑ Δ.

Η αμμωνία (NH_3) είναι ένα σπουδαίο βιομηχανικό αέριο με πολλές χρήσεις. Ισομοριακό αέριο μίγμα N_2 και H_2 εισάγεται σε θερμαινόμενο σωλήνα θερμοκρασίας $\theta^\circ\text{C}$ παρουσία καταλύτη, οπότε συντίθεται η αμμωνία NH_3 , σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:

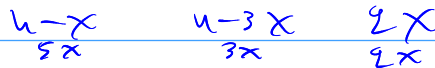
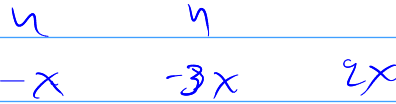
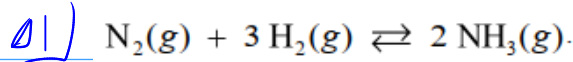


Το εξερχόμενο αέριο μίγμα εισάγεται σε δοχείο όγκου V_1 και η σύστασή του παραμένει σταθερή.

Δ1. Αν το μίγμα περιέχει 20% v/v NH_3 , να βρείτε την απόδοση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε.

Μονάδες 6

Δ2. Τα συνολικά μολ των αερίων στο δοχείο είναι 10 και η πιο πάνω αντίδραση έχει $K_c = \frac{20}{27}$ στους $\theta^\circ\text{C}$. Να υπολογίσετε τον όγκο V_1 του δοχείου.



$$\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{ολ}}} = \frac{20}{100} \Rightarrow \frac{2x}{n-2x} = \frac{1}{5} \Rightarrow n = 6x$$

Το H_2 βρίσκεται σε ελλείμμα αρα $a = \frac{3x}{n} = \frac{3x}{6x} = \frac{1}{2}$ ή 50%

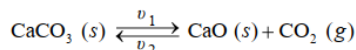
Δ2) Αφου $n_{\text{ολ}} = 10 \text{ mol} \Rightarrow 6x = 10 \text{ mol} \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$.

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow \frac{20}{27} = \frac{\frac{4}{V_1^2}}{\frac{5}{V_1} \frac{27}{V_1^3}} \Rightarrow \frac{20 \cdot 5 \cdot 27}{27 \cdot 4} = V_1^2 \Rightarrow$$

$$V_1 = 5 \text{ L}$$

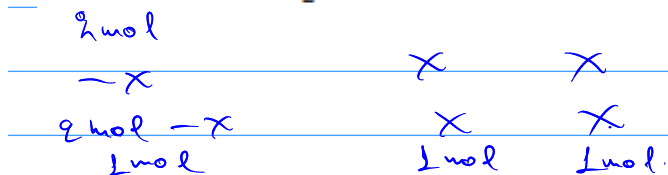
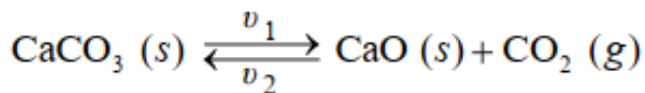
23. Ένα από τα παραπροϊόντα της βιομηχανικής παρασκευής της αμμωνίας (NH_3) είναι το διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , το οποίο χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανθρακικού ασβεστίου $\text{CaCO}_3 (s)$.

Σε δοχείο σταθερού όγκου $V_2 = 1 \text{ L}$ εισάγονται $2 \text{ mol CaCO}_3 (s)$. Το δοχείο θερμαίνεται στους $\theta^\circ\text{C}$, οπότε το $\text{CaCO}_3 (s)$ διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του CO_2 είναι $v = 0,4 \text{ M/min}$ και ο βαθμός διάσπασης του $\text{CaCO}_3 (s)$ είναι $0,5$. Αν οι αντιδράσεις και προς τις δύο κατευθύνσεις της χημικής ισορροπίας είναι στοιχειώδεις (απλές) τότε:

- να γράψετε τον νόμο ταχύτητας της αντίδρασης διάσπασης του $\text{CaCO}_3 (s)$ (μονάδες 2), καθώς και τον νόμο της αντίθετης αντίδρασης (μονάδες 2).
- να υπολογίσετε τις τιμές και τις μονάδες των σταθερών ταχύτητας k_1 και k_2 (μονάδες 4).
- να υπολογίσετε τα mol του CO_2 που πρέπει να αφαιρεθούν από το δοχείο, ώστε η πίεση σε αυτό να υποδιπλασιαστεί υπό σταθερή θερμοκρασία (μονάδες 5).



$$a = \frac{x}{u} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{x}{2 \text{ mol}} \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

α. Τα solid δεν "μηνιουνν" στο νομο της ταχυτητας

$$v_1 = k_1$$

$$v_2 = k_2 [\text{CO}_2]$$

β. $v_1 = v_{\text{αρχ}} \cdot (\text{CO}_2) \Rightarrow k_1 = 0,4 \text{ M/min}$

Στην ισορροπία $k_1 = k_2 \Rightarrow 0,4 \frac{\text{M}}{\text{min}} = k_2 \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \Rightarrow$

$$k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$$

γ. $k_c = (\text{CO}_2) = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \Rightarrow k_c = 1$

Αρα όσο υπάρχει X.I. η πίεση θα είναι σταθερή. Α)Ιαν

$$\frac{P k_1}{\frac{P}{V} v_1} = \frac{v_1 (\text{αερικών}) RT}{v_2 (\text{αερικών}) RT} \Rightarrow z = \frac{1 \text{ mol}}{v_2 (\text{αερικών})} \Rightarrow$$

$$v_2 (\text{αερικών}) = \frac{1}{2} \text{ mol}$$

Για να έχω $v(\text{CO}_2) < 1 \text{ mol}$ θα πρέπει να διασπαστεί ολόκληρο το CaCO_3 ώστε να μείνω X.I. και αυτό θα συμβεί αν αφαιρέσω συνολικά $1,5 \text{ mol}$ από το παραμυθένο CO_2

Βασίλης Δουκαζής