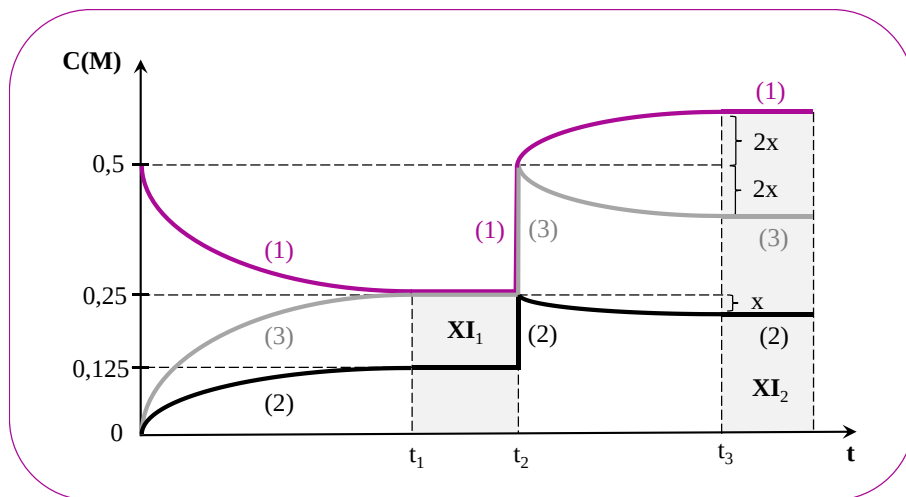


ΓΙΩΡΓΟΣ ΜΑΡΝΕΡΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΧΗΜΕΙΑ Γ ΛΥΚΕΙΟΥ

ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025

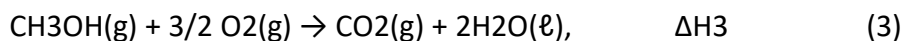
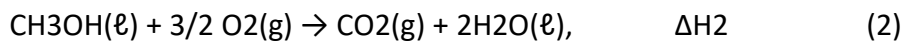


20 ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ ΣΕ ΟΛΗ ΤΗΝ ΥΛΗ ΜΕ ΤΙΣ
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΤΟΥΣ

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ 1^ο

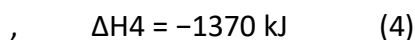
A. i. Δίνονται οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις



Να εξετάσετε αν οι ενθαλπίες ΔH_1 , ΔH_2 και ΔH_3 έχουν θετική ή αρνητική τιμή και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ii. Εφαρμόζοντας τους νόμους της θερμοχημείας να συγκρίνετε τη ΔH_2 και ΔH_3 .

iii. Για την κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη (A) δίνεται η παρακάτω θερμοχημική εξίσωση.



Να βρείτε τον συντακτικό τύπο της αλκοόλης (A) αν κατά την καύση 9,2 g της (A) σύμφωνα με την παραπάνω θερμοχημική εξίσωση εκλύονται 274 kJ.

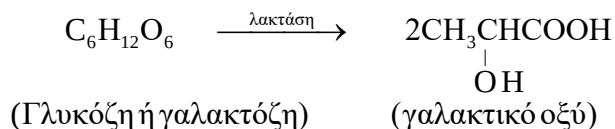
Δίνονται ΑΓ: C = 12, H = 1, O = 16

iv. Η θερμοχημική εξίσωση (1) είναι η εξαέρωση της CH_3OH , ενώ η παρακάτω θερμοχημική εξίσωση (5) είναι η εξαέρωση της αλκοόλης (A)



Να συγκρίνετε τις τιμές των μεταβολών ενθαλπίας ΔH_1 και ΔH_5

B. Μία σημαντική ιδιότητα των σακχάρων είναι ότι υφίστανται ζυμώσεις (ενζυματικές διασπάσεις). Σημαντική ζύμωση είναι η γαλακτική ζύμωση κατά την οποία παράγεται το γαλακτικό οξύ σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η γαλακτική ζύμωση συντελείται κατά την παρασκευή διαφόρων γαλακτοκομικών προϊόντων όπως γιαούρτι ξινόγαλα κ.λπ. Η % w/w περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ είναι και δείκτης της ποιότητας των τροφίμων.

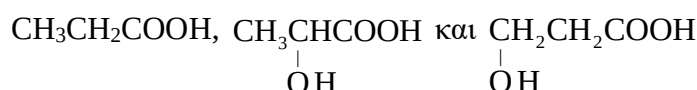
Από ένα γιαούρτι λαμβάνουμε ένα δείγμα μάζας 20 g τα οποία διαλύονται σε νερό οπότε σχηματίζεται διάλυμα ($\Delta 3$) όγκου 60 mL. Στη συνέχεια ογκομετρούμε το διάλυμα $\Delta 3$ με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,05 M. Για το ισοδύναμο

σημείο της ογκομέτρησης απαιτήθηκαν 40 mL του προτύπου διαλύματος. Να υπολογίσετε:

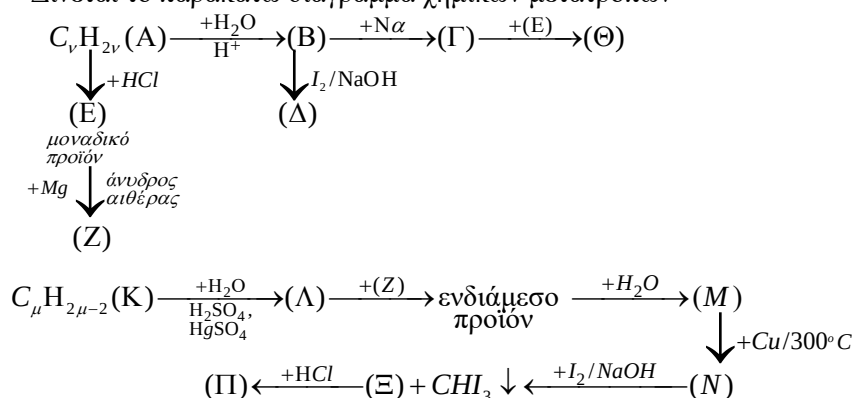
- Την % w/w περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε γαλακτικό οξύ.
- το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο
- την $[H_3O^+]$, του ογκομετρούμενου διαλύματος όταν έχουν προστεθεί 20 mL του προτύπου διαλύματος.

Δίνονται $\theta = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, όπου $K_a(\text{γαλακτικού οξέος}) = 2 \cdot 10^{-4}$ και $K_w = 10^{-14}$.

Με βάση τη μοριακή τους δομή, να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων:



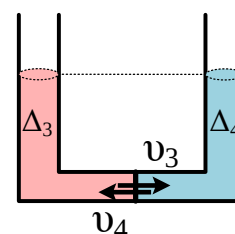
Γ. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



- Αν οι ενώσεις Θ και Μ είναι ισομερείς να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Π .
- Σε ένα δοχείο περιέχεται ένα καθαρό υγρό το οποίο είναι μια από τις ενώσεις Β , Λ , Ν , Π . Πως μπορούμε να ταυτοποιήσουμε πειραματικά το περιεχόμενο του δοχείου αν διαθέτουμε τα παρακάτω χημικά αντιδραστήρια: διάλυμα NaHCO_3 , μεταλλικό Na και αντιδραστήριο Fehling.
- Να συμπληρώσετε της χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων:
 - $\text{Ζ} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\Delta + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$
 - $\Lambda + \text{αντιδραστήριο Tollens}$
 - $\Gamma + \text{H}_2\text{O}$

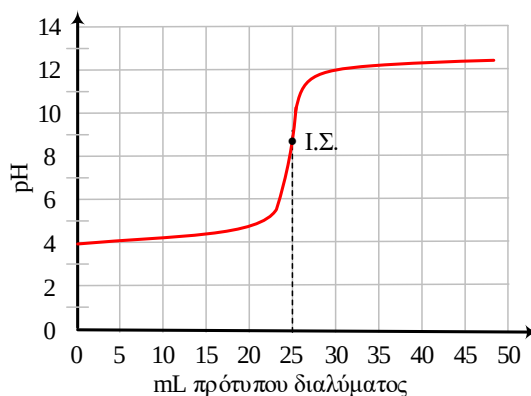
ΘΕΜΑ 2^ο

Α. Υδατικό διάλυμα (Δ_3) ζάχαρης ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) συγκέντρωσης 0,2 M φέρεται σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης με υδατικό διάλυμα (Δ_4) του άλατος M_2A_x συγκέντρωσης 0,04 M, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Τα διαλύματα Δ_3 και Δ_4 έχουν την ίδια θερμοκρασία. Μετά την επαφή μέσω της ημιπερατής μεμβράνης η στάθμη των δύο διαλυμάτων Δ_3 και Δ_4 παραμένει σταθερή, δηλαδή δεν παρατηρείται ανύψωση της στάθμης κάποιου διαλύματος. Να βρείτε τον μοριακό τύπο του άλατος M_2A_x .



B.

Ογκομετρούμε 25 mL ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει το ασθενές οξύ HA και το αλάτι του NaA με συγκέντρωση c το καθένα με πρότυπο υδατικό διάλυμα HCl 0,1 M ή πρότυπο υδατικό διάλυμα NaOH 0,1 M. Στο διπλανό διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη της ογκομέτρησης.



α. Να εξηγήσετε ποιο πρότυπο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε στην ογκομέτρηση.

β. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα για το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης απαιτούνται 25 mL του πρότυπου διαλύματος, ενώ το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος πριν από την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος είναι 4. Να υπολογίσετε το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

γ. Ποιοι από τους παρακάτω δείκτες είναι κατάλληλοι για την ογκομέτρηση:

i. κυανό βρωμοφαινόλης (3,0 – 4,6) **ii.** Κυανό θυμόλης (8,0 – 9,6)

iii. Ερυθρό φαινόλης (6,8 – 8,2);

δ. Αν για την ογκομέτρηση του ρυθμιστικού διαλύματος είχε χρησιμοποιηθεί το άλλο πρότυπο διάλυμα ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου θα είχε μεγαλύτερη ή μικρότερη ακρίβεια;

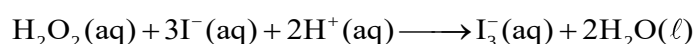
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Γ. Η διάσπαση του H_2O_2 σε H_2O και O_2 καταλύεται και από το ένζυμο καταλάση. Η πατάτα πέρα από το άμυλο περιέχει και το ένζυμο καταλάση. Σε δύο άδεια καθαρά δοχεία μεταφέρουμε από 50 mL διαλύματος υπεροξειδίου. Στο ένα ποτήρι ρίχνουμε μία φέτα από φρέσκια πλυμένη πατάτα.

1. Τι παρατηρούμε στα δύο ποτήρια.

2. Αν ψήσουμε πριν την πατάτα και μετά τη ρίξουμε στο διάλυμα θα υπάρξει κάποια διαφορά;

Δ. Τα ιόντα ιωδίου (I^-) σε όξινο διάλυμα οξειδώνονται από υπεροξείδιο του υδρογόνου προς ιόντα τριωιδίου (I_3^-) σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση.



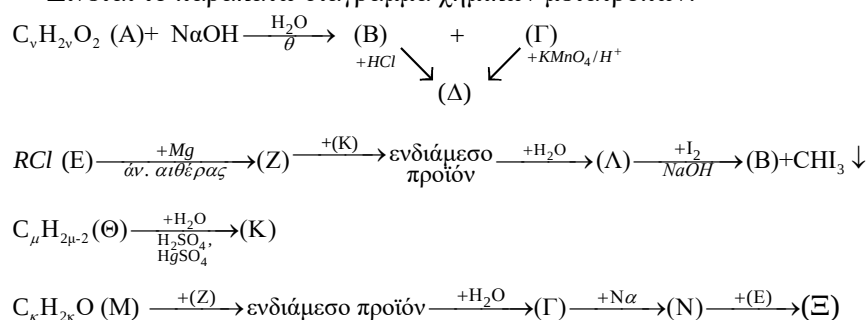
Έγιναν τέσσερα πειράματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις και προσδιορίστηκαν οι αρχικές ταχύτητες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πείραμα	$[H_2O_2]$	$[I^-]$	$[H^+]$	Αρχική ταχύτητα (M/s)
---------	------------	---------	---------	-----------------------

1°	0,01 M	0,01 M	$5 \cdot 10^{-3}$ M	$1,15 \cdot 10^{-6}$
2°	0,02 M	0,01 M	$5 \cdot 10^{-3}$ M	$2,30 \cdot 10^{-6}$
3°	0,01 M	0,02 M	$5 \cdot 10^{-3}$ M	$2,30 \cdot 10^{-6}$
4°	0,01 M	0,01 M	$1 \cdot 10^{-3}$ M	$1,15 \cdot 10^{-6}$

1. Να προσδιορίσετε το νόμο της ταχύτητας της αντίδρασης
2. Να προσδιορίσετε την τιμή και τις μονάδες της σταθεράς k της αντίδρασης
3. Να προτείνετε ένα πιθανό μηχανισμό δύο σταδίων.

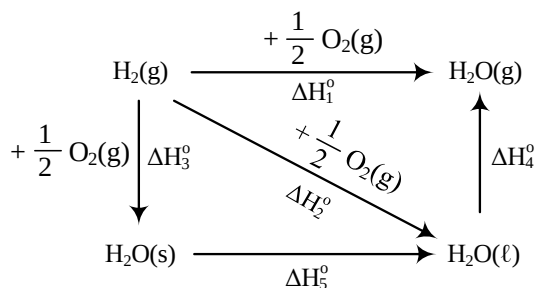
Ε. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών:



- α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Ξ αν οι ενώσεις (Λ) και (Ξ) είναι ισομερείς.
- β) Να προτείνετε ένα πειραματικό τρόπο διάκρισης των ενώσεων Α, Δ, Κ και Λ αν διαθέτουμε τα επόμενα χημικά αντιδραστήρια
 i) NaHCO_3 ii) I_2/NaOH iii) αντιδραστήριο Fehling
- γ) Να παρασκευάσετε με αντιδράσεις υποκατάστασης τις ενώσεις Α, Λ, Ξ.

ΘΕΜΑ 3°

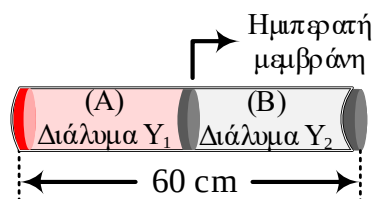
Α. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα που αφορά τις τρεις μορφές του H_2O , δηλαδή $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$



Να συγκρίνετε τις ενθαλπίες ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 και να εξετάσετε πότε εκλύεται μεγαλύτερο ποσό θερμότητας. Όταν σχηματίζεται 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ ή 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ από τα συστατικά του.

B.

1. Το οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο του διπλανού σχήματος έχει μήκος 60 cm και χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη (A) και (B) με ημιπερατή μεμβράνη, η οποία μπορεί να κινείται ελεύθερα. Το ένα μέρος (A) γεμίζεται πλήρως με υδατικό διάλυμα Y_1



$C_6H_{12}O_6$ (γλυκόζη) συγκέντρωσης 1 M, ενώ το άλλο μέρος (B) γεμίζεται πλήρως με υδατικό διάλυμα Y_2 NaOH συγκέντρωσης επίσης 1 M. Τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία 25 °C. Η ταχύτητα διάχυσης των μορίων του H_2O μέσω της ημιπερατής μεμβράνης από το διάλυμα Y_1 προς το διάλυμα Y_2 είναι v_1 , ενώ από το διάλυμα Y_2 προς το διάλυμα Y_1 είναι v_2 .

α. Να εξηγήσετε αν θα συμβεί ώσμωση ή τα διαλύματα Y_1 και Y_2 βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία

β. Να υπολογίσετε πόσα cm θα μετακινηθεί η ημιπερατή μεμβράνη όταν αποκατασταθεί δυναμική ισορροπία εφόσον πραγματοποιηθεί ώσμωση.

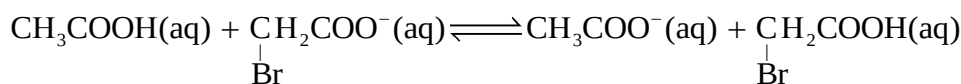
γ. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- στο διάλυμα Y_2 μετά την αποκατάσταση της δυναμικής ισορροπίας.

δ. Να σχεδιάσετε ποιοτικά τα διαγράμματα των ταχυτήτων v_1 και v_2 σε συνάρτηση με τον χρόνο.

2. Το οξικό η αιθανικό οξύ (CH_3COOH) είναι υγρό με χαρακτηριστική όξινη γεύση και αποπνικτική οσμή. Σε θερμοκρασία 16,5 °C στερεοποιείται και στη μορφή του αυτή ονομάζεται παγόμορφο (glacial) αφού μοιάζει με τον πάγο. Αναμιγνύεται με το νερό σε κάθε αναλογία και χρησιμοποιείται στην βιομηχανία τροφίμων (ως πρόσθετο) στην παραγωγή ξιδιού, στην παραγωγή της οξικής κυτταρίνης (αποτελεί τη βάση στα φωτογραφικά φιλμ) κ.λ.π.

α. Το οξικό οξύ (CH_3COOH) έχει υψηλό σημείο ζέσης (118,1 °C) ενώ σε αέρια κατάσταση βρέθηκε πειραματικά ότι έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 120 δηλαδή διπλάσια της πραγματικής ($M_r(CH_3COOH)=60$). Να εξηγήσετε τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα.

β. Δίνεται η παρακάτω πρωτολυτική ισορροπία



i. Λαμβάνοντας υπόψιν τη μοριακή δομή των οξέων να εξηγήστε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η παραπάνω ισορροπία

ii. Να γράψετε και να αποδείξετε τη σχέση που συνδέει τη σταθερά K_c της παραπάνω ισορροπίας με τις σταθερές ιοντισμού των δύο οξέων που μετέχουν στην ισορροπία

Γ. 13,44L ενός αλκενίου (Δ), μετρημένα σε STP συνθήκες, πολυμερίζονται ποσοτικά οπότε παράγονται 25,2g πολυμερούς.

i) Να βρείτε τον συντακτικό τύπο του αλκενίου (Δ)

ii) Ομογενές ισομοριακό μείγμα του αλκενίου (Δ) και ενός υδρογονάνθρακα (Ε) περιέχει 0,3mol από κάθε συστατικό του. Το μείγμα χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος απαιτεί για την πλήρη υδρογόνωση του 6,72L H_2 σε STP συνθήκες παρουσία Ni. Το δεύτερο μέρος με περίσσεια Na ελευθερώνει 2,24L αερίου σε STP συνθήκες. Να βρείτε τον συντακτικό τύπο του υδρογονάνθρακα (Ε) και την μάζα του ιζήματος που καταβυθίζεται αν διαβιβάσουμε το τρίτο μέρος του μείγματος σε περίσσεια διαλύματος CuCl/NH_3 .

ΘΕΜΑ 4^ο

A.

α. Ποσότητα θείου ίση με 10,28 g διαλύεται σε κατάλληλο διαλύτη, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 100 ml του οποίου η ωσμωτική πίεση προσδιορίζεται πειραματικά (ωσμωμετρία) ίση με 9,84 atm σε θερμοκρασία 27 °C. Να υπολογίσετε:

i. Τη σχετική μοριακή μάζα (M_r) του θείου με βάση την ωσμωμετρία

ii. Την ατομικότητα του θείου

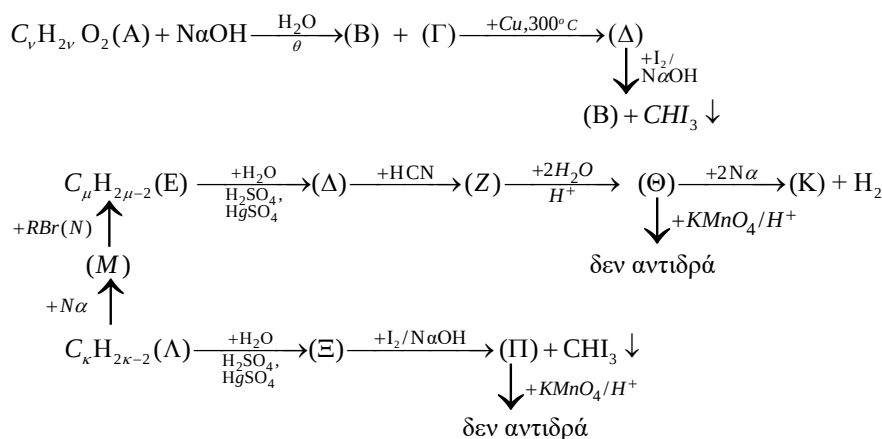
iii. Την ακριβή τιμή της σχετικής μοριακής μάζας του θείου και το % σφάλμα της πειραματικής του τιμής. Δίνονται $A_r(\text{S}) = 32$ και $R = 0,082 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K}$.

β. Το θείο απαντάται στη φύση συνήθως σε δύο κρυσταλλικές μορφές το ρομβικό θείο και το μονοκλινές θείο. Οι αντιδράσεις καύσης των δύο μορφών του θείου δίνονται από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



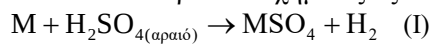
Αν για τις ενθαλπίες ΔH_1 , ΔH_2 στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ισχύει $\Delta H_1 < \Delta H_2$ να εξετάσετε ποια από τις δύο μορφές του θείου είναι η σταθερότερη.

B. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



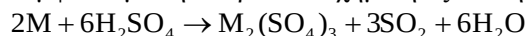
- α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Π, αν γνωρίζουμε ότι η ένωση Δ είναι το μοναδικό προϊόν που παράγεται από την επίδραση H₂O παρουσία H₂SO₄ και HgSO₄ στην ένωση Ε.
- β) Ποιες από τις ενώσεις Γ, Ε, Θ, Λ, Π
- Με διάλυμα CuCl/NH₃ σχηματίζουν ίζημα
 - Αποχρωματίζουν όξινο διάλυμα KMnO₄
 - Τα υδατικά τους διαλύματα έχουν pH < 7 σε θ = 25°C
 - Τα υδατικά τους διαλύματα έχουν pH > 7 σε θ = 25°C

Γ. Δίνονται οι παρακάτω χημικές εξισώσεις.



- α) Να συμπληρωθούν οι συντελεστές των εξισώσεων (I), (II).
- β) Αν η ποσότητα του μετάλλου Μ που αντέδρασε είναι 16,8gr και ο όγκος του διαλύματος KMnO₄ 0,3M που απαιτήθηκε ώστε να αντιδράσει με όλη την ποσότητα του παραγόμενου άλατος MSO₄ είναι 200ml, να υπολογίσετε την σχετική ατομική μάζα του μετάλλου Μ.
- γ) Ποσότητα του μετάλλου Μ ίση με $\frac{4}{3}$ mol αντιδρά με πυκνο-θερμο διάλυμα H₂SO₄

σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η ποσότητα του αερίου SO₂ που εκλύεται εισάγεται σε δοχείο σταθερού όγκου που περιέχει 2mol SO₃ και 0,5mol O₂ σε θερμοκρασία 27 °C.

Η σταθερά K_c στους 27 °C της ισορροπίας: $2SO_{2(g)} + O_{2(g)} \rightleftharpoons 2SO_{3(g)}$ είναι ίση με

10.

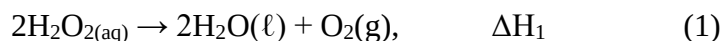
- Ποιος πρέπει να είναι ο όγκος του δοχείου ώστε οι ποσότητες των αερίων SO₂, O₂, SO₃ να παραμείνουν αμετάβλητες.
- Αυξάνουμε τη θερμοκρασία στους 127 °C οπότε στη νέα χημική ισορροπία που αποκαθίσταται η πίεση είναι 32,8 atm.

Να εξηγήσετε προς ποια κατεύθυνση μετατοπίστηκε η ισορροπία και να υπολογίσετε τη νέα K_c στους 127 °C

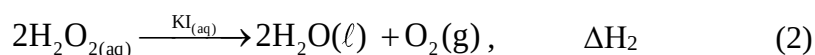
ΘΕΜΑ 5^ο

A.

α. Για την απολύμανση των πληγών χρησιμοποιείται υδατικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου ($\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$), το οποίο διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:

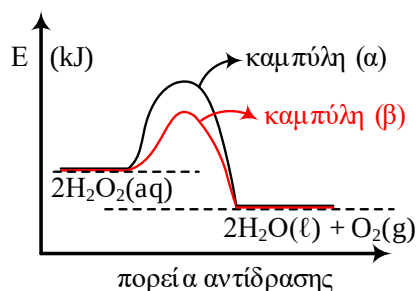


Η ίδια αντίδραση μπορεί να πραγματοποιηθεί καταλυτικά με την προσθήκη σταγόνων υδατικού διαλύματος ιωδιούχου καλίου ($\text{KI}_{(\text{aq})}$) σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



i. Να εξηγήσετε αν η κατάλυση είναι ομογενής ή ετερογενής και να συγκρίνετε τις ΔH_1 και ΔH_2 .

ii. Το ενεργειακό διάγραμμα των αντιδράσεων (1) και (2) είναι το παρακάτω:



Να εξηγήσετε:

- 1.** Σε ποια από τις αντιδράσεις (1) και (2) αναφέρεται κάθε μια από τις καμπύλες (α) και (β)
- 2.** Οι αντιδράσεις (1) και (2) είναι ενδόθερμες ή εξώθερμες;
- iii.** Σε κοινό σύστημα αξόνων να σχεδιάσετε τις καμπύλες που παριστάνουν τον αριθμό mol O_2 που εκλύεται κατά τη διάρκεια της αποσύνθεσης υδατικού διαλύματος H_2O_2 συγκέντρωσης 1 M και όγκου 500 ml σύμφωνα με τις αντιδράσεις (1) και (2)

B.

α. Σε κενό δοχείο όγκου 20 L εισάγουμε 0,4 mol στερεού CaCO_3 σε υψηλή θερμοκρασία θ οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία



Η σταθερά K_c της ισορροπίας είναι $K_c = 10^{-2}$. Να υπολογίσετε την ποσότητα του στερεού υπολείμματος στην ισορροπία (X.I.1) και την απόδοση της αντίδρασης. Δίνονται M_r : $\text{CaCO}_3 = 100$, $\text{CaO} = 56$.

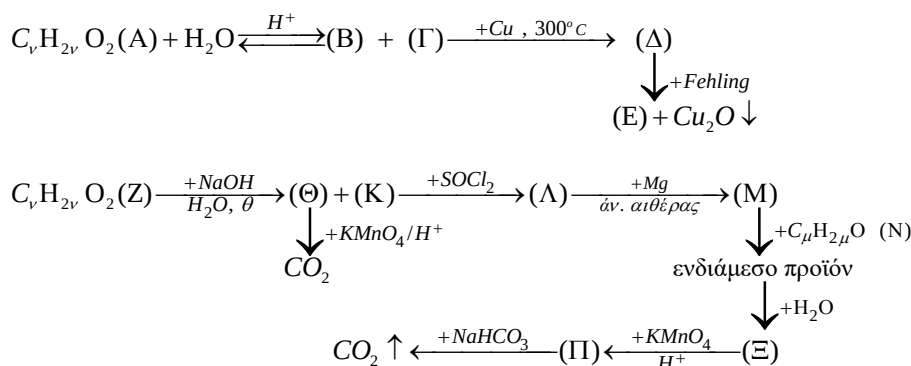
β. Στην κατάσταση ισορροπίας (X.I.1) προσθέτουμε 0,1 mol CO₂ με σταθερή τη θερμοκρασία και τον όγκο του δοχείου. Να υπολογίσετε τις ποσότητες (σε mol) όλων των σωμάτων και την απόδοση της αντίδρασης στη νέα χημική ισορροπία (X.I.2)

γ. Στην κατάσταση ισορροπίας (X.I.1) αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου στα 50 L. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία μετά από κάποιο χρονικό διάστημα οι ποσότητες των σωμάτων σταθεροποιούνται. Να υπολογίσετε τη νέα συγκέντρωση του CO₂ και τη νέα απόδοση της αντίδρασης.

δ. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας (X.I.1) αυξάνουμε τον όγκο του δοχείου στα 40 L με σταθερή τη θερμοκρασία και ταυτόχρονα προσθέτουμε 0,2 mol CO₂. Να συγκρίνετε την πίεση πριν και μετά την προσθήκη των 0,2 mol CO₂.

ε. Σε κενό δοχείο όγκου 15 L εισάγουμε 15 g στερεού CaCO₃ σε θερμοκρασία θ και μετά από κάποιο χρονικό διάστημα οι ποσότητες των σωμάτων της αντίδρασης σταθεροποιούνται. Πώς θα χαρακτηρίζατε τη συγκεκριμένη κατάσταση και ποια είναι η απόδοση της αντίδρασης.

Γ. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών

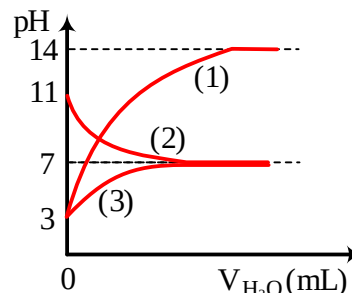


- α)** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Π αν γνωρίζουμε τα εξής
- i)** Η ένωση (Α) περιέχει 16σ δεσμούς στο μόριο της
 - ii)** Οι ενώσεις (Β) και (Γ) έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα (Mr)
 - iii)** Οι ενώσεις (Α) και (Ζ) είναι ισομερείς
 - iv)** Η ένωση (Ξ) κατά τη θέρμανση της με H₂SO₄ στους 170°C δεν αφυδατώνεται σε αλκένιο
- β)** Πως μπορούμε να διακρίνουμε τις ενώσεις (Δ) και (Ξ). Να αναφέρετε δύο αντιδράσεις από τις οποίες η μία να δίνει ορατό αποτέλεσμα με την ένωση (Δ) και η άλλη με την ένωση (Ξ).

ΘΕΜΑ 6^ο

A.

Υδατικό διάλυμα (Δ_1) του μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης 0,1 M αραιώνεται με προσθήκη νερού σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C. Στο διπλανό διάγραμμα φαίνεται η μεταβολή pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο του νερού που προστίθεται.



α. Ποια από τις καμπύλες (1), (2), (3) δείχνει τη μεταβολή pH κατά την προσθήκη νερού στο διάλυμα του οξέος HA. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

β. Να εξετάσετε αν το οξύ HA είναι ισχυρό ή ασθενές.

γ. Πώς μεταβάλλεται ο αριθμός mol των ιόντων H_3O^+ του οξέος HA κατά την αρραίωση του διαλύματος σε εννεαπλάσιο όγκο.

δ. Σε ποια από τις παρακάτω περιπτώσεις το διάλυμα μπορεί να αποκτήσει pH = 4. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

i. Προσθήκη ποσότητας HA (V, T: σταθερά).

ii. Αραίωση του διαλύματος σε εκατονταπλάσιο όγκο (T = σταθερή).

iii. Προσθήκη υδατικού διαλύματος HA στο οποίο ισχύει $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^6[\text{OH}^-]$.

iv. Προσθήκη αερίου HCl (V, T: σταθερά).

Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

ε. Υδατικό διάλυμα HCl (Δ_2) που έχει συγκέντρωση c_2 , έχει pH ίσο με το pH του διαλύματος (Δ_1) του οξέος HA. Αραιώνουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 σε δεκαπλάσιο όγκο το καθένα. Να δείξετε ότι για τις μεταβολές pH των δύο διαλυμάτων ισχύει η σχέση: $\Delta \text{pH}_2 = 2\Delta \text{pH}_1$.

στ. Αραιώνουμε το διάλυμα Δ_2 από όγκο V σε όγκο 10.000V σε σταθερή θερμοκρασία 25 °C.

i. Να εξηγήσετε γιατί το διάλυμα Δ_3 που προκύπτει από την αρραίωση είναι όξινο.

ii. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος Δ_3 να εξετάσετε πώς θα μεταβληθεί το pH του διαλύματος.

B. Το σημείο ζέσης της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 46$) είναι 78 °C ενώ το σημείο ζέσης του HCOOH ($M_r = 46$) είναι 101 °C.

1. Να δοθεί σύντομη εξήγηση

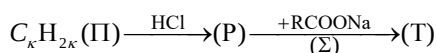
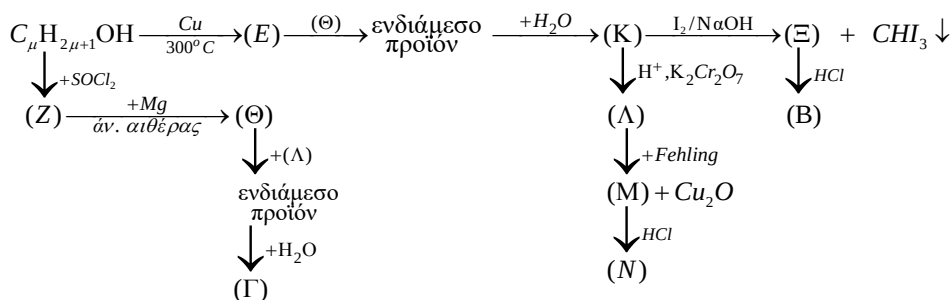
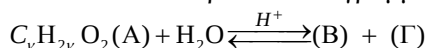
2. Με βάση τη μοριακή δομή να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HCOOH και CH_3COOH . Για το +I επαγωγικό φαινόμενο του $\text{H}-$ και του CH_3- ισχύει: $\text{H}- < \text{CH}_3-$.

3. Σε κατάλληλο διαλύτη (βενζόλιο C_6H_6) το CH_3COOH διμερίζεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Στη διμερή μορφή τα δύο μόρια του CH_3COOH συνδέονται μεταξύ τους με δύο δεσμούς υδρογόνου. Ποσότητα CH_3COOH ίση με 4,8 g διαλύεται σε διαλύτη βενζόλιο και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 200 mL στο οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία (I). Το διάλυμα της ισορροπίας παρουσιάζει οσμωτική πίεση ίση με 7,38 atm στους 27 °C. Να υπολογίσετε το ποσοστό του CH_3COOH που διμερίστηκε και τη σταθερά K_c της ισορροπίας (I).

Γ. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



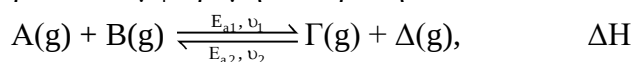
- α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Τ αν γνωρίζουμε τα εξής
 - i) Η πυκνότητα του αλκενίου (Π) είναι ίση με 1,25 g/L σε STP συνθήκες
 - ii) Η σχετική μοριακή μάζα (Mr) της ένωσης (Τ) είναι 102
- β) Σε πέντε δοχεία Δ₁, Δ₂, Δ₃, Δ₄, Δ₅ περιέχονται υδατικά διαλύματα του ίδιου όγκου και της ίδιας συγκέντρωσης των ενώσεων Β, Δ, Ε, Λ, Ν. Σε κάθε δοχείο περιέχεται διάλυμα μιας μόνο από τις παραπάνω ενώσεις. Να βρείτε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο με βάση τις παρακάτω πληροφορίες
 - i) Το περιεχόμενο των δοχείων Δ₁ και Δ₄ ελευθερώνει αέριο CO₂ με επίδραση NaHCO₃
 - ii) Στον παρακάτω πίνακα αναφέρονται οι όγκοι του ίδιου διαλύματος KMnO₄ (Υ) που αποχρωματίζει το περιεχόμενο κάθε δοχείου παρουσία H₂SO₄

Δοχείο	Δ ₁	Δ ₂	Δ ₃	Δ ₄	Δ ₅
Όγκος Υ (ml)	50	100	150	0	50

ΘΕΜΑ 7°

Α.

α. Δίνεται η παρακάτω αμφίδρομη αντίδραση:



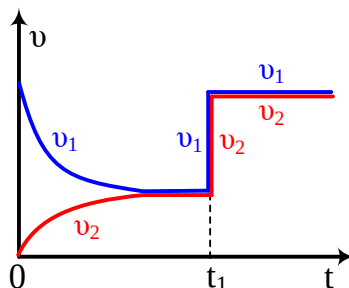
i. Αν για τις ενέργειες ενεργοποίησης E_{a1} και E_{a2} ισχύει: $E_{a1} = 50 \text{ kJ}$ και $E_{a2} = 150 \text{ kJ}$ να υπολογίσετε τη ΔH της αντίδρασης.

ii. Σε δύο δοχεία Δ_1 και Δ_2 σταθερού και ίσου όγκου εισάγονται ίσες ποσότητες A και B στην ίδια θερμοκρασία θ °C.

Στο δοχείο Δ_1 η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή στους θ °C και αποκαθίσταται χημική ισορροπία (X.I.₁). Στο δοχείο Δ_2 τα τοιχώματα δεν επιτρέπουν την ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον και αποκαθίσταται ισορροπία (X.I.₂).

Να συγκρίνετε την απόδοση της αντίδρασης στις ισορροπίες X.I.₁ και X.I.₂.

iii. Στο παρακάτω διάγραμμα δίνονται οι μεταβολές των ταχυτήτων v_1 , v_2 , των δύο αντίθετων αντιδράσεων με το χρόνο στο δοχείο Δ_1 .

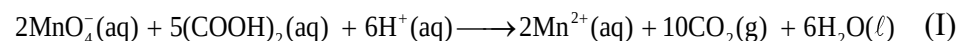


1. Να εξηγήσετε τη μεταβολή που μπορεί να έγινε τη χρονική στιγμή t_1 στη χημική ισορροπία.

2. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα των ταχυτήτων v_1 , v_2 , αν τη χρονική στιγμή t_1 αντί της προηγούμενης μεταβολής προσθέσουμε με σταθερή τη θερμοκρασία και τον όγκο ορισμένη ποσότητα του αερίου A. Η αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις.

B.

Το οξαλικό οξύ $(\text{COOH})_2$ οξειδώνεται από το KMnO_4 σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση.



1. Ποιος είναι ο καταλύτης της αντίδρασης και πως αυτό διαπιστώνεται πειραματικά.

2. Σε υδατικό διάλυμα $(\text{COOH})_2$ προσθέτουμε διάλυμα H_2SO_4 και στη συνέχεια προσθέτουμε διάλυμα KMnO_4 . Στον πίνακα που ακολουθεί δίνεται η $[\text{MnO}_4^-]$ σε διάφορες χρονικές στιγμές μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης.

t(min)	0	1	2	3	4	...	9
$[\text{MnO}_4^-] \text{ (M)}$	0,1	0,096	0,093	0,06	0,03	...	0,00

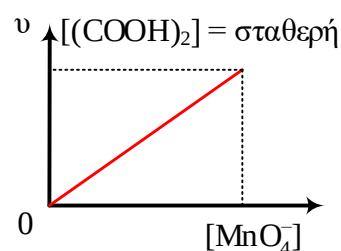
Να βρείτε το μέσο ρυθμό κατανάλωσης των MnO_4^- στη διάρκεια του 1^{ου} του 2^{ου} του 3^{ου} και του 4^{ου} λεπτού. Να εξηγήσετε τις τιμές των ρυθμών κατανάλωσης στα παραπάνω χρονικά διαστήματα.

3. Αν πριν την έναρξη της αντίδρασης προσθέσουμε μικρή ποσότητα καταλύτη η αντίδραση ολοκληρώνεται σε χρόνο μεγαλύτερο μικρότερο ή ίσο με 9 min;

β. Η σταθερά ταχύτητας k στο νόμο ταχύτητας της αντίδρασης (I) έχει μονάδες $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

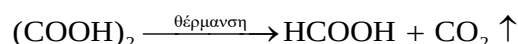
1. Ποια είναι η ολική τάξη της αντίδρασης;

2. Από πειραματικά αποτελέσματα έχει προκύψει ότι η αντίδραση είναι μηδενικής τάξης ως προς H^+ και το διπλανό διάγραμμα.



Να γράψετε το νόμο ταχύτητα της αντίδρασης.

γ. Ορισμένη ποσότητα $(COOH)_2$ διασπάται πλήρως κατά τη θέρμανση της σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση



Η ποσότητα $HCOOH$ που παράγεται διαλύεται στο νερό και προκύπτουν 100 mL διαλύματος Y_1 το οποίο αναμιγνύεται με 50 mL υδατικού διαλύματος $NaOH$ 0,1 M οπότε παράγεται διάλυμα Y_2 που έχει $pH = 4$.

1. Να υπολογίσετε την ποσότητα του $(COOH)_2$ σε mol που διασπάστηκε.

2. Τις συγκεντρώσεις όλων των σωματιδίων του διαλύματος Y_1

δ. Σε ένα 1 L διαλύματος Y_3 που περιέχει $HCOOH$ 0,2 M, προσθέτουμε 6,9 g Na χωρίς μεταβολή όγκου.

Να υπολογίσετε τον όγκο του αερίου H_2 που εκλύεται, το pH του διαλύματος Y_4 που σχηματίζεται και τον βαθμό ιοντισμού του $HCOO^-$ σ' αυτό.

Δίνεται $A_r(Na) = 23$.

Γ. Ομογενές ισομοριακό μείγμα (M) δύο κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών έχει μάζα 5,3g και σχηματίζει κατά την επίδραση περίσσειας διαλύματος $I_2/NaOH$ 39,4g κίτρινου ιζήματος.

i) Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των αλκοολών

ii) Να υπολογίσετε τον μέγιστο όγκο διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 0,6M παρουσία H_2SO_4 που μπορεί να αποχρωματίσει ποσότητα του μείγματος (M) ίση με 10,6g.

ΘΕΜΑ 8°

A.

α. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα Y_1 , Y_2 , Y_3 τις ίδιας θερμοκρασίας που περιέχουν:

• Ουρία (NH_2CONH_2) με συγκέντρωση 0,5 M.

• Γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$) με περιεκτικότητα 1,8% w/v. Δίνεται $M_r(\text{γλυκόζης}) = 180$.

• Ζάχαρη ($C_{12}H_{22}O_{11}$) με συγκέντρωση 0,2 M και $NaCl$ με συγκέντρωση 0,1 M

Για να διαπιστώσουμε ποια διαλυμένη ουσία περιέχει το κάθε διάλυμα εκτελούμε τα παρακάτω δύο πειράματα

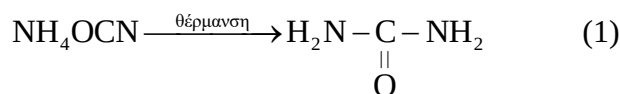
1^ο πείραμα: Αν φέρουμε σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης μέρος του διαλύματος Y_2 και μέρος του διαλύματος Y_3 παρατηρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος Y_2 ελαττώνεται.

2^ο πείραμα: Αν φέρουμε σε επαφή μέσω ημιπερατής μεμβράνης μέρος του διαλύματος Y_1 και μέρος του διαλύματος Y_2 παρατηρούμε ότι ο όγκος του διαλύματος Y_2 αυξάνεται.

i. Να εξηγήσετε ποια διαλυμένη ουσία περιέχει κάθε ένα από τα διαλύματα Y_1 , Y_2 , και Y_3 .

ii. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε δύο από τα διαλύματα Y_1 , Y_2 , Y_3 ώστε να προκύψει διάλυμα Y_4 που είναι ισοτονικό με το διάλυμα που δεν χρησιμοποιήθηκε. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

β. Η ουρία (NH_2CONH_2) είναι η πρώτη οργανική ένωση που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο το 1828 από τον Wöhler με θέρμανση του κυανικού αμμωνίου (NH_4OCN) που είναι ανόργανη ένωση σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση.



Έτσι άνοιξε ο δρόμος της εργαστηριακής παρασκευής των οργανικών ενώσεων και εγκαταλείφθηκε οριστικά η βιταλιστική θεωρία που υποστήριζε ότι οι οργανικές ενώσεις μπορούν να συντεθούν μόνο από ζωνικούς οργανισμούς.

i. Με βάση τον ορισμό του αριθμού οξείδωσης να υπολογίσετε τον αριθμό οξείδωσης του C και του N στην ουρία.

ii. Ορισμένη ποσότητα NH_4OCN θερμαίνεται και η ποσότητα της ουρίας που παράγεται σύμφωνα με την αντίδραση (1) αντιδρά πλήρως με 600 mL υδατικού διαλύματος Y_5 , NaClO που έχει $\text{pH} = 10,5$ στους 25°C . Η χημική εξίσωση τις αντιδράσεις που πραγματοποιείται είναι η παρακάτω:



Αφού υποδείξετε το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα στην αντίδραση (2) να υπολογίσετε την ποσότητα (σε mol) του NH_4OCN που θερμάναμε για να παραχθεί η απαιτούμενη ποσότητα (NH_2CONH_2) για την αντίδραση με τα 600 mL του διαλύματος NaClO . Δίνεται σε $\theta = 25^\circ\text{C}$: $K_a(\text{HClO}) = 5 \cdot 10^{-8}$ και $K_w = 10^{-14}$.

iii. Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HBrO , HClO , HClO_3 .

B. Ομογενές μείγμα περιέχει ισομοριακές ποσότητες CH_3CHO , CH_3COCH_3 και ορισμένη ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλδεύδης (E). Η ποσότητα του μείγματος χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος αντιδρά πλήρως με αντιδραστήριο Tollens οπότε σχηματίζονται 0,3 mol Ag. Το δεύτερο μέρος με περίσσεια διαλύματος I_2/NaOH σχηματίζει 78,8g κίτρινου ιζήματος. Το τρίτο μέρος μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 800mL διαλύματος KMnO_4 συγκέντρωσης 0,1M παρουσία H_2SO_4 . Να βρεθούν:

- i) Η σύσταση του μείγματος σε mol
- ii) Ο συντακτικός τύπος της αλδεύδης (E).

Γ. Η αμμωνία καίγεται παρουσία καταλύτη λευκόχρυσου (Pt) σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



- i) Να ισοσταθμίσετε την εξίσωση καύσης της NH_3
- ii) Να υπολογίσετε τη ΔH° της παραπάνω αντίδρασης.

Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού

$$\Delta H_{\text{F}(\text{NH}_3)}^\circ = -46 \text{ KJ / mol} \quad \Delta H_{\text{F}(\text{NO})}^\circ = 90 \text{ KJ / mol} \quad \text{και} \quad \Delta H_{\text{F}(\text{H}_2\text{O}_{(g)})}^\circ = -242 \text{ KJ / mol}$$

ΘΕΜΑ 9^ο

Α. Το CO χρησιμοποιείται για τη βιομηχανική σύνθεση της μεθανόλης (CH_3OH) σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση.



Σε δοχείο σταθερού όγκου 4 L εισάγονται ποσότητες CO και H_2 με αναλογία (mol)
 $\frac{n(\text{CO})}{n(\text{H}_2)} = \frac{2}{3}$ οπότε αποκαθίσταται ισορροπία (X.I.1) σε θερμοκρασία T_1 σύμφωνα με τη

χημική εξίσωση (1). Το ποσό θερμότητας που εκλύεται μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας (X.I.1) είναι ίσο με 180 kJ και η ολική πίεση ισορροπίας είναι ίση με το 60% της αρχικής πίεσης.

i. Να υπολογίσετε την απόδοση και την σταθερά K_c της χημικής εξίσωσης (1) στη θερμοκρασία T_1 .

Δίνονται οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:



ii. Μεταβάλλουμε τη θερμοκρασία της X.I.1 από T_1 σε T_2 με σταθερό τον όγκο, οπότε μέχρι την αποκατάσταση της νέας ισορροπίας (X.I.2) απορροφάται ποσό θερμότητας ίσο με 45 kJ. Να υπολογίσετε τη νέα απόδοση της αντίδρασης και να σχεδιάσετε τις καμπύλες αντίδρασης των συστατικών της ισορροπίας στις θερμοκρασίες T_1 και T_2 .

Β. Το ξύδι είναι αραιό υδατικό διάλυμα CH_3COOH που παράγεται συνήθως με οξική ζύμωση της αιθανόλης. Μεταφέρουμε με σιφόνιο σε κωνική φιάλη 80 ml άχρωμου ξυδιού (διάλυμα Y_3). Προσθέτουμε στην κωνική φιάλη λίγες σταγόνες του δείκτη $\text{H}\Delta_1$ που έχει $\text{pK}_a = 7$. Γεμίζουμε την προχοΐδα με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1 M. (διάλυμα Y_2). Μετά την προσθήκη 20 ml προτύπου διαλύματος στην κωνική

φιάλη, βρέθηκε ότι στο διάλυμα που περιείχε η φιάλη ισχύει για τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη η σχέση: $[H\Delta_1] = 300[\Delta_1^-]$ ενώ μετά την προσθήκη επιπλέον 20 ml προτύπου διαλύματος (συνολικά 40 ml) ισχύει η σχέση: $[H\Delta_1] = 100[\Delta_1^-]$.

Να υπολογίσετε:

α. την %w/v περιεκτικότητα του ξυδιού (Y_3) σε CH_3COOH .

β. την σταθερά ιοντισμού K_a του CH_3COOH .

Τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C όπου για το νερό ισχύει $K_w = 10^{-14}$.

Τα δεδομένα επιτρέπουν τις προσεγγίσεις

γ. Αν η προχοΐδα στην οποία βάλαμε το πρότυπο διάλυμα $NaOH$ (επειδή είχε χρησιμοποιηθεί σε προηγούμενη ογκομέτρηση με πρότυπο διάλυμα HCl) περιέχει μικρή ποσότητα διαλύματος HCl (λόγω κακού καθαρισμού πριν τη χρήση της) να εξετάσετε αν η %w/v περιεκτικότητα του ξυδιού που θα προσδιορίσουμε είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη της πραγματικής.

Γ. Αναμειγνύουμε μερικές σταγόνες του δείκτη $H\Delta_1$ και μερικές σταγόνες του δείκτη $H\Delta_2$ που έχει $pK_a = 4$ και παράγεται το μείγμα των δεικτών (Δ).

Σε 50 ml ξυδιού (διάλυμα Y_3) προσθέτουμε λίγες σταγόνες του μείγματος των δεικτών (Δ). Να υπολογίσετε:

α. Τον ελάχιστο όγκο προτύπου διαλύματος $NaOH$ (διάλυμα Y_2) που πρέπει να προσθέσουμε στα 50 ml του ξυδιού ώστε να προκύψει διάλυμα Y_4 το οποίο να έχει κίτρινο χρώμα.

Για τον δείκτη $H\Delta_1$: Η όξινη μορφή του ($H\Delta_1$) έχει κίτρινο χρώμα, ενώ η βασική του μορφή (Δ_1^-) κόκκινο.

Για το δείκτη $H\Delta_2$: Η όξινη μορφή του ($H\Delta_2$) έχει κόκκινο χρώμα, ενώ η βασική του μορφή (Δ_2^-) κίτρινο.

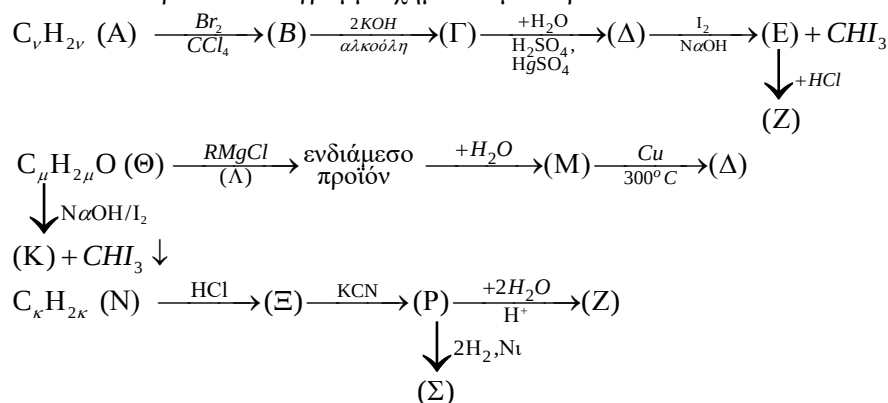
β. Τον μέγιστο όγκο στον οποίο πρέπει να αραιώσουμε 15 mL του Y_4 ώστε να μην μεταβληθεί το pH.

Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C όπου για το νερό ισχύει $K_w = 10^{-14}$.

- i) Η σύσταση του μείγματος (M) σε mol
- ii) Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων του μείγματος (M)

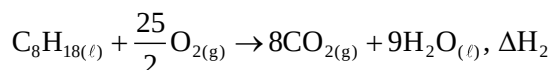
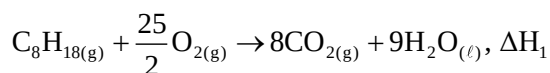
iv. Τα στοιχεία A και B βρίσκονται στην ίδια περίοδο του Π.Π. με το μέταλλο M. Να βρεθούν οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων A και B αν το A έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα της περιόδου και το B έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια E_{i1} της περιόδου.

Γ. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



- α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων A έως Σ αν για την ένωση (Δ) γνωρίζουμε ότι:
- i) Είναι το μοναδικό προϊόν της αντίδρασης της ένωσης (Γ) με $H_2O/H_2SO_4, HgSO_4$
- ii) Δεν αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling
- β) Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων:
- i) $\Theta + CuSO_4 + NaOH$ ii) $K + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$
- iii) $Z + H_2O$ iv) $\Sigma + H_2O$
- γ) Υδατικό διάλυμα της ένωσης (Σ) ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl. Να εξετάσετε αν το ογκομετρούμενο διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

Δ. Δίνονται οι θερμοχημικές εξισώσεις καύσης του αερίου και του υγρού οκτανίου (C_8H_{18}) στις ίδιες συνθήκες:



- α) Για τις μεταβολές ενθαλπίας ισχύει $\Delta H_1 > \Delta H_2$
- β) Κατά την καύση ορισμένης ποσότητας αερίου οκτανίου εκλύεται το ίδιο ποσό θερμότητας με αυτό που εκλύεται κατά την καύση της ίδιας ποσότητας υγρού οκτανίου.
- γ) Για τις μεταβολές ενθαλπίας ισχύει $\Delta H_1 < \Delta H_2$
- δ) Για τις μεταβολές ενθαλπίας ισχύει $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$

ΘΕΜΑ 11^ο

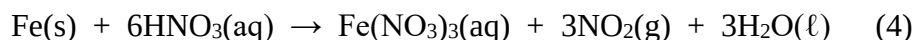
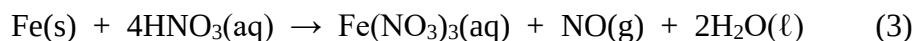
A. Το άτομο του σιδήρου (Fe) στη θεμελιώδη κατάσταση έχει για το σύνολο των ηλεκτρονίων του, άθροισμα των τιμών του κβαντικού αριθμού του spin (m_s) ίσο με δύο (2).

i. Να βρείτε τον ατομικό αριθμό του Fe, αν γνωρίζετε ότι είναι ο ελάχιστος από τους ατομικούς αριθμούς όλων των στοιχείων, των οποίων το σύνολο των ηλεκτρονίων τους στη θεμελιώδη κατάσταση, έχει άθροισμα των τιμών του κβαντικού αριθμού m_s ίσο με 2.

ii. Να εξετάσετε ποιο από τα στοιχεία Fe και ^{27}Co είναι περισσότερο παραμαγνητικό και να εξηγήσετε γιατί τα δύο στοιχεία έχουν παρόμοια ατομική ακτίνα (ισχύει: $r(\text{Fe}) = 126 \text{ pm}$ και $r(\text{Co}) = 125 \text{ pm}$).

iii. Ο σίδηρος (Fe) στις ενώσεις του εμφανίζεται συνήθως με αριθμούς οξείδωσης +2 και +3. Τα ιόντα Fe^{2+} και Fe^{3+} σε υδατικό διάλυμα είναι εφυδατωμένα με τη μορφή $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{2+}$ και $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_y^{3+}$. Οι δυνάμεις μεταξύ των ιόντων του Fe και των μορίων του H_2O είναι δυνάμεις ιόντος - διπόλου. Να εξηγήσετε σε ποιο από τα δύο εφυδατωμένα ιόντα ασκούνται ισχυρότερες δυνάμεις.

B. Δίνεται υδατικό διάλυμα Y_5 νιτρικού οξέος (HNO_3) το οποίο αντιδρά με ποσότητα σιδήρου σύμφωνα με τις επόμενες αντιδράσεις:



Από την υψικάμνο λαμβάνεται δείγμα ακάθαρτου μεταλλικού σιδήρου. Μέρος αυτού του δείγματος μάζας 10 g υφίσταται κατεργασία με 1 L διαλύματος Y_5 . Οι προσμίξεις του δείγματος δεν αντιδρούν με το HNO_3 και ο όγκος του διαλύματος Y_5 δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του δείγματος των 10 g. Τελικά παράγονται 8,4 L (σε stp) αερίου μίγματος NO και NO_2 στο οποίο ισχύει: $n(\text{NO}_2) = 4n(\text{NO})$ και υδατικό διάλυμα Y_6 όγκου 1 L που έχει $\text{pH} = 1$. Να υπολογίσετε:

i. Την περιεκτικότητα (% w/w) του ακάθαρτου μεταλλεύματος (δείγματος) σε σίδηρο.

ii. Την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Y_5 .

Τα διαλύματα Y_5 και Y_6 βρίσκονται στους 25°C όπου $K_w = 10^{-14}$.

Γ. Αέριο μείγμα περιέχει ένα αλκάνιο (A) και ένα αλκένιο (B). 2,24lt του μίγματος σε stp, διαβιβάζονται σε 200ml διαλύματος $\text{Br}_2 \mid \text{CCl}_4$ 2%w/v, οπότε αποχρωματίζεται πλήρως το διάλυμα. Η αύξηση μάζας του διαλύματος Br_2 είναι ίση με 0,7g, ενώ το αέριο που δεν συγκρατήθηκε από το διάλυμα Br_2 έχει μάζα 3,3g.

α) Ποιοί οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων A, B.

β) Ποιά η %w / w και η %v / v σύσταση του μίγματος των A, B.

γ) Ποσότητα του αλκενίου (Γ) ίση με 150mol πολυμερίζεται πλήρως οπότε παράγονται 0,1 mol πολυμερούς i) Να υπολογίσετε τον αριθμό των μορίων του

αλκενίου (Γ) που περιέχει ένα μόριο πολυμερούς. ii) Αν το πολυμερές έχει σχετική μοριακή μάζα (Mr) ίση με 63.000 να βρεθεί ο συντακτικός τύπος του αλκενίου (Γ).

- δ) 15,7gr του αλκυλοχλωριδίου (Δ) αντιδρούν πλήρως με διάλυμα NaOH οπότε παράγεται μείγμα του αλκενίου (Γ) και της αλκοόλης (Ε). Η ποσότητα του αλκενίου (Γ) μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 200ml διαλύματος Br₂ σε CCl₄ περιεκτικότητας 4% w/v, ενώ η ποσότητα της αλκοόλης (Ε) μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 500ml διαλύματος KMnO₄ συγκέντρωσης 0,12 M παρουσία H₂SO₄. Να βρεθούν:

- i) Τα % ποσοστά μετατροπής της ένωσης (Δ) στις ενώσεις (Γ) και (Ε)
- ii) Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Δ και Ε

Δ. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού (ΔH_F^0) του CH₃COOH_(ℓ) μπορεί να υπολογισθεί από την πρότυπη ενθαλπία καύσης (ΔH_c^0) του CH₃COOH_(ℓ), την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού ($\Delta H_{F(1)}^0$) του CO₂ και την πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού $\Delta H_{F(2)}^0$ του H₂O_(ℓ) από την παρακάτω σχέση:

- i) $\Delta H_F^0 = -\Delta H_c^0 + 2\Delta H_{F(1)}^0 + \Delta H_{F(2)}^0$
- ii) $\Delta H_F^0 = -\Delta H_c^0 + \Delta H_{F(1)}^0 + 2\Delta H_{F(2)}^0$
- iii) $\Delta H_F^0 = -\Delta H_c^0 + 2\Delta H_{F(1)}^0 + 2\Delta H_{F(2)}^0$
- iv) $\Delta H_F^0 = \Delta H_c^0 - 2\Delta H_{F(1)}^0 - \Delta H_{F(2)}^0$

ΘΕΜΑ 12°

A.

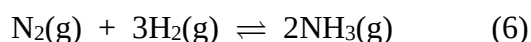
Ένα ευγενές αέριο Α έχει ατομικό αριθμό Z, ένα αλογόνο Β έχει ατομικό αριθμό Z₁ = Z + 7 ενώ ένα αλκάλιο Γ έχει ατομικό αριθμό Z₂ = Z + 17. Το στοιχείο Δ έχει μαζικό αριθμό 127 ενώ ο αριθμός των νετρονίων του ανιόντος Δ⁻ είναι κατά 20 μεγαλύτερος από τον αριθμό των ηλεκτρονίων του.

α. Να βρεθούν οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Α, Β, Γ, Δ και να γίνει η ηλεκτρονιακή δομή σε υποστιβάδες στη θεμελιώδη κατάσταση του ισότοπου ¹²⁹Δ.

β.i. Να συγκριθούν τα σημεία ζέσεως των στοιχείων Β₂ και Δ₂.

ii. Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HB και HΔ.

B. i. Ισομοριακό μείγμα N₂ και H₂ εισάγεται σε δοχείο 1 L οπότε αποκαθίσταται σε θερμοκρασία T₁ η παρακάτω ισορροπία (X.I.1):

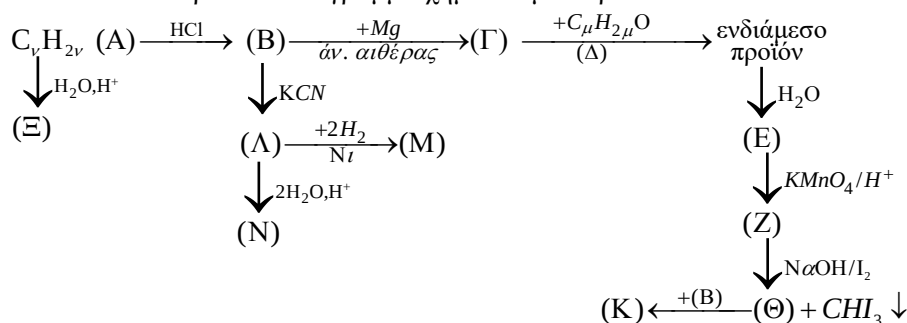


Η απόδοση της αντίδρασης είναι 75%. Η ποσότητα της NH₃ της X.I.1 διαχωρίζεται από τα άλλα αέρια διαλύεται σε νερό, οπότε σχηματίζεται το διάλυμα Υ₅ που έχει όγκο 1 L. Υδατικό διάλυμα HCl (Υ₆) όγκου 1L στο οποίο ισχύει: [H₃O⁺] = 10¹²[OH⁻], αναμιγνύεται με το διάλυμα Υ₅ οπότε προκύπτει διάλυμα Υ₇ που έχει pH = 9. Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της (6) στη θερμοκρασία T₁.

ii. Σε δοχείο σταθερού όγκου 2 L εισάγονται 4 mol μίγματος N_2 και H_2 και θερμαίνονται σε θερμοκρασία $T_2 > T_1$. Σε χρόνο 10 min μετά την έναρξη της αντίδρασης αποκαθίσταται ισορροπία (X.I.2) σύμφωνα με την αντίδραση (6). Τα ολικά mol του αερίου μίγματος στη X.I.2 είναι 3 και οι ποσότητες N_2 και H_2 ισομοριακές. Να υπολογίσετε:

1. Την απόδοση και την τιμή της σταθεράς K_c της αντίδρασης (6) στη θερμοκρασία T_2 .
2. Τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την αποκατάσταση της X.I.2.
3. Να εξετάσετε αν η αντίδραση σύνθεσης της NH_3 από N_2 και H_2 είναι ενδόθερμη η εξώθερμη.

Γ. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



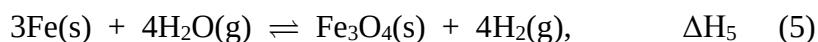
- α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Ν αν γνωρίζουμε ότι σε 0,1 mol ένωσης (Κ) περιέχονται 2,2 N_A σ δεσμοί
- β) Από την ένωση (Β) να παρασκευάσετε με αντιδράσεις υποκατάστασης τις παρακάτω ενώσεις:
 - i) αίθυλο – ισοπροπυλαιθέρα
 - ii) μέθυλο – βουτίνιο
 - iii) μεθανικό – ισοπροπυλεστέρα
 - iv) 2- προπανόλη
- γ) Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων

$$\Delta + I_2 + NaOH \rightarrow (Π) + CHI_3 \downarrow + \dots + \dots$$

$$Π + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$$

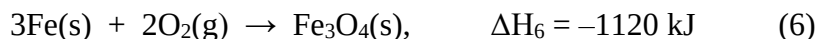
ΘΕΜΑ 13°

Α. Σε δοχείο όγκου 20 L στους 800 K που περιέχει 5 mol Fe διοχετεύουμε αέριο μείγμα όγκου 224 L, σε stp συνθήκες, με κατ' όγκο σύσταση 60% v/v υδρατμοί και 40% v/v N_2 . Έτσι αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η σταθερά K_c της (5) στους 800 K είναι ίση με 16. Να υπολογίσετε:

i. Την w/w σύσταση του στερεού υπολείμματος στην ισορροπία και το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται μέχρι την αποκατάσταση της. Δίνονται οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:



ii. Την % v/v περιεκτικότητα σε υδρατμούς του μίγματος ισορροπίας

iii. Την απόδοση της αντίδρασης.

iv. Την πίεση που ασκείται στα τοιχώματα του δοχείου.

B. Ομογενές ισομοριακό μείγμα περιέχει δύο ενώσεις με μοριακό τύπο $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ και μία ένωση με μοριακό τύπο $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. Το μείγμα χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος με επίδραση αντιδραστήριου Fehling σχηματίζει 0,1 mol Cu_2O . Το δεύτερο μέρος με περίσσεια Na εκλύει 2,24 L H_2 σε STP συνθήκες. Το τρίτο μέρος μπορεί να αποχρωματίσει έως 400 mL διαλύματος KMnO_4 συγκέντρωσης 0,2M παρουσία H_2SO_4 . Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων του μείγματος.

Γ.

Ποσότητα κορεσμένου δικαρβοξυλικού οξέος (Α) έχει μάζα 54g και χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα (Δ_1) όγκου 2lt. Το διάλυμα (Δ_1) ογκομετρείται με υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 1M. Για το 2ο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης απαιτούνται 400ml διαλύματος NaOH. Να υπολογίσετε:

α) Τον συντακτικό τύπο του οξέος (Α)

β) Το pH του διαλύματος (Δ_1)

γ) Τον λόγο των βαθμών ιοντισμού α_1/α_2 του οξέος (Α)

Δίνονται: Για το οξύ (Α) $K_{a1}=10^{-3}$ και $K_{a2}=10^{-6}$, $K_w=10^{-14}$, $\theta=25^\circ\text{C}$

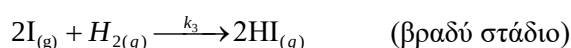
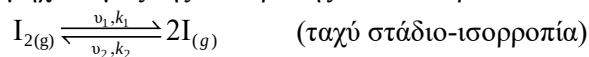
δ) Το δεύτερο μέρος της ποσότητας του οξέος (Α) διαβιβάζεται σε 500ml διαλύματος KMnO_4 συγκέντρωσης 0,2M που είναι οξινομένο με H_2SO_4 . Να εξετάσετε αν θα αποχρωματιστεί το διάλυμα του KMnO_4 .

ε) Το τρίτο μέρος αντιδρά με περίσσεια νατρίου και το αέριο που παράγεται αναμιγνύεται με ορισμένη ποσότητα I_2 σε κατάλληλες συνθήκες, οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{g})}$. Αν η σταθερά Kc της σύνθεσης του HI στις συνθήκες αυτές είναι 4 και η απόδοση της αντίδρασης είναι 80% να υπολογίσετε την αρχική ποσότητα του I_2 σε mol.

στ) Η αντίδραση: $\text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{HI}_{(\text{g})}$ έχει νόμο ταχύτητας $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$ που προσδιορίζεται πειραματικά.

i) Η αντίδραση είναι απλή;

ii) Ένας πιθανός μηχανισμός της αντίδρασης είναι ο παρακάτω:



ΘΕΜΑ 14°

A. Η αμφίδρομη αντίδραση της αναγωγής του $\text{CO}_2(\text{g})$ από $\text{C}(\text{s})$ περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



i. Αν η αντίδραση (8) είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις να βρεθεί η σχέση που συνδέει τις σταθερές ταχύτητας k_1 , k_2 με τη σταθερά K_c της αντίδρασης.

ii. Αν $E_{a1} > E_{a2}$ να εξετάσετε πώς θα μεταβληθεί η τιμή της σταθεράς K_c με αύξηση της θερμοκρασίας και να σχεδιάσετε το ενεργειακό διάγραμμα (ενθαλπία - πορεία αντίδρασης) της αντίδρασης (8).

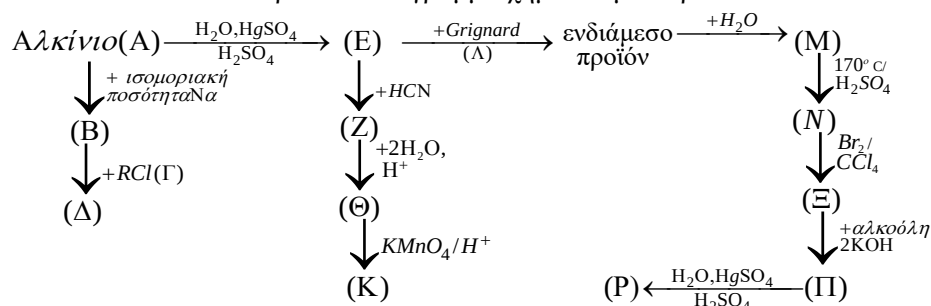
iii. Σε δοχείο σταθερού όγκου 1 L, σε ορισμένη θερμοκρασία T_1 , που περιέχει περίσσεια στερεού άνθρακα εισάγονται 2 mol αερίου CO_2 οπότε αποκαθίσταται η χημική ισορροπία (X.I.1) σύμφωνα με την αντίδραση (8) μετά από χρόνο t . Η ταχύτητα v_1 έχει μεταβληθεί κατά 50% από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της X.I.1 τη χρονική στιγμή t .

1. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης και τη σταθερά K_c στη θερμοκρασία T_1 .

2. Να σχεδιάσετε το διάγραμμα των ταχυτήτων v_1 , v_2 συναρτήσει του χρόνου από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη X.I.1

3. Με αύξηση της θερμοκρασίας σε $T_2 > T_1$ η νέα απόδοση είναι 75%. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K'_c της αντίδρασης (8) στη θερμοκρασία T_2 .

B. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



α) Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Ρ αν γνωρίζουμε ότι:

i) Οι ενώσεις (Δ) και (Π) είναι ισομερείς ενώσεις

ii) Όλα τα άτομα C της ένωσης (Π) βρίσκονται στην ίδια ευθεία.

β) Σε πέντε δοχεία Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 , Δ_5 περιέχονται οι ενώσεις Ε, Μ, Ρ, μέθυλο – 1 – προπανόλη και μέθυλο – 2 – προπανόλη. Σε κάθε δοχείο περιέχεται μια μόνο ένωση. Να βρείτε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο αν γνωρίζετε τα εξής:

i) Οι ενώσεις που περιέχουν τα δοχεία Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 με επίδραση διαλύματος I_2/NaOH σχηματίζουν κίτρινο ίζημα CHI_3

ii) Οι ενώσεις που περιέχουν τα δοχεία Δ_1 , Δ_2 και Δ_3 αποχρωματίζουν το όξινο διάλυμα KMnO_4 .

- iii) Οι ενώσεις που περιέχουν τα δοχεία Δ₁, Δ₂ και Δ₅ με επίδραση μεταλλικού νατρίου ελευθερώνουν αέριο H₂.

Γ. i) Να συμπληρώσετε τους συντελεστές της χημικής εξίσωσης:



- ii) 40g Hg οξειδώνονται πλήρως από 180 ml διαλύματος K₂Cr₂O₇ συγκέντρωσης $\frac{1}{3}\text{M}$

παρουσία HCl. Αν από την οξείδωση του Hg παράγεται μίγμα των ενώσεων του μονοσθενούς και του δισθενούς Hg, να βρείτε το % ποσοστό του Hg που οξειδώθηκε σε ένωση Hg²⁺.

Δ. Δίνονται οι ενώσεις E₁ : HCOOH (M_r = 46), E₂ : NH₄Cl (M_r = 53,5), E₃ : CH₃CH₂OH (M_r=46) και E₄ : CH₃CH₂NH₂ (M_r = 45).

Ποια από τις επόμενες διατάξεις ισχύει για τα σημεία βρασμού των ενώσεων;

i) $E_1 > E_2 > E_3 > E_4$

ii) $E_2 > E_1 > E_3 > E_4$

iii) $E_2 > E_1 > E_4 > E_3$

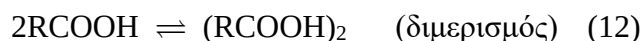
iv) $E_4 > E_3 > E_2 > E_1$

ΘΕΜΑ 15°

Α. Το κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (Α) είναι το HCOOH ή το CH₃COOH.

i. Με βάση τη μοριακή τους δομή να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων.

ii. Όταν διαλύσουμε σε κατάλληλο οργανικό διαλύτη 3,68 g του οξέος RCOOH (Α) διμερίζεται σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η σύζευξη των δύο μορίων του οξέος προς το κυκλικό διμερές (RCOOH)₂ οφείλεται σε ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις.

1. Να εξηγήσετε τι είδους διαμοριακές δυνάμεις αναπτύσσονται μεταξύ των δύο μορίων του οξέος και να σχεδιάσετε τον τρόπο σύνδεσής τους.

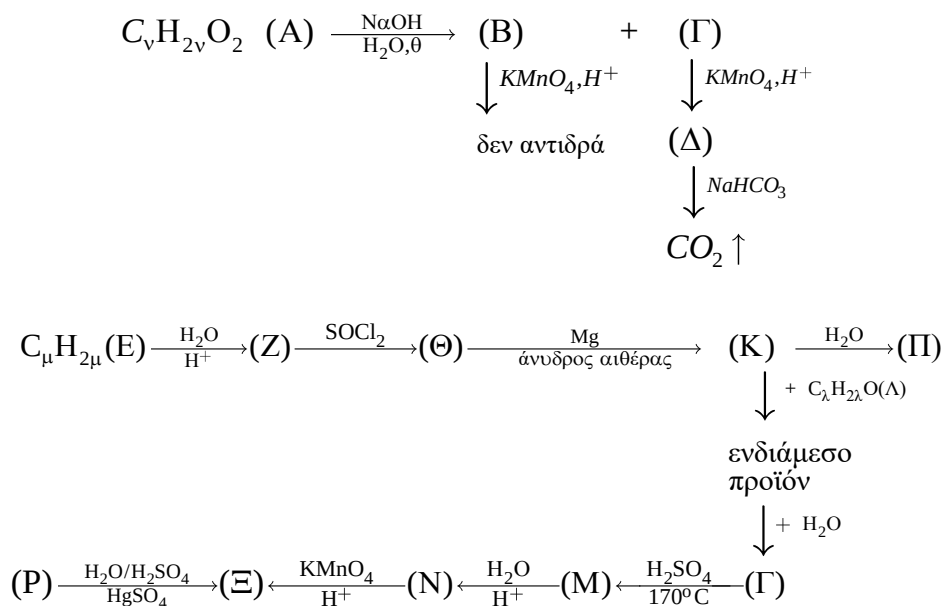
2. Το διάλυμα που σχηματίζεται μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας στην αντίδραση (12) έχει όγκο 200 mL και ωσμωτική πίεση 7,38 atm θερμοκρασία 27 °C. Αν το ποσοστό διμερισμού του οξέος Α είναι 50% να προσδιορίσετε τον συντακτικό του τύπο.

3. Αν διπλασιάσουμε τον όγκο του διαλύματος της ισορροπίας με προσθήκη διαλύτη χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας να εξετάσετε πώς θα μεταβληθεί το ποσοστό διμερισμού του οξέος Α.

4. Το σημείο ζέσης του HCOOH είναι 101 °C, του CH₃COOH είναι 118 °C, της CH₃CH₂OH είναι 70 °C και της CH₃OH είναι 64 °C. Να εξηγήσετε τα παραπάνω σημεία ζέσης με βάση τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων κάθε ένωσης.

Δίνονται $M_r(\text{HCOOH}) = 46$, $M_r(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$, $M_r(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 46$ και $M_r(\text{CH}_3\text{OH}) = 32$.

B. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών

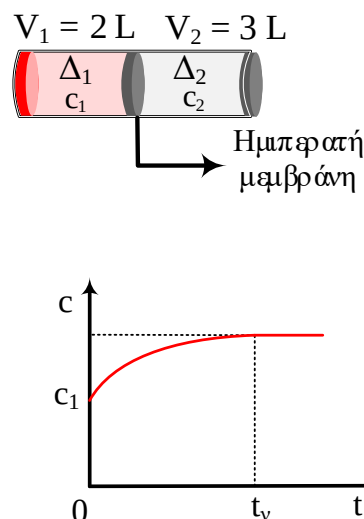


- α)** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Ρ αν γνωρίζουμε ότι η ένωση (Α) περιέχει στο μόριο της 5 άτομα C με sp^3 υβριδισμό.
- β)** Ο υδρογονάνθρακας (Σ) είναι συζυγές αλκαδιένιο και όλα τα άτομα C του μορίου του έχουν sp^2 υβριδισμό. Ο υδρογονάνθρακας (Τ) έχει μοριακό τύπο C_4H_x αντιδρά με CuCl/NH_3 και περιέχει δύο άτομα C που έχουν sp^2 υβριδισμό. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Σ και Τ.
- γ)** Σε τέσσερα δοχεία Δ_1 , Δ_2 , Δ_3 , Δ_4 περιέχονται οι ενώσεις Μ, Ρ, Σ και Τ. Σε κάθε δοχείο περιέχονται 0,05 mol από μία μόνο ένωση. Να ταυτοποιήσετε το περιεχόμενο του κάθε δοχείου από τα παρακάτω δεδομένα
- Οι ενώσεις που περιέχονται στα δοχεία Δ_1 και Δ_3 σχηματίζουν ίζημα με διάλυμα CuCl/NH_3
 - Ο μέγιστος όγκος του ίδιου διαλύματος Br_2/CCl_4 που μπορεί να αποχρωματίσει το περιεχόμενο κάθε δοχείου είναι για το δοχείο Δ_1 200ml, για το δοχείο Δ_2 200ml, για το δοχείο Δ_3 300ml και για το δοχείο Δ_4 100ml.

ΘΕΜΑ 16°

A.

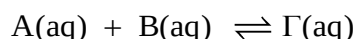
α. Ένα οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο χωρίζεται σε δύο μέρη μέσω ημιπερατής μεμβράνης η οποία μπορεί να κινείται ελεύθερα. Το ένα μέρος γεμίζεται με υδατικό διάλυμα (Δ_1) της μη ηλεκτρολυτικής ουσίας (A) που έχει συγκέντρωση c_1 και όγκο $V_1 = 2 \text{ L}$. Το άλλο μέρος γεμίζεται με υδατικό διάλυμα (Δ_2) της μη ηλεκτρολυτικής ουσίας (B) που έχει συγκέντρωση c_2 και όγκο $V_2 = 3 \text{ L}$. Τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 έχουν την ίδια θερμοκρασία. Η μεταβολή της συγκέντρωσης του διαλύματος Δ_1 από την αρχή του φαινομένου μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας τη χρονική στιγμή t_v φαίνεται στο διπλανό διάγραμμα.



i. Να εξηγήσετε ποιο από τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 είναι το υποτονικό διάλυμα.

ii. Αν μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας τη χρονική στιγμή t_v για τους νέους όγκους των διαλυμάτων Δ_1 Δ_2 ισχύει η σχέση: $V'_2 = 3V'_1$ να βρείτε τη σχέση που συνδέει τις αρχικές συγκεντρώσεις c_1 , c_2 των διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2 .

β. Με κατάλληλο τρόπο αφαιρούμε την ημιπερατή μεμβράνη οπότε μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων αποκαθίσταται η χημική ισορροπία (X.I.1) που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ενώ το διάλυμα (Δ_3) που σχηματίζεται μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας είναι μοριακό διάλυμα.

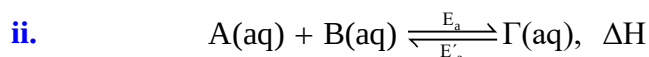
i. Αν για τις ωσμωτικές πιέσεις τη στιγμή της έναρξης της αντίδρασης ($\Pi_{\text{αρχ}}$) και τη στιγμή που αποκαθίσταται η ισορροπία ($\Pi_{\text{X.I.1}}$) ισχύει η σχέση: $\frac{\Pi_{\text{αρχ}}}{\Pi_{\text{X.I.1}}} = \frac{8}{7}$ να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης.

ii. Αν η σταθερά K_c της ισορροπίας στη συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι ίση με 1 M^{-1} να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις c_1 , c_2 των διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2 αντίστοιχα.

iii. Αν η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από τη στιγμή της ανάμιξης των δύο διαλυμάτων μέχρι την αποκατάσταση της X.I.1 είναι $v = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$ να υπολογίσετε το χρόνο (t) που απαιτείται για την αποκατάσταση της ισορροπίας.

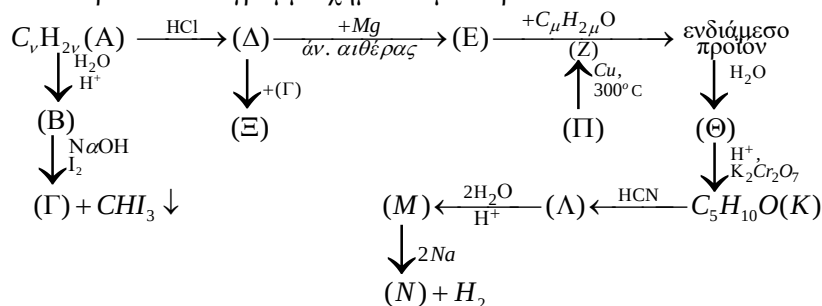
γ. Να υπολογίσετε πόσα mol της ουσίας Γ πρέπει να διαλύσουμε επιπλέον στο διάλυμα Δ_3 χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε στη νέα χημική ισορροπία (X.I.2) που θα αποκατασταθεί οι συγκεντρώσεις των B και Γ να είναι ίσες.

δ.ι. Αν μετά την αποκατάσταση της Χ.Ι.₁ προκαλέσουμε ορισμένη αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρούμε ότι η ωσμωτική πίεση του διαλύματος παραμένει σταθερή. Να εξετάσετε αν η αντίδραση σχηματισμού του Γ από Α και Β είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη. Ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός.



Να υπολογίσετε τη ΔH της αντίδρασης αν $E_a = 140 \text{ kJ/mol}$ και $E'_a = 100 \text{ kJ/mol}$.

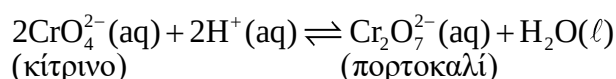
B. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετατροπών



- α)** Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α έως Π αν γνωρίζουμε ότι:
- i)** Η ένωση (Δ) είναι το μοναδικό προϊόν της προσθήκης HCl στο αλκένιο (Α)
 - ii)** Κατά την πλήρη οξείδωση 1 mol της αλκοόλης (Π) έχουμε μεταβολή μάζας 12g
- β)** Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων και να τις ταξινομήσετε με βάση το είδος των αλλαγών που υφίστανται τα αντιδρώντα μόρια
- i)** $B + I_2 + NaOH$
 - ii)** $\Delta + \Gamma$
 - iii)** $(\Theta) + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$
 - iv)** $K + HCN$
 - v)** $M + Na$
 - vi)** $\Pi \xrightarrow[300^\circ C]{Cu} Z$

ΘΕΜΑ 17°

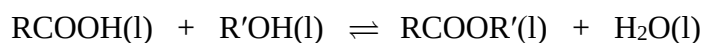
A. i. Το χρώμιο (Cr) είναι χημικό στοιχείο που οφείλει το όνομά του στην Ελληνική λέξη "χρώμα", αφού πολλές χημικές ενώσεις του είναι έντονα χρωματισμένες. Για παράδειγμα σε υδατικό διάλυμα έχουμε την ισορροπία που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



- Για να επικρατήσει το κίτρινο χρώμα πρέπει να αυξήσουμε ή να ελαττώσουμε το pH του διαλύματος. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας
- Το άτομο του χρωμίου στη θεμελιώδη κατάσταση έχει 6 μονήρη ηλεκτρόνια. Επίσης ο ατομικός αριθμός του χρωμίου είναι ο ελάχιστος από τους ατομικούς αριθμούς όλων των στοιχείων των οποίων το άτομο στη θεμελιώδη κατάσταση περιέχει 6 μονήρη ηλεκτρόνια. Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του χρωμίου και σε ποια ομάδα του Π.Π. βρίσκεται.

3. Πόσα ηλεκτρόνια του ατόμου του χρωμίου έχουν στη θεμελιώδη κατάσταση κβαντικό αριθμό $m_l = 1$.

Β. Η αντίδραση της εστεροποίησης έχει σταθερά ισορροπίας $K_c = 4$ ανεξάρτητα από τη φύση των αντιδρώντων και τη θερμοκρασία ($\Delta H = 0$). Περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Ποσότητα αιθανόλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) ίση με 2,5 mol εισάγεται σε δοχείο που περιέχει 1 mol HCOOH και λ mol CH_3COOH . Έτσι αποκαθίστανται οι δύο ισορροπίες εστεροποίησης και το μίγμα ισορροπίας περιέχει συνολικά 2 mol H_2O να υπολογίσετε:

i. Την αρχική ποσότητα (λ mol) του CH_3COOH .

ii. Την απόδοση κάθε αντίδρασης εστεροποίησης.

Γ. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα Δ_5 και Δ_6

Δ_5 : διάλυμα HCOOH συγκέντρωσης 0,2 M και όγκου 500 mL

Δ_6 : διάλυμα CH_3COOH συγκέντρωσης 0,2 M και όγκου 500 mL.

i. Λαμβάνοντας υπόψιν την μοριακή δομή των οξέων να συγκρίνετε το pH των διαλυμάτων Δ_5 και Δ_6

ii. Αναμιγνύουμε τα διαλύματα Δ_5 και Δ_6 , οπότε σχηματίζεται το διάλυμα Δ_7 όγκου 1 L. Προσθέτουμε χωρίς μεταβολή όγκου στο διάλυμα Δ_7 ποσότητα NaOH ίση με κ mol, οπότε εξουδετερώνεται ένα μέρος του HCOOH και ένα μέρος του CH_3COOH , ενώ η ποσότητα του NaOH καταναλώνεται πλήρως. Το διάλυμα Δ_8 που σχηματίζεται έχει $[\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Να υπολογίσετε:

1. Την ποσότητα NaOH (σε mol) που προστέθηκε στο 1 L του διαλύματος Δ_7 .

2. τα % ποσοστά εξουδετέρωσης του HCOOH και του CH_3COOH .

iii. Να υπολογίσετε πόσα επιπλέον mol NaOH πρέπει να προστεθούν στο 1 L του διαλύματος Δ_7 ώστε να γίνει πλήρης εξουδετέρωση του και τη $[\text{H}_3\text{O}^+]$ του διαλύματος (Δ_9) που προκύπτει μετά την πλήρη εξουδετέρωση.

Δίνονται: Τα διαλύματα Δ_5 , Δ_6 , Δ_7 , Δ_8 , Δ_9 βρίσκονται σε θερμοκρασία 25°C όπου $K_w = 10^{-14}$, $K_a(\text{HCOOH}) = 9 \cdot 10^{-5}$ και $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$. Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

Δ. Διαθέτουμε ομογενές μείγμα δύο αλκινίων. Από τα συστατικά του μείγματος και τα δύο αντιδρούν με διάλυμα CuCl/NH_3 . Το μείγμα έχει μάζα 13,4g και η ποσότητα του χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 500ml διαλύματος Br_2 σε CCl_4 συγκέντρωσης 0,6M. Το δεύτερο μέρος με περίσσεια Na ελευθερώνει 2,24L αερίου σε STP συνθήκες. Να βρεθούν:

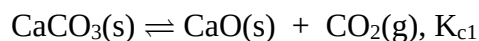
i) Η σύσταση του μείγματος σε mol

ii) Οι συντακτικοί τύποι των αλκινίων

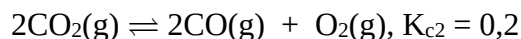
ΘΕΜΑ 18°

A.

α. Σε δοχείο Δ, όγκου 2 L εισάγονται 75 g CaCO_3 και θερμαίνονται στους 1000 K, οπότε το CaCO_3 διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Στην ίδια θερμοκρασία το CO_2 διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Στην κατάσταση ισορροπίας αέριο μείγμα περιέχει 25% v/v CO_2 . Να υπολογίσετε:

i. την ποσότητα του CO_2 στη χημική ισορροπία

ii. το βαθμό διάσπασης του CaCO_3 και τη σταθερά K_{c1} .

β. Σε 1 L του διαλύματος Y_1 που περιέχει HCOONa προσθέτουμε 600 mL του διαλύματος Y_2 που περιέχει KMnO_4 παρουσία H_2SO_4 , οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



Το διάλυμα Y_3 που προκύπτει είναι ερυθροϊώδες λόγω της περίσσειας KMnO_4 και για τον πλήρη αποχρωματισμό του απαιτούνται 100 mL διαλύματος FeSO_4 1 M, σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Αν από την αντίδραση των διαλυμάτων Y_1 και Y_2 εκλύεται ποσότητα CO_2 ίση με την ποσότητα ισορροπίας του CO_2 στο δοχείο Δ, να υπολογίσετε:

i. την συγκέντρωση του διαλύματος Y_2

ii. το pH του διαλύματος Y_1

iii. το βαθμό ιοντισμού του H_2O στο διάλυμα Y_1

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C όπου $K_w = 10^{-14}$ και $K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4}$.

γ. Στο διάλυμα Y_1 όγκου 1 L προσθέτουμε χωρίς μεταβολή όγκου 4,48 L αερίου HCl μετρημένα σε STP συνθήκες.

i. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Y_4 που σχηματίζεται και τον βαθμό ιοντισμού του HCOOH σ' αυτό.

ii. να υπολογίσετε τον αριθμό mol στερεού NaOH που πρέπει να προσθέσουμε στο 1 L του διαλύματος Y_4 χωρίς μεταβολή όγκου, για να προκύψει διάλυμα Y_5 που έχει pH = 4.

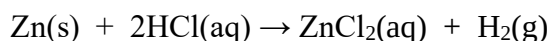
B. Ομογενές ισομοριακό μείγμα (M) περιέχει δύο κορεσμένες μονοκαρβονυλικές ενώσεις και μια κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη. Το μείγμα έχει μάζα 52,8g και χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος αντιδρά με περίσσεια αντιδραστήριου Fehling και σχηματίζει

28,6g κεραμέρυθρου ιζήματος. Το δεύτερο μέρος με περίσσεια διαλύματος $I_2/NaOH$ σχηματίζει 78,8g κίτρινου ιζήματος. Να βρεθούν:

- i) Η σύσταση του μείγματος (M) σε mol
- ii) Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων του μείγματος (M) αν γνωρίζουμε ότι η αλκοόλη του μείγματος (M) είναι ισομερής με την απλούστερη κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη που δεν αποχρωματίζει το όξινο διάλυμα $KMnO_4$.

ΘΕΜΑ 19°

A. Σε δοχείο που περιέχει 500 ml υδατικού διαλύματος HCl 1 M προσθέτουμε 13 g κόκκων Zn ($A_r = 65$), οπότε πραγματοποιείται στους 25 °C η αντίδραση που περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



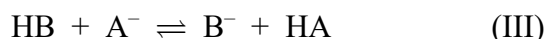
- i. Να υπολογίσετε τον όγκο του H_2 που εκλύεται, σε STP συνθήκες, μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης.
- ii. Να προβλέψετε την επίδραση που θα έχουν οι επόμενες μεταβολές στην αρχική ταχύτητα της αντίδρασης και στον όγκο του H_2 που εκλύεται.
 1. Αν χρησιμοποιήσουμε ένα σύρμα Zn 13 g αντί κόκκων Zn στην ίδια θερμοκρασία.
 2. Αν χρησιμοποιήσουμε 250 ml διαλύματος HCl 2 M αντί 500 ml διαλύματος HCl 1 M στην ίδια θερμοκρασία.
 3. Αν χρησιμοποιήσουμε 16,25 g κόκκων Zn αντί 13 g κόκκων Zn στην ίδια θερμοκρασία.
 4. Αν αραιώσουμε το διάλυμα HCl με H_2O σε σταθερή θερμοκρασία πριν την προσθήκη των 13 g κόκκων Zn .
 5. Αν χρησιμοποιήσουμε 500 ml διαλύματος HCl 0,6 M της ίδιας θερμοκρασίας αντί 500 ml διαλύματος HCl 1 M.
 6. Αν χρησιμοποιήσουμε 500 ml διαλύματος HCl 1 M θερμοκρασίας 30 °C αντί 500 ml διαλύματος HCl 1 M θερμοκρασίας 25 °C.
 7. Αν στα 500 ml του διαλύματος HCl 1 M προσθέσουμε 4 g στερεού $NaOH$ ($M_r = 40$), πριν την προσθήκη των 13 g κόκκων Zn .

B. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα.

Y_2 : Ρυθμιστικό διάλυμα HA 0,2 M και NaA 0,2 M.

Y_3 : Ρυθμιστικό διάλυμα HB 0,2 M και NaB 0,2 M.

Αναμειγνύουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων Y_2 και Y_3 , οπότε προκύπτει Y_4 στο οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία.



1. Προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία (III)
2. Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας (III)
3. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Y_4 .

Δίνονται: $\theta = 25$ °C, $K_w = 10^{-14}$, $K_a(HA) = 10^{-5}$, $K_a(HB) = 9 \cdot 10^{-5}$, $\log 3 = 0,48$.

Γ. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα:

Y₅: Διάλυμα του ασθενούς οξέος HA 0,1 M ($K_a = 10^{-5}$).

Y₆: Διάλυμα της ισχυρής βάσης B(OH)_x συγκέντρωσης 0,05 M.

1. Αναμειγνύουμε 400 mL διαλύματος Y₅ με 200 mL του διαλύματος Y₆ οπότε προκύπτει διάλυμα Y₇ που έχει pH = 5.

Να υπολογίσετε την τιμή του x για την βάση B(OH)_x

2. Ογκομετρούμε 100 mL του διαλύματος Y₅ χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα το Y₆. Να υπολογίσετε τη $[H_3O^+]$ του ογκομετρούμενου διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.

Δίνονται $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$.

Δ. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης και θερμοκρασίας.

Y₈: Διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c.

Y₉: Διάλυμα NaNH₂ συγκέντρωσης c.

Y₁₀: Διάλυμα O²⁻ συγκέντρωσης c.

Να συγκρίνετε το pH των διαλυμάτων Y₈, Y₉, Y₁₀.

Ε. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα σε θερμοκρασία $\theta = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Y₁₁: Διάλυμα HCl 0,5 M.

Y₁₂: Διάλυμα HF 0,5 M.

Y₁₃: Διάλυμα NaOH 0,5 M.

Y₁₄: Διάλυμα NaCl 0,5 M.

Αναμειγνύουμε 100 mL του Y₁₁ με 100 mL του Y₁₃, οπότε εκλύονται 2,85 kJ και παράγεται το διάλυμα Y₁₅.

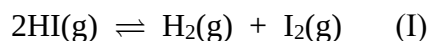
Αναμειγνύουμε 100 mL του Y₁₂ με 100 mL του Y₁₃, οπότε εκλύονται α kJ. Να συγκρίνετε:

1. Τα ποσά θερμότητας α και 2,85 kJ.

2. Το pH των διαλυμάτων Y₁₄ και Y₁₅.

ΘΕΜΑ 20^ο

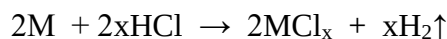
Ποσότητα HI εισάγεται σε κενό δοχείο θερμοκρασίας θ οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:



Η σταθερά K_c της ισορροπίας στους θ είναι ίση με $1/4$

α. Ποιος είναι ο βαθμός διάσπασης του HI σε θ .

β. Μέταλλο M έχει μαζικό αριθμό 23 ενώ τα νετρόνια του στον πυρήνα είναι ένα παραπάνω από τα πρωτόνια. 6,9 γραμμάρια του μετάλλου M διαλύεται σε περίσσεια HCl οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση.



Από την αντίδραση εκλύονται 3,36 L H_2 σε stp

Να υπολογίσετε τη σχετική ατομική μάζα (A_r) του μετάλλου M

γ. Σε δοχείο που περιέχει 0,6 mol I_2 σε θερμοκρασία θ , εισάγεται διπλάσια ποσότητα H_2 από αυτή που εκλύθηκε από την αντίδραση του μετάλλου M με το διάλυμα HCl έτσι αποκαθίσταται η ισορροπία:



1. Ποια είναι η σύσταση σε mol του μείγματος ισορροπίας και ποια η απόδοση της αντίδρασης (X.I.1)

2. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία προσθέτουμε στο μίγμα ισορροπίας 0,3 mol H_2 οπότε αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία (X.I.2). Να υπολογίσετε τη νέα συνολική απόδοση.

3. Από το αέριο μίγμα της X.I.2 αφαιρείται ορισμένη ποσότητα HI διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, οπότε αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία (X.I.3). Η ποσότητα του HI που αφαιρέθηκε προστίθεται σε 300 mL υδατικού διαλύματος NH_3 που έχει $\text{pH} = 11,5$ (Y_1) οπότε προκύπτει διάλυμα Y_2 όγκου 300 mL που έχει $\text{pH} = 4,5$. Να υπολογίσετε την ποσότητα του HI που αφαιρέθηκε από το μίγμα της X.I.2 και τη νέα απόδοση στη X.I.3

Η θερμοκρασία των διαλυμάτων Y_1 και Y_2 είναι 25°C , όπου η σταθερά K_b της NH_3 είναι 10^{-5}

δ. Δίνονται τα επόμενα υδατικά διαλύματα όλα συγκέντρωσης 1 M στους 25°C όπου $K_w = 10^{-14}$.

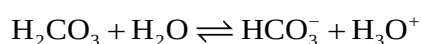
Y_3 : Διάλυμα NaNO_2 , $K_{a(\text{HNO}_2)} = 10^{-4}$

Y_4 : Διάλυμα NaA με $\text{pH} = 10$

Y_5 : Διάλυμα NaOH

Υ₆: Διάλυμα ΗΙ

1. Αναμιγνύουμε με κατάλληλη αναλογία όγκων δύο μόνο από τα παραπάνω διαλύματα ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα Υ₇ με pH = 6 και σημαντική ρυθμιστική ικανότητα. Ποια διαλύματα πρέπει να αναμείξουμε και γιατί;
2. Αν διαθέτουμε 500 mL από τα διαλύματα που πρέπει να αναμείξουμε, ποιος είναι ο μέγιστος όγκος του ρυθμιστικού διαλύματος Υ₇ με pH = 6 που μπορούμε να παρασκευάσουμε;
3. Αν αραιώσουμε το ρυθμιστικό διάλυμα Υ₇ σε δεκαπλάσιο όγκο να εξετάσετε πώς θα μεταβληθούν το pH και η ρυθμιστική ικανότητα του διαλύματος. Επίσης πώς μεταβάλλεται ο βαθμός ιοντισμού του συζυγούς οξέος του ρυθμιστικού
- ε. Το αίμα περιέχει ρυθμιστικά συστήματα τα οποία διατηρούν το pH του σταθερό, περίπου στο 7,4. Από αυτά σημαντικότερο είναι το σύστημα H₂CO₃ / HCO₃⁻ του οποίου η ρυθμιστική δράση στηρίζεται στην ισορροπία:



Ποια πρέπει να είναι η σχέση [HCO₃⁻]/[H₂CO₃] στο αίμα ώστε το pH να διατηρείται σταθερό στην τιμή 7,4 Δίνονται για το H₂CO₃: K_{a1} = 4,4·10⁻⁷, K_{a2} = 5·10⁻¹¹ και log4 = 0,6,

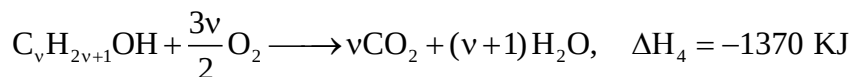
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ 1

A) i) Η εξάερωση της CH_3OH είναι ενδόθερμο φαινόμενο οπότε $\Delta H_1 > 0$.

Οι αντιδράσεις (2) και (3) είναι αντιδράσεις καύσης, δηλαδή εξώθερμες, οπότε $\Delta H_2 < 0$ και $\Delta H_3 < 0$.

ii) Ισχύει: $\Delta H_1 = \Delta H_2 - \Delta H_3$ και αφού $\Delta H_1 > 0$ προκύπτει: $\Delta H_2 - \Delta H_3 > 0$ άρα $\Delta H_2 > \Delta H_3$.



iii)

1 mol	ελευθερώνει	1370 KJ
0,2 mol		274 KJ

Επομένως τα 9,2 g της αλκοόλης (Α) είναι 0,2 mol οπότε προκύπτει $M_{r(A)} = 46$ και

$v = 2$. Δηλαδή ο ζητούμενος συντακτικός τύπος της αλκοόλης (Α) είναι: **$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$** .

iv) Οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($M_r = 46$) είναι ισχυρότερες από τις διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της CH_3OH ($M_r = 32$).

Επομένως ισχύει: **$\Delta H_5 > \Delta H_1$**

B) i) Για το ισοδύναμο σημείο απαιτούνται $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$. Επομένως τα 60 mL του διαλύματος (Δ_3) περιέχουν επίσης $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ γαλακτικού οξέος που είναι 0,18 g. Έτσι η ζητούμενη περιεκτικότητα του δείγματος είναι $\frac{0,18}{20} \cdot 100 = 0,9\% \text{ w/w}$

ii) Στο ισοδύναμο σημείο το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{CHCOONa}$ και έχει όγκο 100 mL.



Επομένως έχουμε για τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου:

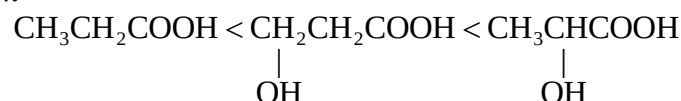
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \quad \text{ή} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-6} \quad \text{και} \quad \text{pH} = 8.$$

iii) Έχουμε το μέσο της ογκομέτρησης οπότε ισχύει $C_{\text{οξέος}} = C_{\text{βάσης}}$ για το ρυθμιστικό

διάλυμα του ζεύγους $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} / \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ άρα

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Ισχύει:

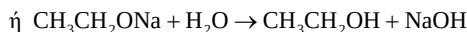
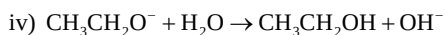
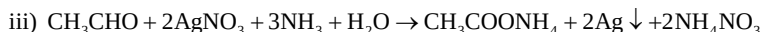
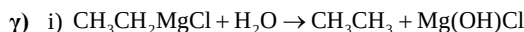


Γ)

α) A: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Γ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$	Δ: HCOONa	Ε: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
Z: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$	Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Κ: $\text{CH} \equiv \text{CH}$	Λ: CH_3CHO	
M: $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array} \text{CHCH}_3$	N: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$	Ξ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$	Π: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	

β) Σε ένα μικρό μέρος από την ένωση προσθέτουμε διάλυμα NaHCO_3 . Αν ελευθερωθούν φυσαλίδες αερίου CO_2 η ένωση είναι η Π. Αν όχι σε ένα δεύτερο μέρος της ένωσης προσθέτουμε μικρή ποσότητα μεταλλικού Na. Αν παρατηρήσουμε έκλυση φυσαλίδων αερίου H_2 η ένωση είναι η Β. Αν δεν

ελευθερωθούν φυσαλίδες H_2 με την προσθήκη Na προσθέτουμε σε ένα τρίτο μέρος της ένωσης αντιδραστήριο Fehling. Αν παρατηρήσουμε ότι σχηματίζει κεραμέρυθρο ίζημα Cu_2O η ένωση είναι η Λ. Αν η ένωση δεν αντιδρά με κανένα από τα αντιδραστήρια είναι η Ν.



ΘΕΜΑ 2

A. Αφού δεν παρατηρείται ανύψωση της στάθμης κάποιου διαλύματος έχουμε ισορροπία.

Διάλυμα Δ_3 : Μοριακό διάλυμα με $C_3 = 0,2 \text{ M}$

Διάλυμα Δ_4 : Ηλεκτρολυτικό διάλυμα οπότε από τη διάσταση του άλατος υπολογίζουμε την ολική του συγκέντρωση.



0,04 – – Αρχικά

– 0,08 0,04x Τελικά

Επομένως $C_{ολ(4)} = (0,08 + 0,04x) \text{ M}$

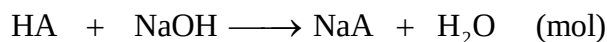
Άρα ισχύει: $0,2 = 0,08 + 0,04x$ ή $x = 3$.

Ο ζητούμενος μοριακός τύπος του άλατος είναι: M_2A_3 .

B.

α) Το διάλυμα $NaOH$ αφού από τη μορφή της καμπύλης ογκομέτρησης διαπιστώνουμε ότι έχουμε αλκαλιμετρία.

β) Από το αρχικό $pH = 4$ προκύπτει $pK_a = 4$ ή $K_a = 10^{-4}$ αφού ισχύει για το αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα HA / A^- $C_{οξέος} = C_{βάσης} = C$. Στο Ι.Σ ισχύει $n_{HA} = n_{NaOH}$ οπότε $C = 0,1 \text{ M}$.



$25 \cdot 10^{-4}$ $25 \cdot 10^{-4}$ $25 \cdot 10^{-4}$ Αρχικά

– – $50 \cdot 10^{-4}$ Ι.Σ

Τελικά προκύπτει στο Ι.Σ $pH = 8,5$

γ) Το κυανό της θυμόλης διότι περιέχει το pH του ισοδύναμου σημείου στην περιοχή pH αλλαγής χρώματός του και το ερυθρό της φαινόλης που αλλάζει χρώμα στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

δ) Τότε θα είχαμε ογκομέτρηση της ασθενούς βάσης A^- αφού το πρότυπο διάλυμα είναι διάλυμα HCl . Επειδή η βάση A^- είναι πολύ ασθενής ($K_{b(A^-)} = 10^{-10}$) περιορίζεται σημαντικά το εύρος του κατακόρυφου τμήματος οπότε θα έχουμε μικρότερη ακρίβεια.

Γ. 1. Έντονος αφρισμός στο ποτήρι με την πατάτα που οφείλεται στην πολύ ταχύτερη έκλυση O_2 , λόγω της παρουσίας του καταλύτη καταλάση.

2. Έχουμε αδρανοποίηση του ένζυμου καταλάση λόγω της υψηλής θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του ψησίματος, οπότε περιορίζεται σημαντικά ο αφρισμός αφού μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.

Α. 1. Έστω $v = K[H_2O_2]^x [I^-]^y [H^+]^w$ ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης.

1ο πείραμα: $1,15 \cdot 10^{-6} = K(0,01)^x \cdot (0,01)^y \cdot (5 \cdot 10^{-3})^w$ (1)

2ο πείραμα: $2,30 \cdot 10^{-6} = K(0,02)^x \cdot (0,01)^y \cdot (5 \cdot 10^{-3})^w$ (2)

3ο πείραμα: $2,30 \cdot 10^{-6} = K(0,01)^x \cdot (0,02)^y \cdot (5 \cdot 10^{-3})^w$ (3)

4ο πείραμα: $1,15 \cdot 10^{-6} = K(0,01)^x \cdot (0,01)^y \cdot (1 \cdot 10^{-3})^w$ (4)

• Διαιρώντας τις σχέσεις (1) και (2) κατά μέλη προκύπτει $x = 1$.

• Διαιρώντας τις σχέσεις (1) και (3) κατά μέλη προκύπτει $y = 1$.

• Διαιρώντας τις σχέσεις (1) και (4) κατά μέλη προκύπτει $1 = 5^w$ οπότε $w = 0$

Επομένως η ζητούμενος νόμος ταχύτητας της αντίδρασης είναι :

$$v = K[H_2O_2][I^-]$$

2. Από τη σχέση (1) προκύπτει: $K = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3. $H_2O_2 + I^- \rightarrow H_2O + IO^-$ (αργό στάδιο)

$IO^- + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_3^- + H_2O$ (γρήγορο στάδιο)

Επομένως η συνολική αντίδραση είναι:



Ε. α) Α: $CH_3COOCH_2CH_3$ Β: CH_3COONa Γ: CH_3CH_2OH Δ: CH_3COOH Ε: CH_3Cl Ζ: CH_3MgCl

Θ: $CH \equiv CH$ Κ: CH_3CHO Λ: $CH_3-CH-CH_3$ Μ: $CH_2 = O$ Ν: CH_3CH_2ONa

|
OH

Ξ: $CH_3CH_2OCH_3$

β) Η ένωση Δ με $NaHCO_3$ ελευθερώνει αέριο CO_2 . Η ένωση Κ με το αντιδραστήριο Fehling σχηματίζει κεραμέρυθρο ίζημα Cu_2O .

Η ένωση Λ με $I_2/NaOH$ σχηματίζει κίτρινο ίζημα CHI_3

γ) Α: $CH_3COONa + CH_3CH_2Cl$ Λ: $CH_3-CH-CH_3 + NaOH$ (υδατικό)

|
Cl

Ξ: $CH_3CH_2ONa + CH_3Cl$ ή $CH_3ONa + CH_3CH_2Cl$

ΘΕΜΑ 3

Α. Ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

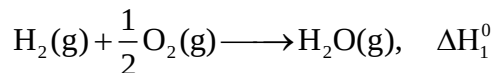
$$\left. \begin{aligned} \Delta H_1^0 &= \Delta H_2^0 + \Delta H_4^0 \\ \Delta H_4^0 &> 0 \end{aligned} \right\} \text{ Άρα } \Delta H_1^0 > \Delta H_2^0$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_2^0 &= \Delta H_3^0 + \Delta H_5^0 \\ \Delta H_5^0 &> 0 \end{aligned} \right\} \text{ Άρα } \Delta H_2^0 > \Delta H_3^0$$

Επομένως προκύπτει: $\Delta H_1^0 > \Delta H_2^0 > \Delta H_3^0$.

Για τις ΔH_1^0 , ΔH_2^0 , ΔH_3^0 ισχύει: $\Delta H_1^0 < 0$, $\Delta H_2^0 < 0$ και $\Delta H_3^0 < 0$ αφού οι αντιδράσεις σχηματισμού του $H_2O(g)$, $H_2O(l)$ και $H_2O(s)$ είναι εξώθερμες (καύσεις H_2)

Δηλαδή ισχύει: $|\Delta H_1^0| < |\Delta H_2^0| < |\Delta H_3^0|$



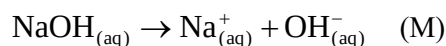
1 mol ελευθερώνει $|\Delta H_1^0|$ KJ ή Kcal...

Αντίστοιχα κατά το σχηματισμό 1 mol $H_2O(l)$ εκλύονται $|\Delta H_2^0|$ KJ ή Kcal... και κατά το σχηματισμό 1 mol $H_2O(s)$ εκλύονται $|\Delta H_3^0|$ KJ ή Kcal... Άρα μεγαλύτερο ποσό θερμότητας όταν σχηματίζεται **1 mol $H_2O(s)$** .

B.

1. α) Το διάλυμα της γλυκόζης (Y_1) είναι μοριακό διάλυμα με $c_1 = 1M$.

Το διάλυμα NaOH (Y_2) είναι ιοντικό διάλυμα.



1	–	–	Αρχικά
–	1	1	Τελικά

Επομένως $c_{ολ(2)} = 2M$.

Δηλαδή το διάλυμα Y_1 είναι υποτονικό σε σχέση με το διάλυμα Y_2 . Έτσι θα έχουμε ώσμωση από το διάλυμα Y_1 προς το διάλυμα Y_2 .

β) Τα διαλύματα Y_1 και Y_2 έχουν τον ίδιο όγκο V L πριν να συμβεί ώσμωση αφού η ημιπερατή μεμβράνη βρίσκεται στο μέσο του κυλινδρικού δοχείου (30 cm).

Το διάλυμα Y_1 περιέχει $c_1 \cdot V = V \text{ mol } C_6H_{12}O_6$ και

το διάλυμα Y_2 περιέχει $c_{ολ(2)} \cdot V = 2V \text{ mol ιόντων}$.

Έστω x cm η μετατόπιση της ημιπερατής μεμβράνης προς τ' αριστερά λόγω της ώσμωσης.

Μέρος Α

Το διάλυμα Y_1 περιέχει $V \text{ mol } C_6H_{12}O_6$ και έχει όγκο πλέον $(30 - x) \cdot S \cdot 10^{-3} \text{ L}$ όπου S = διατομή κυλίνδρου. Άρα έχουμε για τη νέα συγκέντρωση του Y_1 :

$$c'_1 = \frac{V}{(30 - x) \cdot S \cdot 10^{-3}} M \quad (1)$$

Μέρος Β

Το διάλυμα Y_2 περιέχει $2V \text{ mol ιόντων } Na^+$ και OH^- σε όγκο $(30 + x) \cdot S \cdot 10^{-3} \text{ L}$.

Έτσι έχουμε

$$c'_{ολ(2)} = \frac{2V}{(30 + x) \cdot S \cdot 10^{-3}} M \quad (2)$$

Όμως μετά την αποκατάσταση ισορροπίας ισχύει:

$$c'_1 = c'_{ολ(2)}$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει $x = 10$.

Δηλαδή έχουμε μετατόπιση της ημιπερατής μεμβράνης 10 cm προς τ' αριστερά.

γ) Έστω V'_A και V'_B οι όγκοι των διαλυμάτων Y1 και Y2 αντίστοιχα μετά την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας.

Ισχύει: $V'_A + V'_B = 2V$ και $V'_B = 2V'_A$ αφού το διάλυμα Y1 καταλαμβάνει μέρος του κυλίνδρου με μήκος $(30 + x) = 40$ cm.

$$\text{Προκύπτει } V'_B = \frac{2V}{1,5}L \text{ οπότε: } c'_{\text{ολ}(2)} = \frac{2V}{2V/1,5} = 1,5M$$

Άρα $[\text{OH}^-] = 0,75M$ (αφού $[\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] = 1,5M$ και $[\text{Na}^+] = [\text{OH}^-]$)

δ) Αρχικά ισχύει: $v_1 > v_2$

Κατά τη διάρκεια της ώσμωσης $v_1 \downarrow$ και $v_2 \uparrow$. Μετά την αποκατάσταση δυναμικής ισορροπίας ισχύει: $v_1 = v_2$.

2. α) Μεταξύ δύο μορίων του CH_3COOH δημιουργούνται δύο δεσμοί υδρογόνου με αποτέλεσμα να εμφανίζονται ως διπλά μόρια (κυκλικά διμερή). Έτσι εξηγείται το υψηλό σημείο ζέσεως και η διπλάσια πειραματική τιμή της M_r .

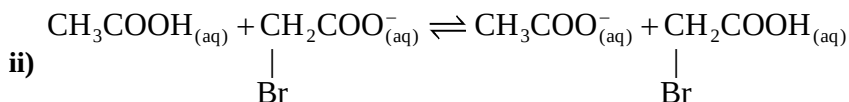
$$M_{r(\text{πειρ})} = 2M_{r(\text{CH}_3\text{COOH})} = 2 \cdot 60 = 120$$

β) i) Το Br ασκεί -I επαγωγικό φαινόμενο οπότε αυξάνει την πόλωση του δεσμού H-O-.

Έτσι η απόσπαση πρωτονίου (H^+) είναι πιο εύκολη στο BrCH_2COOH απ' ότι στο

CH_3COOH . Δηλαδή το BrCH_2COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH .

Μια πρωτολυτική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης. Επομένως η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τ' αριστερά.



$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{BrCH}_2\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{BrCH}_2\text{COO}^-]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \cdot \frac{[\text{BrCH}_2\text{COOH}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{BrCH}_2\text{COO}^-]} \quad \text{ή}$$

$$K_c = \frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{K_a(\text{BrCH}_2\text{COOH})}$$

Γ. i) Ισχύει $m_{\text{πολυμερούς}} = m_{\text{μονομερούς}} = 25,2\text{g}$

Τελικά (Δ): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

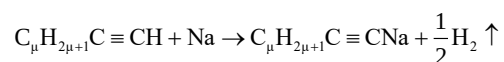
ii) Κάθε μέρος του μείγματος περιέχει 0,1 mol από κάθε υδρογονάνθρακα

1^ο μέρος

Τα 0,1 mol $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ αντιδρούν με 0,1 mol H_2 οπότε τα 0,1 mol του (E) αντιδρούν με τα υπόλοιπα 0,2 mol H_2 . Επομένως η ένωση (E) είναι αλκίνιο ή αλκαδιένιο

2^ο μέρος

Η ένωση (E) είναι αλκίνιο με τον τ.δ στην άκρη

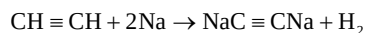


0,1 mol

0,05 mol

$$\text{Όμως } n_{\text{H}_2} = \frac{V}{V_m} = 0,1\text{mol} > 0,05\text{mol} \quad \text{Άτοπο}$$

Έτσι η ένωση (E) είναι το $\text{CH} \equiv \text{CH}$



0,1mol

0,1mol

3^ο μέρος

Καταβυθίζονται 15,1g ιζήματος

ΘΕΜΑ 4

A.

α) i) Από τη σχέση $\Pi \cdot V = \frac{m}{M_r} RT$ προκύπτει $M_r = 257$

ii) Ισχύει: $32x = 257$ ή $x = 8,03$ όπου x η ατομικότητα του θείου (S_x). Επειδή x ακέραιος ισχύει τελικά $x = 8$.

iii) $M_r = 8 \cdot 32 = 256$

$$\text{Σφάλμα} = \frac{M_{r(\text{πειρ})} - M_{r(\text{πραγμ})}}{M_{r(\text{πραγμ})}} \cdot 100 = +0,39\%$$

β) $\Delta H_1 = H_{\text{προϊόντων}(1)} - H_{\text{αντιδρώντων}(1)}$

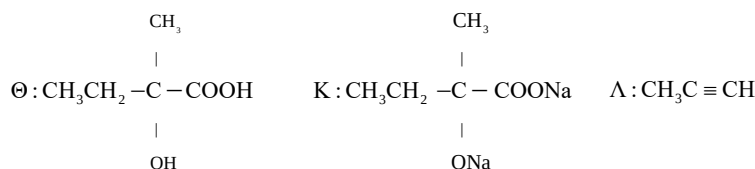
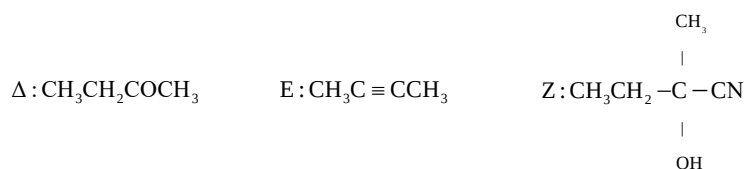
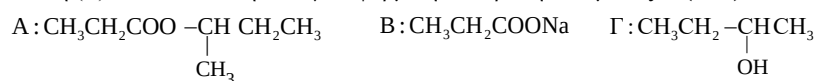
$$\Delta H_2 = H_{\text{προϊόντων}(2)} - H_{\text{αντιδρώντων}(2)}$$

Όμως $\Delta H_1 < \Delta H_2$ οπότε προκύπτει $H_{\text{αντιδρώντων}(1)} > H_{\text{αντιδρώντων}(2)}$ δηλαδή

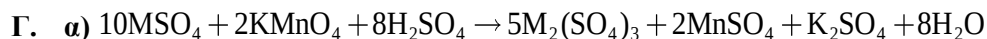
$$H_{s(\text{μον})} > H_{s(\text{ρομ})}$$

Επομένως σταθερότερη μορφή είναι το ρομβικό S.

B. α) Αφού η ένωση (Δ) είναι μοναδικό προϊόν το αλκίνιο (E) είναι $\text{CH} \equiv \text{CH}$ ή $\text{RC} \equiv \text{CR}$. Επειδή η ένωση (Θ) δεν οξειδώνεται απορρίπτεται το $\text{CH} \equiv \text{CH}$. Αν το αλκύλιο R- είναι $(\text{C}_2\text{H}_5)-$ ή $(\text{C}_3\text{H}_7)-$ κλπ τότε η ένωση (Δ) δεν θα έδινε την αλογονοφορμική αντίδραση. Επομένως $\text{R}:(\text{CH}_3)-$. Έτσι οι ενώσεις είναι:



β) i) Λ ii) Γ iii) Θ iv) Π



β) $A_{r(M)} = 56$

γ) i) Για να παραμείνουν αμετάβλητες οι ποσότητες πρέπει το σύστημα να βρίσκεται σε ισορροπία. Τελικά $V = 5 \text{ lt}$.

ii) Με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 127°C αυξάνουν τα ολικά mol των αερίων. Επομένως η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά. Τελικά $K'_c = \frac{5}{9}$.

ΘΕΜΑ 5

A.

α) i) Είναι **ομογενής** κατάλυση αφού αντιδρών και καταλύτης βρίσκονται στην ίδια φάση. Ισχύει: $\Delta H_1 = \Delta H_2$ αφού ο καταλύτης δε μεταβάλλει τις ενθαλπίες των αντιδρώντων και των προϊόντων.

ii) 1. Καμπύλη (α): Αντίδραση (1)

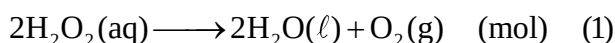
Καμπύλη (β): Αντίδραση (2)

Ο καταλύτης δημιουργεί μια νέα πορεία για την αντίδραση που έχει μικρότερη E_a .

2. Επειδή ισχύει: $H_{(\text{προϊόντων})} < H_{(\text{αντιδρώντων})}$ έχουμε $\Delta H_1 = \Delta H_2 < 0$ άρα οι αντιδράσεις

(1) και (2) είναι **εξώθερμες**.

iii) Τα 500 mL του διαλύματος H_2O_2 περιέχουν 0,5 mol H_2O_2 . Υπολογίζουμε τον αριθμό mol O_2 που παράγονται όταν ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις (1) και (2)

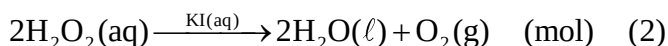


0,5

Αρχικά

–

0,25 Τελικά (t_v)



0,5

– Αρχικά

–

0,25 Τελικά (t'_v)

Δηλαδή παράγεται η ίδια ποσότητα O_2 από τις αντιδράσεις (1) και (2), όμως η αντίδραση (2) ολοκληρώνεται σε λιγότερο χρόνο από την αντίδραση (1) λόγω της παρουσίας του καταλύτη. Επομένως ισχύει: $t'_v < t_v$.

B.



0,4 – x

x

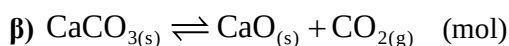
x

XI_1

$$K_c = 10^{-2} = [\text{CO}_2] = \frac{x}{20} \quad \text{ή } x = 0,2$$

$$m_{\Sigma, Y} = m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{CaO}} = 0,2 \cdot 100 + 0,2 \cdot 56 = 31,2 \text{ g}$$

$$\alpha = \frac{x}{0,4} = 0,5 \quad \text{ή } 50\%$$



0,2

0,2

0,2

XI_1

–

–

+0,1

Μεταβολή



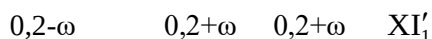
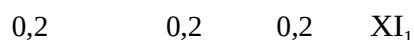
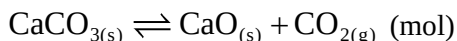
$$K_c = 10^{-2} = [\text{CO}_2] = \frac{0,3-y}{20} \text{ ή } y = 0,1 \text{ δηλαδή έχουμε πλήρη αναίρεση της μεταβολής.}$$

Επομένως στη XI_2 έχουμε 0,3 mol CaCO_3 - 0,1 mol CaO και 0,2 mol CO_2 .

Για την απόδοση έχουμε:

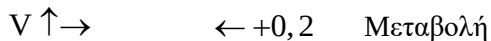
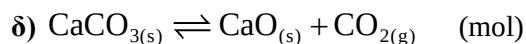
$$\alpha' = \frac{\text{πρακτικό ποσό CaO}}{\text{θεωρητικό ποσό CaO}} = \frac{0,2-y}{0,4} = 0,25 \text{ ή } 25\%$$

γ) Αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας δεξιά, οπότε διασπάται επιπλέον ποσότητα CaCO_3 .



$$K_c = 10^{-2} = \frac{0,2+\omega}{50} \text{ ή } \omega = 0,3 > 0,2 \text{ άτοπο.}$$

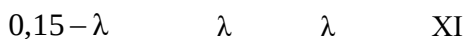
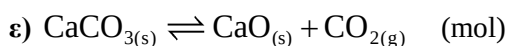
Επομένως δεν αποκαθίσταται ισορροπία, η αντίδραση γίνεται μονόδρομη και διασπάται όλο το CaCO_3 , δηλαδή $\omega=0,2$. Άρα $[\text{CO}_2] = \frac{0,4}{50} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ και η απόδοση είναι 100%.



$$Q_c = [\text{CO}_2] = \frac{0,4}{40} = 10^{-2} = K_c$$

Δηλαδή το σύστημα παραμένει σε ισορροπία (XI'_1)

$$\left. \begin{array}{l} P_1 \cdot V_1 = n_1 \cdot R \cdot T \\ P'_1 \cdot V'_1 = n'_1 \cdot R \cdot T \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{P_1 \cdot 20}{P'_1 \cdot 40} = \frac{0,2}{0,4} \text{ ή } \frac{P_1}{P'_1} = \frac{1}{1}.$$



$$K_c = 10^{-2} = \frac{\lambda}{15} \text{ ή } \lambda = 0,15.$$

Επομένως διασπάται όλο το CaCO_3 έχουμε οριακή χημική ισορροπία.

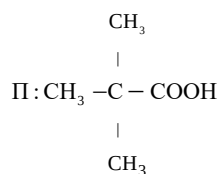
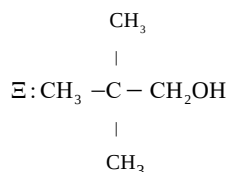
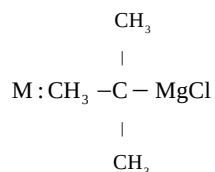
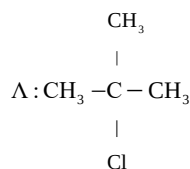
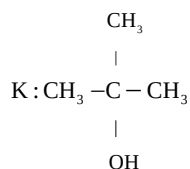
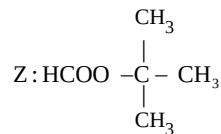
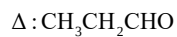
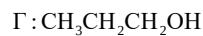
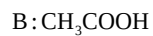
$$\text{Ισχύει } \alpha = \frac{\lambda}{0,15} = 1 \text{ ή } 100\%.$$

Γ. α) Για την ένωση (Α) ισχύει: $3v+1=16$ ή $v=5$. Έτσι ο μοριακός τύπος της (Α) όπως και της ισομερούς της (Ζ) είναι $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Η ένωση (Ξ) είναι πρωτοταγής αλκοόλη η οποία δεν αφυδατώνεται σε αλκένιο.

Επομένως μπορεί να είναι η : CH_3OH ή αλκοόλη της μορφής: $\text{R}_1-\text{C}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$

Έτσι οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:



β) Η ένωση (Δ) με αντιδραστήριο Fehling σχηματίζει κεραμέρυθρο ίζημα Cu_2O

Η ένωση (Ξ) με μεταλλικό νάτριο ελευθερώνει αέριο H_2

ΘΕΜΑ 6

A.

α) Η καμπύλη 3. Με αραίωση του διαλύματος αυξάνει το pH και τείνει στην τιμή 7.

β) Ασθενές οξύ αφού ισχύει: $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$ και $[\text{HA}] = 0,1 \text{ M}$

γ) Ισχύει: $n'_{\text{H}_3\text{O}^+} = 3n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

δ) Στην περίπτωση (ii)

Στις περιπτώσεις (i) και (iv) έχουμε $\text{pH} \downarrow$.

Στην περίπτωση (iii) το διάλυμα που προσθέτουμε έχει $\text{pH} = 4$ οπότε ισχύει: $3 < \text{pH} < 4$ στο τελικό διάλυμα.

ε) Ισχύει $\Delta_{\text{pH}_1} = 0,5$ και $\Delta_{\text{pH}_2} = 1$ οπότε $\Delta_{\text{pH}_2} = 2\Delta_{\text{pH}_1}$

στ) i) Το διάλυμα Δ_3 έχει συγκέντρωση σε $\text{HCl } 10^{-7} \text{ M}$. Επομένως ισχύει:

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ολική}} = 10^{-7} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}}$ δηλαδή ισχύει: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{ολική}} > 10^{-7} \text{ M}$ οπότε $\text{pH} < 7$.

ii) Με αύξηση της θερμοκρασίας ισχύει: $[H_3O^+]_{HCl} = 10^{-7} \text{ M}$ αφού το HCl είναι ισχυρό οξύ. Όμως ισχύει $[H_3O^+] \uparrow$ αφού ο αυτοϊοντισμός του H_2O μετατοπίζεται δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας.
Επομένως $[H_3O^+]_{ολική} \uparrow$ οπότε $pH \downarrow$.

B. 1. Το HCOOH διμερίζεται και σχηματίζει διπλά μόρια λόγω δεσμών υδρογόνου.

2. $HCOOH > CH_3COOH$

3. $2CH_3COOH \rightleftharpoons (CH_3COOH)_2 \quad (\text{mol}) \quad (I)$

0,08-2x x XI

$n_{ολικά} = 0,08 - 2x + x = (0,08 - x) \text{ mol}$

$P \cdot V = n_{ολ} \cdot RT$ ή $7,38 \cdot 0,2 = (0,08 - x)0,082 \cdot 300$ ή $x = 0,02$

Επομένως διμερίστηκαν 2x mol ή 0,04 mol CH_3COOH .

Έτσι το ποσοστό διμερισμού είναι 50%.

Επίσης προκύπτει $K_c = 2,5$.

Γ. α) A: $HCOO-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ B: HCOOH Γ: $CH_3-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{CH}}-CH_3$ Δ: CH_3OH E: $CH_2=O$

Z: CH_3Cl Θ: CH_3MgCl K: CH_3CH_2OH Λ: CH_3CHO M: CH_3COONa

N: CH_3COOH Ξ: $HCOONa$ Π: $CH_2=CH_2$ P: CH_3CH_2Cl

Σ: CH_3CH_2COONa T: $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$

β) Στα δοχεία Δ₁, Δ₄ βρίσκονται τα οξέα B και N. Το B (HCOOH) βρίσκεται στο δοχείο Δ₁ ενώ το N (CH_3COOH) βρίσκεται στο δοχείο Δ₄.

Επειδή τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση και τον ίδιο όγκο περιέχουν τον ίδιο αριθμό mol διαλυμένων ουσιών. Έτσι όσο περισσότερα στάδια οξείδωσης τόσο μεγαλύτερος ο όγκος του διαλύματος $KMnO_4$ που απαιτείται. Τελικά έχουμε:

Δ₁: HCOOH (B)

Δ₂: $CH_2=O$ (E)

Δ₃: CH_3OH (Δ)

Δ₄: CH_3COOH (N)

Δ₅: CH_3CHO (Λ)

ΘΕΜΑ 7

A.

α) i) $\Delta H = E_{α_1} - E_2 = (50 - 150) \text{ KJ} = -100 \text{ KJ}$

ii) Και στα δύο δοχεία Δ₁ και Δ₂ το θεωρητικό ποσό των προϊόντων είναι ίδιο αφού οι

αρχικές ποσότητες των A και B είναι ίδιες. Στο δοχείο Δ₂ το ποσό θερμότητας που εκλύεται παραμένει στο δοχείο οπότε έχουμε αύξηση θερμοκρασίας άρα μετατόπιση της ισορροπίας αριστερά. Επομένως το πρακτικό ποσό των προϊόντων είναι μικρότερο στο δοχείο Δ₂ οπότε και η απόδοση. Τελικά ισχύει: $\alpha_1 > \alpha_2$.

iii) 1. Τη στιγμή t_1 έχουμε ισόποση αύξηση των ταχυτήτων v_1 και v_2 χωρίς μετατόπιση της ισορροπίας. Επομένως έχουμε **προσθήκη καταλύτη ή μείωση του όγκου του δοχείου** (οπότε αυξήθηκαν οι συγκεντρώσεις των A, B, Γ, Δ).

2. Με **προσθήκη** ποσότητας του αερίου A τη χρονική στιγμή t_1 έχουμε **αύξηση** v_1 ($v'_1 > v_1$), v_2 **σταθερή** ($v'_2 = v_2$).

Στη συνέχεια η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά αφού $v'_1 > v'_2$ οπότε $v'_1 \downarrow$ και $v'_2 \uparrow$. Στη νέα χημική ισορροπία που αποκαθίσταται ισχύει $v''_1 = v''_2$.

B.

α) 1. Καταλύτης είναι το ιόν Mn^{2+} . Αρχικά ο αποχρωματισμός του διαλύματος $KMnO_4$

είναι αργός και στη συνέχεια επιταχύνεται λόγω της παραγωγής των ιόντων Mn^{2+} σύμφωνα με την αντίδραση (I)

2. Στη διάρκεια του 1ου λεπτού

$$v_{MnO_4^-} = -\frac{\Delta[MnO_4^-]}{\Delta t} = -\frac{0,096 - 0,1}{1} = 4 \cdot 10^{-3} M / \min$$

Όμοια προκύπτει στη διάρκεια του 2ου λεπτού $v = 3 \cdot 10^{-3} M / \min$, στη διάρκεια του 3ου

λεπτού $v = 3,3 \cdot 10^{-2} M / \min$ και στη διάρκεια του 4ου λεπτού $v = 3 \cdot 10^{-2} M / \min$.

Αρχικά η ταχύτητα είναι μικρή και μειώνεται μέχρι το 2ο λεπτό. Στη συνέχεια όμως στη διάρκεια του 3ου λεπτού παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας, διότι εμφανίστηκε στα προϊόντα της αντίδρασης κάποια σημαντική ποσότητα ιόντων Mn^{2+} που δρουν ως καταλύτες της αντίδρασης (αυτοκατάλυση)

3. Θα ολοκληρωθεί σε λιγότερο χρόνο αφού η αντίδραση ξεκινάει με μέγιστη ταχύτητα.

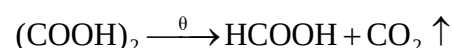
β) 1. Είναι 2ης τάξης όπως προκύπτει από τις μονάδες της σταθεράς K.

2. Από το διάγραμμα φαίνεται ότι η αντίδραση είναι 1ης τάξης ως προς το MnO_4^- .

Επομένως ο νόμος ταχύτητας είναι:

$$v = K[MnO_4^-][(COOH)_2]$$

γ) 1. Έστω λ mol η ποσότητα του $(COOH)_2$ που διασπάται



$$\lambda \text{ mol} \qquad \lambda \text{ mol}$$



$$\lambda \qquad 5 \cdot 10^{-3} \qquad - \qquad \text{Αρχικά}$$

$$\lambda - 5 \cdot 10^{-3} \qquad 5 \cdot 10^{-3} \qquad \text{Τελικά}$$

$$pH = pK_a = 4 \text{ οπότε προκύπτει } \lambda = 0,01.$$

$$2. [H_3O^+] = [HCOO^-] = \sqrt{K_a \cdot c} = 10^{-2,5} M, [OH^-] = 10^{-11,5} M$$

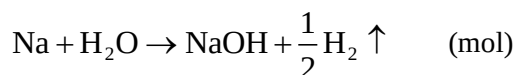
$$[HCOOH] = 0,1 M \text{ και } [H_2O] = 55,5 M$$



$$0,2 \qquad 0,3 \qquad - \qquad - \qquad \text{Αρχικά}$$

$$- \qquad 0,1 \qquad 0,2 \qquad 0,1 \qquad \text{Τελικά}$$

Το Na είναι δραστικό μέταλλο και αντιδρά με το H_2O



0,1	—	—	Αρχικά
—	0,1	0,05	Τελικά

Συνολικά εκλύονται $0,1 + 0,05 = 0,15 \text{ mol H}_2$ ή $3,36 \text{ L H}_2$

Το διάλυμα Υ4 που σχηματίζεται περιέχει HCOONa με συγκέντρωση $0,2 \text{ M}$ και NaOH με συγκέντρωση $0,1 \text{ M}$.

Επομένως το pH του διαλύματος καθορίζεται από το NaOH που είναι ισχυρή βάση και είναι 13 ενώ ο βαθμός ιοντισμού του HCOO^- είναι $\alpha = 10^{-9}$.

Γ. i) Έστω $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ και $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{OH}$ οι δύο αλκοόλες ισχύει:

$$x(14n+18) + x(14m+18) = 5,3 \quad (1)$$

- Αν δίνει η μία μόνο αλκοόλη αλογονοφορμική αντίδραση ισχύει $x=0,1$ οπότε από τη σχέση (1)

$$\text{προκύπτει } n+m = \frac{17}{14} \text{ άτομο}$$

- Αν δίνουν και οι δύο αλκοόλες την αλογονοφορμική αντίδραση προκύπτει $x=0,05$ οπότε από (1) έχουμε: $n+m=5$. Έτσι η μια αλκοόλη είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και η άλλη είναι η $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$



ii) Αποχρωματίζονται 200ml διαλύματος KMnO_4

ΘΕΜΑ 8

A.

α) i) Το διάλυμα της ουρίας έχει συγκέντρωση $0,5 \text{ M}$ της γλυκόζης $0,1 \text{ M}$ και το διάλυμα ζάχαρης και NaCl συνολική συγκέντρωση $c_{\text{ολ}} = 0,2 + 2 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ M}$

$$\left. \begin{array}{l} \text{1ο πείραμα: Προκύπτει } c_2 < c_3 \\ \text{2ο πείραμα: Προκύπτει } c_1 < c_2 \end{array} \right\} \Rightarrow c_1 < c_2 < c_3$$

Επομένως το διάλυμα Y_1 περιέχει γλυκόζη $0,1 \text{ M}$ το διάλυμα Y_2 περιέχει ζάχαρη $0,2 \text{ M}$ και NaCl $0,1 \text{ M}$ και το διάλυμα Y_3 περιέχει ουρία $0,5 \text{ M}$.

ii) Πρέπει να αναμειξουμε τα διαλύματα Y_3 και Y_1 που έχουν τη μεγαλύτερη και τη μικρότερη οσμωτική πίεση αντίστοιχα ώστε να προκύψει διάλυμα ισοτονικό με το διάλυμα Y_2 .

$$\text{Ισχύει: } c_1 \cdot V_1 + c_3 \cdot V_3 = c_{\text{ολ}(2)} \cdot (V_1 + V_3) \text{ ή } \frac{V_1}{V_3} = \frac{1}{3}.$$

β) i) C: +4, N: -3

ii) Οξειδωτικό: NaClO Αναγωγικό: H_2NCONH_2

iii) Στο διάλυμα (Y_5) πραγματοποιείται ο ιοντισμός



$c - x$ x x Ισορροπία

Όμως $x = 10^{-3,5}$ αφού $\text{pH} = 10,5$ οπότε από τη K_b του ClO^- προκύπτει $c = 0,5 \text{ M}$. Έτσι τα 600mL του διαλύματος Y_5 περιέχουν $0,3 \text{ mol NaClO}$ και τελικά από τις αντιδράσεις (2) και (1) προκύπτει ότι απαιτούνται $0,1 \text{ mol NH}_4\text{OCN}$.

iv) $\text{HBrO} < \text{HClO} < \text{HClO}_3$

B. i) Έστω x mol CH_3CHO , x mol CH_3COCH_3 και y mol $\text{C}_\mu\text{H}_{2\mu+1}\text{CHO}$ (E).

Κάθε μέρος του μείγματος περιέχει $\frac{x}{3}$ mol και $\frac{y}{3}$ mol αντίστοιχα.

1^ο μέρος

$$\text{Ισχύει: } \frac{2x + 2y}{3} = 0,3 \quad \text{ή} \quad x + y = 0,45 \quad (1)$$

2^ο μέρος

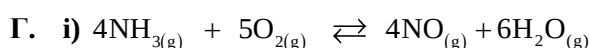
Με I_2/NaOH αντιδρούν η CH_3CHO και η CH_3COCH_3

$$\text{Επομένως ισχύει } \frac{2x}{3} = 0,2 \quad \text{ή} \quad x = 0,3$$

Έτσι από τη σχέση (1) προκύπτει $y = 0,15$.

Άρα το αρχικό μείγμα περιέχει 0,3 mol CH_3CHO , 0,3 mol CH_3COCH_3 και 0,15 mol της (E).

ii) Τα 0,1 mol CH_3CHO καταναλώνουν 0,04 mol KMnO_4 οπότε τα 0,05 mol της αλδεϋδης (E) αντιδρούν με τα υπόλοιπα 0,04 mol KMnO_4 . Έτσι η αλδεϋδη (E) είναι η $\text{CH}_2=\text{O}$ αφού οξειδώνεται σε δύο στάδια.



ii) $\Delta H^0 = 4\Delta H_{f(\text{NO})}^0 + 6\Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})}^0 - 4\Delta H_{f(\text{NH}_3)}^0 = -908 \text{ kJ}$

ΘΕΜΑ 9

A. Ισχύει: $\Delta H_1 = \Delta H_3 - \frac{1}{2}\Delta H_2 = -90 \text{ kJ}$



$$\text{XI}_1: 2x - y \quad 3x - 2y \quad y \quad \text{ελευθερ. } 90y \text{ kJ}$$

$$\text{Επομένως } 90y = 180 \quad \text{ή} \quad y = 2$$

$$P_{\text{ολ}(\text{XI}_1)} = 0,6 P_{\text{αρχ}} \quad \text{οπότε } n_{\text{ολ}(\text{XI}_1)} = 0,6 n_{\text{αρχ}}. \quad \text{Προκύπτει } x = y = 2.$$

i) $\alpha = \frac{2y}{3x} = \frac{2}{3} \quad \text{ή} \quad 66,7 \%$

Στη XI_1 έχουμε 2 mol CO , 2 mol H_2 και 2 mol CH_3OH . $K_C = 4$.

ii) Εφόσον με τη μεταβολή της θερμοκρασίας απορροφάται θερμότητα έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας αριστερά και ισχύει $T_2 > T_1$.



$$\text{XI}_1: \quad 2 \quad 2 \quad 2$$

$$\text{XI}_2: 2 + \omega \quad 2 + 2\omega \quad 2 - \omega \quad \text{απορροφώνται } 90 \omega \text{ kJ}$$

$$\text{Ισχύει: } 90\omega = 45 \quad \text{ή} \quad \omega = 0,5. \quad \text{Έτσι } \alpha' = \frac{2 - \omega}{3} = \frac{1,5}{3} = 0,5 \quad \text{ή} \quad 50\%$$

Για τις ζητούμενες καμπύλες ισχύει ο παρακάτω πίνακας.

M	[CO]	[H ₂]	[CH ₃ OH]
Αρχικά t = 0	1	1,5	-
XI ₁ , t ₁	0,5	0,5	0,5

Μεταβολή $T \uparrow, t_2$	0,5	0,5	0,5
XI_2, t_3	0,625	0,75	0,375

B. Έστω c_3M η συγκέντρωση του ξυδιού (Y_3) σε CH_3COOH . Επομένως τα 80 mL του ξυδιού περιέχουν $0,08 c_3 \text{ mol } CH_3COOH$. Τη στιγμή που έχουμε προσθέσει 20 mL πρότυπου διαλύματος (Y_2) που περιέχουν $0,02 \text{ mol NaOH}$ ($n = c_2 \cdot V_2 = 1 \cdot 0,02 \text{ mol}$) για τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη ισχύει η σχέση:

$$[H\Delta_1] = 300[\Delta_1^-]$$

$$\text{Όμως } K_{a(H\Delta_1)} = \frac{[\Delta_1^-][H_3O^+]}{[H\Delta_1]} \text{ ή } 10^{-7} = \frac{[H_3O^+]}{300} \text{ ή } [H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-5} M$$



$$\text{Τελικά} \quad 0,08c_3 - 0,02 \quad - \quad 0,02$$

Περισσεύει CH_3COOH αφού αν αντιδρούσαν πλήρως ή περισσέψει $NaOH$ τότε $pH > 7$.

Έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH / CH_3COO^- οπότε από τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ προκύπτει: } 3 \cdot 10^{-5} = K_a \frac{0,08c_3 - 0,02}{0,02} \quad (1)$$

Ανάλογα όταν έχουν προστεθεί 40 mL πρότυπου διαλύματος $NaOH$ 1M που περιέχουν $0,04 \text{ mol NaOH}$ θα προκύψει τελικά η σχέση:

$$10^{-5} = K_a \frac{0,08c_3 - 0,04}{0,04} \quad (2)$$

α) Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει $c_3 = 1M$.

Έτσι στα 100 mL του ξυδιού περιέχονται $0,1 \text{ mol } CH_3COOH$ ή

$$0,1 \cdot 60 = 6g \text{ } CH_3COOH. \text{ Δηλαδή το ξύδι έχει περιεκτικότητα } 6\% \text{ w/v σε } CH_3COOH.$$

β) Από τη σχέση (1) ή (2) θέτοντας $c_3 = 1M$ προκύπτει:

$$K_{a(CH_3COOH)} = 10^{-5}.$$

γ) Η ποσότητα του HCl που περιέχει η προχοΐδα θα εξουδετερώσει ένα μικρό μέρος από την ποσότητα $NaOH$ που περιέχει το πρότυπο διάλυμα. Έτσι η πραγματική συγκέντρωση του πρότυπου δ/τος στη προχοΐδα είναι μικρότερη από 1M, ενώ εμείς μη γνωρίζοντας την ύπαρξη μικρής ποσότητας HCl στην προχοΐδα θεωρούμε ότι είναι ίση με 1M. Επομένως θεωρούμε ότι προσθέσαμε στην κωνική φιάλη περισσότερα mol NaOH απ' ότι πραγματικά προσθέσαμε. Έτσι η **πειραματική** περιεκτικότητα του ξυδιού θα είναι **μεγαλύτερη** από την πραγματική.

Γ. α) Ο δείκτης $H\Delta_1$ έχει $pK_a = 7$ οπότε σε $pH < 6$ εμφανίζει κίτρινο χρώμα ενώ σε $pH > 8$ κόκκινο και πορτοκαλί από 6 έως 8.

Ο δείκτης $H\Delta_2$ έχει $pK_a = 4$ οπότε σε $pH < 3$ εμφανίζει κόκκινο χρώμα ενώ σε $pH > 5$ κίτρινο και πορτοκαλί από 3 έως 5.

Για το ξύδι (Y_3) υπολογίσαμε στο Δ3(α) ότι $c_3 = 1M$.

$$\text{Επομένως } [\text{H}_3\text{O}^+]_3 = \sqrt{K_a \cdot c_3} = 10^{-2,5} \text{ M.}$$

$$\text{Έτσι } \text{pH}_3 = 2,5.$$

Το κίτρινο χρώμα εμφανίζεται στην περιοχή pH 5 έως 6. Έτσι ο ελάχιστος όγκος διαλύματος NaOH που πρέπει να προσθέσουμε ώστε να εμφανισθεί το κίτρινο είναι ο απαιτούμενος όγκος για να προκύψει διάλυμα Y4 με pH = 5. Έστω $V_2 \text{ L}$ ο ζητούμενος όγκος του πρότυπου δ/τος Y2 που περιέχει $V_2 \text{ mol NaOH}$.



$$\text{Τελικά} \quad 0,05 - V_2 \quad - \quad V_2$$

Αν αντιδρούσαν πλήρως ή περίσσευε NaOH τότε προκύπτουν βασικά διαλύματα.

Επομένως έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα (Y4) στο οποίο ισχύει:

$$\text{pH} = \text{pK}_a = 5 \quad \text{άρα } c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}} \quad \text{οπότε προκύπτει τελικά } V_2 = 0,025 \text{ ή } 25 \text{ mL.}$$

β) Το διάλυμα Y4 που σχηματίστηκε έχει όγκο $50 + 25 = 75 \text{ mL}$ και περιέχει $0,025 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ και $0,025 \text{ mol CH}_3\text{COONa}$. Έτσι τα 15 mL του Y4 θα περιέχουν από

$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ κάθε ουσίας. Έστω $V \text{ L}$ ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος, στο οποίο οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ουσιών είναι $\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \text{ M}$ η καθεμία.



$$\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \quad \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \quad \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V}$$



$$\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} - x \quad x + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \quad x \quad \text{Ισορροπία}$$

Για να μη μεταβληθεί το pH και να παραμείνει 5 πρέπει να ισχύει:

$$\frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \pm x \approx \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V} \quad \text{δηλαδή να ισχύει:}$$

$$x \leq \frac{10}{100} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-3}}{V}$$

Όμως $x = 10^{-5}$ οπότε προκύπτει $V \leq 50$ άρα ο μέγιστος όγκος είναι 50 L .

Δ. $x \text{ mol C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ και $x \text{ mol C}_m\text{H}_{2m+2}\text{O}$

$$\text{Ισχύει: } x(14n+18) + x(14m+18) = 18,4 \quad (1)$$

Κάθε μέρος του μείγματος περιέχει $\frac{x}{2} \text{ mol}$ από κάθε ένωση.

1° μέρος

Αν η μία ένωση είναι αλκοόλη τότε προκύπτει $x=0,2$ οπότε από τη σχέση (1) έχουμε $n+m=4$ (2)

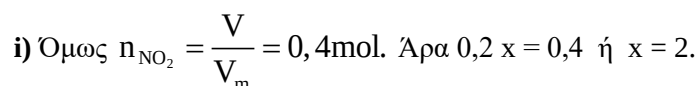
Αν και οι δύο ενώσεις είναι αλκοόλες τότε προκύπτει $x=0,1$ οπότε από τη σχέση (1) έχουμε $n+m=10,57$ που απορρίπτεται.

2° μέρος

Περιέχει $0,1 \text{ mol}$ αλκοόλης και $0,1 \text{ mol}$ αιθέρα

δηλαδή ο αιθέρας είναι ο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$

A. 1. Δυνάμεις ιόντος – διπόλου.
2. Είναι ^{27}Co .
3. Προσθήκη αερίου HCl .



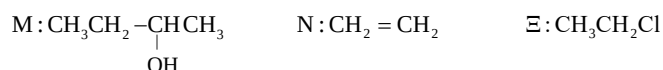
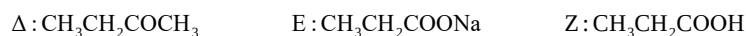
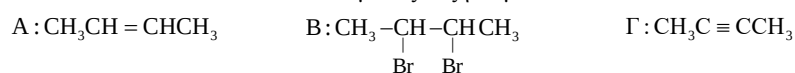
ii) Το διάλυμα (Y₃) περιέχει 0,4 x= 0,8 mol HNO₃.

Επομένως και το αρχικό διάλυμα (Y_1) περιείχε επίσης 0,8 mol HNO_3 και αφού $c_1 = 10M$ προκύπτει ότι ο όγκος του διαλύματος (Y_1) είναι 0,08 L ή 80 mL.

iii) Το κατιόν M^{2+} έχει 9 ηλεκτρόνια στη 3d υποστιβάδα αφού ισχύει $n + \ell = 5$. Έτσι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου M είναι ${}_{29}M$.

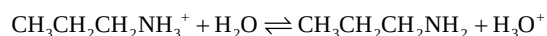
iv) $_{19}\text{A}$, $_{36}\text{B}$

Γ. α) Το αλκίνιο (Γ) είναι το $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ή του τύπου $\text{RC}\equiv\text{CR}$ αφού με H_2O παρουσία H_2SO_4 και HgSO_4 σχηματίζει μοναδικό προϊόν. Το $\text{HC}\equiv\text{CH}$ απορρίπτεται αφού η ένωση (Δ) δεν αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling. Επειδή η ένωση (Δ) αντιδρά με διάλυμα I_2/NaOH πρέπει το αλκύλιο R- να είναι το CH_3 - οπότε το αλκίνιο Γ είναι το $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$. Επομένως οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:



β) iii, iv: αντιδράσεις ιοντισμού

γ) Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει το αλάτι $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ του οποίου το κατίον αντιδρά με το H_2O σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Επομένως ισχύει: $[H_3O^+] > [OH^-]$ δηλαδή όξινο διάλυμα

 $\Delta, \gamma)$

ΘΕΜΑ 11

Προκύπτει ${}_{26}\text{Fe}$.

Έχουν παρόμοια ατομική ακτίνα γιατί τελευταία συμπληρώνεται η 3d υποστιβάδα της προτελευταίας στιβάδας.

Β. Ένα μέρος έστω x mol της ποσότητας του καθαρού Fe που περιέχουν τα 10 g του δείγματος μετέχει στην αντίδραση (3) και το υπόλοιπο έστω y mol μετέχει στην αντίδραση (4).



4x.

ι) Η ολική ποσότητα του Fe που περιέχουν τα 10 g δείγματος είναι $(x + y)$ mol δηλαδή 0,175 mol ή 9,8 g.

ii) Το διάλυμα (Y_5) έχει συγκέντρωση σε HNO_3 cM και όγκο 1L. Επομένως περιέχει c mol HNO_3 από τα οποία αντέδρασαν με τον Fe ($4x + 6y$) mol δηλαδή 0,9 mol.

Αφού το διάλυμα (Y₆) έχει pH = 1 περιέχει HNO₃ με συγκέντρωση 0,1 Μ.

$$c - 0,9 = 0,1 \quad \text{ή} \quad c = 1\text{M.}$$

β) 82,5% w/w και 75% v/v σε Α



ii) $M_r(\text{πολ.}) = \lambda \cdot M_r(\text{μον.})$ οπότε Γ: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

$$\text{Έτσι } \frac{n_{(E)}}{n_{\text{KMnO}_4}} = \frac{5}{2} \text{ δηλαδή η (E) δευτεροταγής αλκοόλη}$$

Άρα: i) 25% στη Γ και 75% στην Ε

- ii) Δ: 2-χλωρο-προπάνιο E: 2-προπανόλη
 Δ. iii

ΘΕΜΑ 12

A.

α) Αν το ευγενές αέριο (A) είναι το He τότε $Z = 2$ οπότε $Z_1 = 9$ και $Z_2 = 19$.

${}_9B: 1s^2 2s^2 2p^5$, 2η περίοδος – 17η ομάδα (ή VIIA)

${}_{19}G: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^6 4s^1$, 4η περίοδος – 1η ομάδα (ή IA)

Η περίπτωση είναι δεκτή δηλαδή $Z = 2$, $Z_1 = 9$, $Z_2 = 19$.

• Οι λύσεις για οποιοδήποτε άλλο ευγενές αέριο απορρίπτονται αφού το B ή το Γ ή και τα δύο δεν είναι αλογόνο ή αλκάλιο αντίστοιχα.

Παρατήρηση

Για να είναι το B αλογόνο και να βρίσκεται 7 θέσεις στον Π.Π. μετά το ευγενές αέριο A πρέπει να είναι το αλογόνο της 2ης ή της 3ης περιόδου.

Η περίπτωση να είναι το αλογόνο της 2ης περιόδου σημαίνει $Z_1 = 9$ οπότε $Z = 2$ και $Z_2 = 19$ (δεκτή).

Η περίπτωση να είναι το αλογόνο της 3ης περιόδου σημαίνει $Z_1 = 17$ οπότε $Z = 10$ (δεκτό) και $Z_2 = 27$ (τομέας d) απορρίπτεται.

Για το στοιχείο ${}_Z^A\Delta$ ισχύει: $A = Z + N$ (1)

Όμως $N = e + 20$ και $e = z + 1$ για το ιόν Δ^- .

Επομένως ισχύει: $N = Z + 21$ (2)

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει: $A = 2Z + 21$ και τελικά $Z = 53$ οπότε ${}_{53}\Delta$.

Το ισότοπο ${}^{129}_{53}\Delta$ έχει επίσης ατομικό αριθμό 53 δηλαδή την ίδια ηλεκτρονιακή δομή με το ισότοπο ${}^{127}_{53}\Delta$. Άρα $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$.

β) i) Το B_2 είναι το αλογόνο της 2ης περιόδου ενώ το Δ_2 είναι το αλογόνο της 5ης περιόδου.

Ισχυρότερες δυνάμεις διασποράς εμφανίζουν τα μόρια του Δ_2 οπότε $\sigma.\zeta_{\Delta_2} > \sigma.\zeta_{B_2}$.

ii) Σε μια ομάδα του Π.Π. η ισχύς των οξέων HB και HΔ αυξάνει με την αύξηση της ατομικής ακτίνας. Επομένως το οξύ HΔ είναι **ισχυρότερο** από το οξύ HB αφού η ατομική ακτίνα του Δ είναι μεγαλύτερη από την ακτίνα του B.

B. i) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ (mol) (6)

$x - y$ $x - 3y$ $2y$ XI_1

$$\alpha = \frac{3y}{x}, \text{ ή } \frac{3}{4} = \frac{3y}{x} \text{ ή } x = 4y \quad (1)$$

Το διάλυμα Y_5 περιέχει $2y$ mol NH_3 .

Το διάλυμα Y_6 έχει συγκέντρωση $[H_3O^+] = 0,1M$ άρα $c_6 = 0,1M$ οπότε περιέχει $0,1$ mol HCl σε όγκο $1 L$.

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ (mol)

$2y$ $0,1$ - Αρχικά

(2y-0,1) - 0,1 Τελικά

Αν αντιδράσουν πλήρως ή περισσέψει HCl τότε pH < 7.

Επομένως $[H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$ ή $10^{-9} = 10^{-9} \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$ οπότε προκύπτει:

y = 0,1 και από (1) x = 0,4.

$$\text{Τελικά } K_c = \frac{400}{3}$$

ii) $N_{2(g)} + 3H_{2(g)} \rightleftharpoons 2NH_{3(g)}$ (mol)

κ - μ λ - 3μ 2μ XI_2

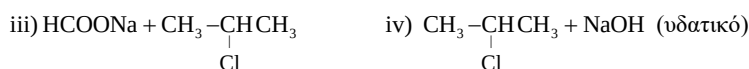
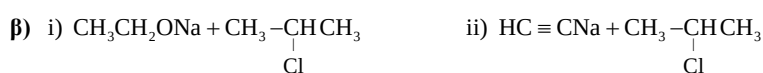
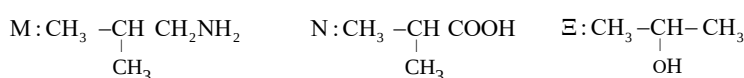
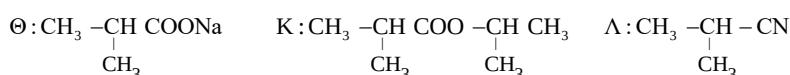
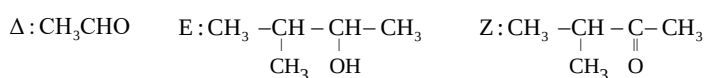
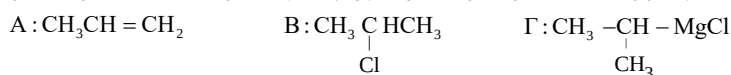
Ισχύουν οι σχέσεις κ + λ = 4, κ + λ - 2μ = 3 και κ - μ = λ - 3μ. Από τις σχέσεις αυτές προκύπτουν κ = 1,5, λ = 2,5 και μ = 0,5.

1. α = 0,6 ή 60%, $K'_c = 4$

2. υ = 0,025 M/min

3. Επειδή σε $T_2 > T_1$ ισχύει $K'_c < K_c$ είναι εξώθερμη.

Γ. α) Η ένωση (Κ) είναι εστέρας του τύπου $C_nH_{2n}O_2$. Το 1mol της ένωσης (Κ) θα περιέχει 22N_A σ δεσμούς επομένως το 1 μόριο θα περιέχει 22 σ δεσμούς. Έτσι ισχύει: 3λ+1=22 ή λ=7. Η ένωση (Γ) έχει τουλάχιστον 2 άτομα C αφού προκύπτει από το αλκένιο (Α). Έτσι η ένωση (Δ) είναι η CH_3CHO ώστε η ένωση (Ζ) να δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Τελικά οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:

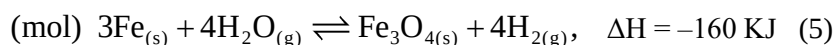


γ) Η ένωση (Π) είναι το $HCOONa$

ΘΕΜΑ 13

$$A. \Delta H_5 = \Delta H_6 - 2\Delta H_7 = -160 \text{ kJ}$$

$$n_{\text{ολ(αερίων)}} = \frac{224}{22,4} = 10 \text{ mol από τα οποία } 6 \text{ mol } H_2O_{(g)} \text{ και } 4 \text{ mol } N_2.$$



5 - 3x 6 - 4x x 4x ελευθ 160x KJ

Από K_c προκύπτει x = 1.

i) $m_{Fe} = 112 \text{ g}$, $m_{Fe_3O_4} = 232 \text{ g}$. Εκλύονται 160 KJ.

ii) $n_{\text{ολ(αερίων)}} = n_{\text{H}_2\text{O(g)}} + n_{\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} = 10\text{mol}$ οπότε 20 % v/v

iii) $\alpha = \frac{2}{3}$ ή 66,7 %

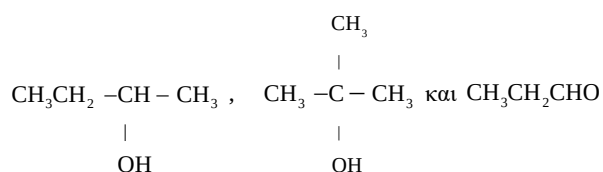
iv) $p_{\text{ολ}} = 32,8 \text{ atm}$

B. $x \text{ mol}$ η ποσότητα κάθε ένωσης στο μείγμα. Επομένως κάθε μέρος περιέχει $\frac{x}{3} \text{ mol}$ από κάθε ένωση. Η

ένωση $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ είναι αλδεύδη αφού αντιδρά με Fehling. Έτσι $\frac{x}{3} = 0,1$ ή $x=0,3$

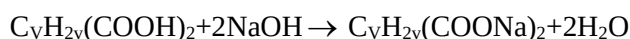
Το δεύτερο μέρος περιέχει $0,1 \text{ mol}$ από κάθε ένωση. Αφού εκλύονται $0,1 \text{ mol H}_2$ με επίδραση Na οι άλλες δύο ενώσεις του τύπου $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ είναι αλκοόλες.

Στο τρίτο μέρος τα $0,1 \text{ mol}$ της αλδεύδης αντιδρούν με $0,04 \text{ mol KMnO}_4$ οπότε τα υπόλοιπα $0,04 \text{ mol KMnO}_4$ αντιδρούν με το μείγμα των αλκοολών. Τελικά οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:



Γ.

α) Έστω $\text{C}_v\text{H}_{2v}(\text{COOH})_2$ το οξύ (Α). Το κάθε μέρος του οξέος (Α) έχει μάζα 18g.

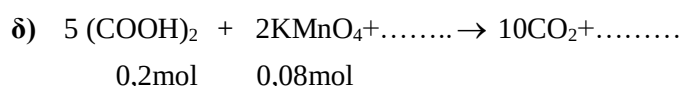


Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης ισχύει: $n_{\text{NaOH}} = 2n_{\text{οξέος}}$. Άρα $C_1 = 0,1\text{M}$. Επομένως στα 2lt του διαλύματος Δ_1 περιέχονται $0,2\text{mol}$ που είναι 18g. Έτσι $M_{\text{r(A)}} = 90$. Άρα $14v + 90 = 90$ δηλαδή $v=0$. Έτσι Α: $(\text{COOH})_2$

β) Το $(\text{COOH})_2$ είναι διπρωτικό οξύ και ιοντίζεται σε δύο στάδια. Από τη σταθερά K_{a1} προκύπτει $x=10^{-2}$ και από K_{a2} προκύπτει $y=10^{-6}$.

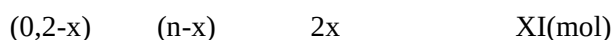
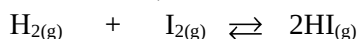
Επομένως $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2}\text{M}$ άρα $\text{pH} = 2$

γ) $\alpha_1 = \frac{10^{-2}}{0,1} = 0,1$ και $\alpha_2 = \frac{10^{-6}}{10^{-2}} = 10^{-4}$ άρα $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1000$



Όμως το διάλυμα του KMnO_4 περιέχει $0,1\text{mol KMnO}_4$, άρα δεν αποχρωματίζεται

ε) Εκλύονται $0,2\text{mol H}_2$ που αντιδρούν με το I_2



Εξετάζουμε δύο περιπτώσεις, μία να περισσεύει το H_2 και μια το I_2 . Τελικά προκύπτει $n=0,05$ ή $0,8\text{mol}$

στ) i) Πιθανόν να είναι απλή.

ii) Από το βραδύ στάδιο προκύπτει: $v = k_3[\text{I}]^2[\text{H}_2] \quad (1)$.

Από το ταχύ στάδιο προκύπτει: $v_1=v_2$ οπότε:

$$k_1[I_2] = k_2[I]^2 \text{ δηλαδή } [I]^2 = \frac{k_1}{k_2}[I_2] \quad (2). \text{ Από τις σχέσεις (1) και (2) έχουμε}$$

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} [I_2] \cdot [H_2] \text{ . Επομένως } v = k[H_2][I_2] \text{ με } k = \frac{k_1 k_3}{k_2}$$

ΘΕΜΑ 14

A. i) $v_1 = k_1[CO_2]$ και $v_2 = k_2[CO]^2$.

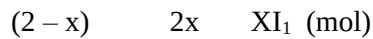
Στη ΧΙ ισχύει $v_1 = v_2$ οπότε προκύπτει:

$$K_c = \frac{k_1}{k_2}.$$

ii) Ισχύει: $\Delta H_8 = E_{a_1} - E_{a_2} > 0$ δηλαδή η (8) είναι ενδόθερμη.

Έτσι όταν $\theta \uparrow$ η ισορροπία δεξιά και $K_c \uparrow$

iii) 1. $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}, \Delta H_8 > 0 \quad (8)$



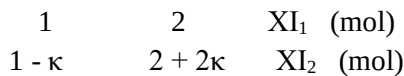
$$\frac{v_1}{v'_1} = \frac{2}{2-x} \text{ ή } \frac{v_1}{0,5v_1} = \frac{2}{2-x} \text{ ή } x = 1$$

$$\alpha = \frac{x}{2} = 0,5 \text{ ή } 50\% \text{ και } K_c = 4$$

2. Η ταχύτητα $v_1 \downarrow$ ενώ η $v_2 \uparrow$ (αρχικά ήταν μηδέν)

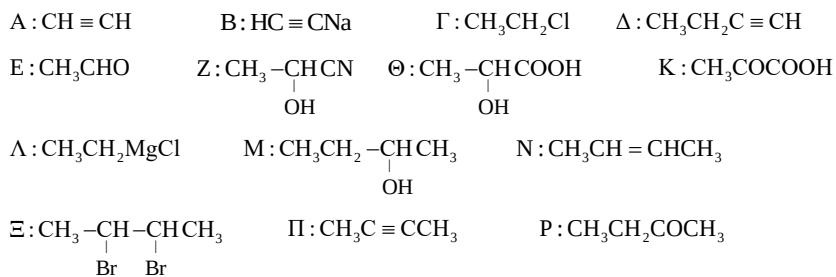
Στη ΧΙ₁ ισχύει: $v'_1 = v'_2 = 0,5v_1$

3. $C_{(s)} + CO_{2(g)} \rightleftharpoons 2CO_{(g)}, \Delta H_8 > 0$



$$\text{Ισχύει } \alpha' = 0,75 = \frac{2+2\kappa}{4} \text{ ή } \kappa = 0,5 \text{ οπότε } K'_c = 18$$

B. α) Η ένωση (Ε) είναι αλδεύδη αφού το υδροξυοξύ (Θ) οξειδώνεται. Επομένως το αλκίνιο (Α) είναι το $CH \equiv CH$. Η ένωση (Π) είναι αλκίνιο που έχει όλα τα άτομα C στην ίδια ευθεία. Επομένως οι δυνατοί συντακτικοί τύποι είναι $CH \equiv CH$ (είναι το Α), $CH_3C \equiv CH$ και $CH_3C \equiv CCH_3$. Όμως το αλκίνιο (Π) είναι ισομερές με το αλκίνιο (Δ) οπότε το $CH_3C \equiv CH$ απορρίπτεται. Έτσι οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:



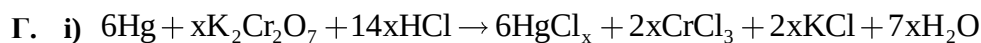
β) Δ1: μέθυλο - 1-προπανόλη

Δ₂: ένωση Μ

Δ₃: ένωση Ε

Δ₄: ένωση Ρ

Δ₅: μέθυλο - 2-προπανόλη



ii) Έστω α mol Hg σε ένωση Hg^+ και β mol Hg σε ένωση Hg^{2+} .

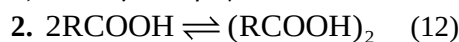
Τελικά το ποσοστό οξείδωσης σε ένωση του Hg^{2+} είναι 80%.

Λ. ii

ΘΕΜΑ 15

Α. i) $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$

ii) 1. Δεσμοί υδρογόνου



$$\lambda - 2x \quad x \quad \text{XI (mol)}$$

Ισχύει: $\alpha = \frac{2x}{\lambda}$ ή $0,5 = \frac{2x}{\lambda}$ ή $\lambda = 4x$

Στη XI: $n_{\text{ολ}} = \lambda - 2x + x = 3x \text{ mol}$

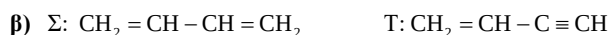
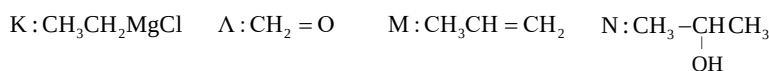
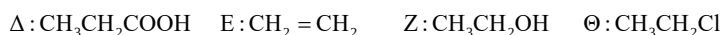
Όμως $P \cdot V = n_{\text{ολ}} \cdot RT$ οπότε προκύπτει $n_{\text{ολ}} = 0,06 \text{ mol}$ άρα $3x = 0,06$ ή $x = 0,02$ και λ

$$= 4x = 0,08. \text{ Έτσι } M_{r(A)} = \frac{3,68}{0,08} = 46 \text{ οπότε το (A) είναι το } \text{HCOOH}.$$

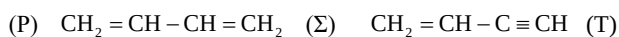
3. $Q_c > K_c$. Άρα αριστερά οπότε **μειώνεται**.

4. Τα μόρια των οξέων είναι διπλά λόγω των δεσμών υδρογόνου. Όσο αυξάνει η M_r αυξάνουν συνολικά και οι διαμοριακές δυνάμεις.

Β. α) Η ένωση (Α) είναι κορεσμένος μονοεστέρας οπότε έχει στο μόριο της ένα άτομο C με sp^2 υβριδισμό και 5 άτομα C με sp^3 δηλαδή συνολικά 6 άτομα C. Επομένως έχει μοριακό τύπο $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Το αλάτι (Β) δεν οξειδώνεται οπότε έχει τουλάχιστον 2 άτομα C. Έτσι η αλκοόλη (Γ) θα έχει 2,3 ή 4 άτομα C στο μόριο της και είναι πρωτοταγής αφού οξειδώνεται σε οξύ. Έτσι η ένωση (Λ) είναι η $\text{CH}_2=\text{O}$. Το Grignard (Κ) έχει τουλάχιστον 2 άτομα C αφού προκύπτει από το αλκένιο (Ε). Έτσι η αλκοόλη (Γ) δεν μπορεί να είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Επίσης η (Γ) δεν μπορεί να έχει 4 άτομα C αφού η αλκοόλη (Ν) θα ήταν τριτοταγής και δεν θα αντιδρούσε με το όξινο διάλυμα KMnO_4 . Επομένως έχουμε:



γ) Οι ενώσεις Μ, Ρ, Σ, Τ όπως ήδη γνωρίζουμε είναι οι: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ (Μ) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$



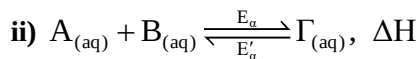
i) Με το CuCl/NH_3 αντιδρούν οι ενώσεις (Ρ) και (Τ) που βρίσκονται στα δοχεία Δ₁ και Δ₃

$$[B] = [\Gamma] \text{ ή } \frac{5+y}{5} = \frac{1+n-y}{5}.$$

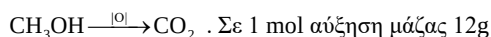
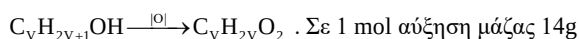
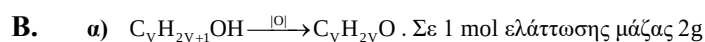
Προκύπτει $n = 12$ δηλαδή προστέθηκαν 12 mol Γ .

- δ) i)** Η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ωσμωτικής πίεσης. Για να παραμείνει σταθερή η ωσμωτική πίεση πρέπει να μειωθούν τα ολικά mol των διαλυμένων ουσιών του διαλύματος Δ_3 . Έτσι η ισορροπία: $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons \Gamma_{(aq)}$ πρέπει να μετατοπισθεί δεξιά.

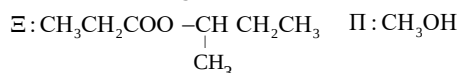
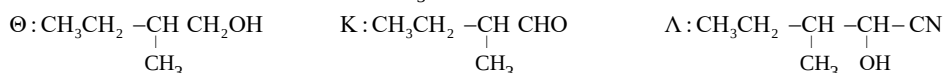
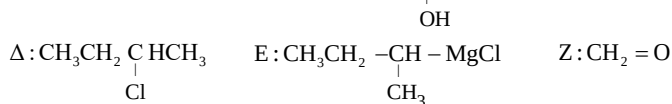
Όμως η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις. Επομένως η αντίδραση σχηματισμού του Γ είναι ενδόθερμη.



$$\Delta H = E_a - E'_a = (140 - 100) \text{ KJ} = 40 \text{ KJ}$$



Επομένως η ένωση (Π) είναι η $CH_3 OH$. Έτσι οι ζητούμενοι τύποι των ενώσεων είναι:



- β)** i) Οξείδωση – υποκατάσταση ii) υποκατάσταση iii) οξείδωση iv) προσθήκη
v) οξεία – βάσεις vi) οξείδωση

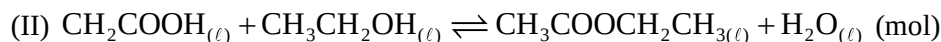
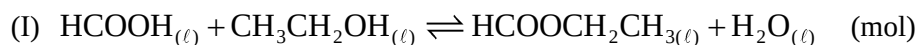
ΘΕΜΑ 17

A. i) 1. Αύξηση pH

2. ^{24}Cr . Βρίσκεται στην 6η ομάδα.

3. Στο άτομο του Cr υπάρχουν 5 ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση που έχουν $m_\ell = 1$.

B. i) Στο δοχείο που περιέχει τα δύο οξέα εισάγονται 2,5 mol $CH_3 CH_2 OH$ και αποκαθίστανται οι δύο παρακάτω ισορροπίες εστεροποίησης.



Για το $H_2 O$ της ισορροπίας ισχύει: $x + y = 2$ (1)

$$(I): K_c = 4 = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{2}{v}}{\frac{1-x}{v} \cdot \frac{0,5}{v}} \text{ ή } x = 0,5 \text{ οπότε από (1) } y = 1,5$$

$$(II): K_c = 4 = \frac{\frac{1,5}{v} \cdot \frac{2}{v}}{\frac{\lambda - 1,5}{v} \cdot \frac{0,5}{v}} \text{ ή } \lambda = 3.$$

Η απόδοση της (I) είναι $\alpha = \frac{x}{1} = 0,5$ ή 50%

Η απόδοση της (II) είναι $\alpha' = \frac{y}{2,5} = 0,6$ ή 60%.

Γ. i) Το $CH_3 -$ ασκεί ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από το H- οπότε το H^+ αποσπάται δυσκολότερα στο CH_3COOH απ' ό τι στο $HCOOH$. Επομένως το $HCOOH$ είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH δηλαδή ισχύει $K_{a(HCOOH)} > K_{a(CH_3COOH)}$. Όμως σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ισχύει: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$.

Δηλαδή ισχύει: $[H_3O^+]_5 > [H_3O^+]_6$ ή $pH_5 < pH_6$.

ii) Το διάλυμα Δ_7 έχει όγκο 1L και περιέχει τα οξέα $HCOOH$ και CH_3COOH με συγκέντρωση 0,1 M το καθένα. Έστω x mol η ποσότητα του $NaOH$ που αντιδρά με το $HCOOH$ και $(k - x)$ mol η ποσότητα που αντιδρά με το CH_3COOH .



Το διάλυμα (Δ_8) που σχηματίζεται έχει όγκο 1 L και περιέχει τις χημικές ουσίες:

$HCOOH : (0,1 - x)M$, $HCOONa : xM$

$CH_3COOH : (0,1 + x - k)M$, $CH_3COONa : (k - x)M$

Δηλαδή στο διάλυμα (Δ_8) υπάρχουν δύο ρυθμιστικά συστήματα:

$HCOOH / HCOO^-$ και CH_3COOH / CH_3COO^-

$$\bullet HCOOH / HCOO^- : [H_3O^+] = K_{a(HCOOH)} \frac{[HCOOH]}{[HCOO^-]} \text{ ή } 3 \cdot 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-5} \frac{(0,1 - x)}{x}.$$

Προκύπτει $x = 0,075$.

$$\bullet CH_3COOH / CH_3COO^- : [H_3O^+] = K_{a(CH_3COOH)} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$$

$$\text{ή } 3 \cdot 10^{-5} = 10^{-5} \frac{(0,1 + x - k)}{k - x}.$$

Προκύπτει $k = 0,1$.

1. Επομένως προστέθηκαν 0,1 mol $NaOH$

2. Το ποσοστό εξουδετέρωσης του HCOOH είναι $\frac{x}{0,1} \cdot 100$ δηλαδή 75%, ενώ το ποσοστό

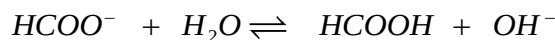
εξουδετέρωσης του CH_3COOH είναι $\frac{k-x}{0,1} \cdot 100$ δηλαδή 25 %.

iii) Το διάλυμα (Δ_8) περιέχει 0,025 mol HCOOH , 0,075 mol HCOONa , 0,075 mol CH_3COOH και 0,025 mol CH_3COONa .

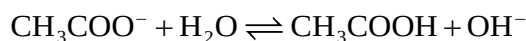
Επομένως πρέπει να προστεθούν 0,025 mol NaOH για την εξουδετέρωση των 0,025 mol HCOOH και 0,075 mol NaOH για την εξουδετέρωση των 0,075 mol CH_3COOH .

Δηλαδή συνολικά $(0,025 + 0,075)\text{mol} = 0,1 \text{ mol NaOH}$.

Το διάλυμα Δ_9 που σχηματίζεται έχει όγκο 1L και περιέχει HCOONa με συγκέντρωση: $(0,025 + 0,075) = 0,1 \text{ M}$ και CH_3COONa με συγκέντρωση $(0,075 + 0,025) = 0,1 \text{ M}$.



$$0,1 - x \approx 0,1 \qquad x \qquad x + y$$



$$0,1 - y \approx 0,1 \qquad y \qquad x + y$$

Εφαρμόζοντας τις σχέσεις που προκύπτουν από τις K_b καταλήγουμε:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{[K_{b(\text{HCOO}^-)} + K_{b(\text{CH}_3\text{COO}^-)}] \cdot 0,1}$$

$$\text{Προκύπτει } [\text{OH}^-] = \frac{10^{-4,5}}{3} \text{ M} \text{ οπότε } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-9,5} \text{ M}.$$

Α. Έστω $x \text{ mol C}_v\text{H}_{2v+1}\text{C} \equiv \text{CH}$ ($v \geq 0$) και $y \text{ mol C}_\mu\text{H}_{2\mu+1}\text{C} \equiv \text{CH}$ ($\mu \geq 0$) αφού αντιδρούν με CuCl/NH_3 . Κάθε μέρος του μείγματος περιέχει $\frac{x}{2} \text{ mol}$ και $\frac{y}{2} \text{ mol}$ αντίστοιχα από κάθε αλκίνιο.

1^ο μέρος

$$n_{\text{Br}_2} = 2 \text{ n αλκινίων. Άρα } 0,3 = 2 \left(\frac{x+y}{2} \right) \text{ ή } x+y=0,3 \text{ (1)}$$

2^ο μέρος

Αν κανένα από τα δύο αλκίνια δεν είναι τα $\text{HC} \equiv \text{CH}$ τότε προκύπτουν $\frac{x+y}{4} \text{ mol H}_2$ οπότε $x+y=0,4$

άτοπο. Επομένως το ένα αλκίνιο είναι το $\text{HC} \equiv \text{CH}$ (έστω $v=0$) οπότε προκύπτουν $\frac{x}{2} + \frac{y}{4}$ ή $\frac{2x+y}{4} \text{ mol}$

H_2 .

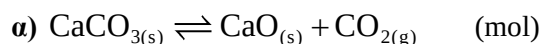
Έτσι $\frac{2x+y}{4} = 0,1$ ή $2x+y=0,4$ (2). Από τις σχέσεις (1), (2) έχουμε $x=0,1$ και $y=0,2$ και από τη σχέση

της μάζας του μείγματος με $v=0$ προκύπτει $\mu=2$.

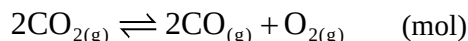
Έτσι τα αλκίνια είναι $\text{HC} \equiv \text{CH}$ και το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$.

ΘΕΜΑ 18

A.



$$0,75 - x \quad x \quad x - 2y \quad \text{XI}$$



$$x - 2y \quad 2y \quad y \quad \text{XI}$$

$$n_{\text{ολικά αερίων}} = x - 2y + 2y + y = (x + y) \text{ mol}$$

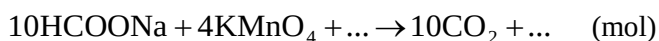
$$\text{Ισχύει: } \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{ολ}}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{ολ}}} \quad \text{ή} \quad \frac{25}{100} = \frac{x - 2y}{x + y} \quad \text{ή} \quad x = 3y \quad (1)$$

Στη XI έχουμε $x - 2y = y \text{ mol CO}_2$, $2y \text{ mol CO}$ και $y \text{ mol O}_2$. Επομένως από τη σταθερά K_{c2} προκύπτει $y = 0,1$ οπότε από (1) $x = 0,3$.

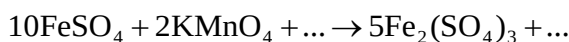
1. Έχουμε $0,1 \text{ mol CO}_2$

$$2. \alpha = \frac{x}{0,75} = 0,4 \quad \text{και} \quad K_{c1} = [\text{CO}_2] = 0,05$$

β) Έστω c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Y1 και Y2 αντίστοιχα. Επομένως το διάλυμα Y1 περιέχει $c_1 \text{ mol HCOONa}$ ενώ το διάλυμα του FeSO_4 περιέχει $0,1 \text{ mol FeSO}_4$.



$$c_1 \quad 0,4c_1 \quad c_1$$



$$0,1 \text{ mol} \quad 0,02 \text{ mol}$$

Όμως το δοχείο Δ (α' ερώτημα) περιείχε $0,1 \text{ mol CO}_2$ οπότε:

$$c_1 = 0,1 \text{ M.}$$

$$1) \text{ Δηλαδή } n_{\text{ολ(KMnO}_4)} = 0,4c_1 + 0,02 = 0,06 \text{ mol} \quad \text{οπότε} \quad c_2 = \frac{0,06}{0,6} = 0,1 \text{ M}$$

2) Το διάλυμα Y1 περιέχει $\text{HCOONa } 0,1 \text{ M}$, οπότε προκύπτει $\text{pH} = 8,5$.

3) Στο διάλυμα Y1 η $[\text{OH}^-]$ καθορίζεται από τον ιοντισμό του HCOO^- ενώ η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ από τον αυτοιοντισμό του H_2O . Αφού $\text{pH} = 8,5$ έχουμε στο διάλυμα (Y1)

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-8,5} \text{ M.}$$

$$\text{Όμως } [\text{H}_2\text{O}] = 55,5 \text{ M.}$$

$$\text{Άρα } \alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{10^{-8,5}}{55,5} = 1,8 \cdot 10^{-11,5}.$$



$$0,1 \quad 0,2 \quad - \quad - \quad \text{Αρχικά}$$

$$- \quad 0,1 \quad 0,1 \quad 0,1 \quad \text{Τελικά}$$

1. Το pH καθορίζεται από το HCl που είναι ισχυρό οξύ και είναι ίσο με 1.

Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH είναι: $\alpha = 10^{-3}$ αφού ιοντίζονται 10^{-4} M του HCOOH που έχει συγκέντρωση $0,1 \text{ M}$.

2. Έστω $\lambda \text{ mol}$ η ποσότητα του NaOH που πρέπει να προσθέσουμε στο 1 L του διαλύματος Y4 ώστε να προκύψει διάλυμα Y5 με $\text{pH} = 4$.

Με διερεύνηση διαπιστώνουμε ότι πρέπει να γίνει πλήρως εξουδετέρωση του HCl και μερική εξουδετέρωση του HCOOH .

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα $\text{HCOOH} / \text{HCOO}^-$ και τελικά $\lambda = 0,15$.

B. i) $x \text{ mol C}_v\text{H}_{2v}\text{O}$, $x \text{ mol C}_\mu\text{H}_{2\mu}\text{O}$ και $x \text{ mol C}_k\text{H}_{2k+1}\text{OH}$.

$$\text{Ισχύει: } x(14v+16)+x(14\mu+16)+x(14k+18)=52,8 \quad (1)$$

Κάθε μέρος περιέχει $\frac{x}{3} \text{ mol}$ από κάθε ένωση

1^ο μέρος

- Αν η μια καρβονυλική ένωση είναι αλδεύδη τότε ισχύει: $\frac{x}{3} = 0,2$ ή $x = 0,6$ οπότε από τη σχέση (1)

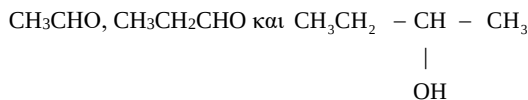
$$\text{προκύπτει: } v+\mu+k=2,71 \text{ άτομο}$$

- Αν και οι δύο καρβονυλικές ενώσεις είναι αλδεύδες τότε ισχύει: $\frac{2x}{3} = 0,2$ ή $x = 0,3$ οπότε από τη

$$\text{σχέση (1) προκύπτει: } v+\mu+k=9 \quad (2)$$

Επομένως το αρχικό μείγμα περιέχει $0,3 \text{ mol}$ από κάθε ένωση

ii) Περιέχει $0,1 \text{ mol}$ από κάθε ένωση. Επειδή παράγονται $0,2 \text{ mol CHI}_3$ δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση δύο ενώσεις του μείγματος οπότε η μια αλδεύδη είναι η CH_3CHO . Έτσι $v=2$ (το ίδιο αν $\mu=2$) οπότε από τη σχέση (2) προκύπτει $\mu+k=7$ (3). Όμως η αλκοόλη έχει 4 άτομα C στο μόριο της οπότε $k=4$ και $\mu=3$. Έτσι οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι των ενώσεων του μείγματος είναι:



ΘΕΜΑ 19

A. i) Τα 500 mL του διαλύματος HCl 1 M περιέχουν ποσότητα HCl ίση με $0,5 \text{ mol}$ ενώ τα 13 g Zn είναι $0,2 \text{ mol}$.

$\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$				(mol)
0,2	0,5	—	—	Αρχ.
—0,2	—0,4	0,2	0,2	Α/Π
—	0,1	0,2	0,2	Τελικά

Επομένως εκλύονται $0,2 \text{ mol H}_2$ ή **4,48 L H_2**

ii) 1. Έχουμε μείωση της επιφάνειας επαφής του Zn , επομένως μείωση της ταχύτητας. Οι ποσότητες των αντιδρώντων δεν άλλαξαν οπότε παράγεται ο ίδιος όγκος H_2 .

2. Η συγκέντρωση του διαλύματος HCl αυξάνεται οπότε αυξάνεται η ταχύτητα. Το διάλυμα HCl περιέχει επίσης $0,5 \text{ mol HCl}$ οπότε δε μεταβάλλεται ο παραγόμενος όγκος H_2 .

3. Τα $16,25 \text{ g Zn}$ είναι $0,25 \text{ mol}$.

Έχουμε την ίδια επιφάνεια επαφής αφού χρησιμοποιούμε κόκκους Zn οπότε η ταχύτητα της αντίδρασης δεν αλλάζει.

$\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$				(mol)
0,25	0,5	–	–	Αρχ.
–0,25	–0,5	0,25	0,25	Α/Π
–	–	0,25	0,25	Τελ.

Επομένως παράγονται 0,25 mol H_2 ή **5,6 L H_2** οπότε ο όγκος του H_2 αυξάνεται.

4. Αραιώνοντας το διάλυμα του HCl έχουμε ελάττωση της συγκέντρωσής του, επομένως ελάττωση της αρχικής του ταχύτητας.

Οι ποσότητες των αντιδρώντων δε μεταβάλλονται οπότε παράγεται ο ίδιος όγκος H_2 .

5. Η συγκέντρωση του διαλύματος HCl μειώνεται οπότε μειώνεται και η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης.

Το διάλυμα HCl περιέχει στα 500 mL ποσότητα HCl ίση με 0,3 mol.

$\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$				(mol)
0,2	0,3	–	–	Αρχ.
–0,15	–0,3	0,15	0,15	Α/Π
0,05	–	0,15	0,15	Τελ.

Παράγονται 0,15 mol H_2 ή **3,36 L H_2** οπότε ο όγκος του H_2 μειώνεται.

6. Αυξάνεται η θερμοκρασία οπότε αυξάνεται η αρχική ταχύτητα. Οι ποσότητες των αντιδρώντων δε μεταβάλλονται οπότε ο όγκος του H_2 που παράγεται είναι ίδιος.

7. Τα 4 g NaOH είναι 0,1 mol τα οποία θα αντιδράσουν με 0,1 mol HCl. Επομένως το διάλυμα HCl που θα αντιδράσει με τα 13 g κόκκων Zn περιέχει $(0,5 - 0,1) = 0,4$ mol HCl και έχει συγκέντρωση 0,8 M. Δηλαδή μειώνεται η συγκέντρωση του διαλύματος HCl οπότε μειώνεται η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης.

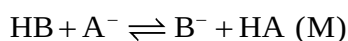
$\text{Zn(s)} + 2\text{HCl(aq)} \longrightarrow \text{ZnCl}_2\text{(aq)} + \text{H}_2\text{(g)}$				(mol)
0,2	0,4	–	–	Αρχ.
–0,2	–0,4	0,2	0,2	Α/Π
–	–	0,2	0,2	Τελ.

Επομένως παράγονται 0,2 mol H_2 ή **4,48 L H_2** δηλαδή ο όγκος του H_2 παραμένει σταθερός.

B. 1. Επειδή $K_{a(\text{HA})} < K_{a(\text{HB})}$ η ισορροπία (III) είναι μετατοπισμένη δεξιά.

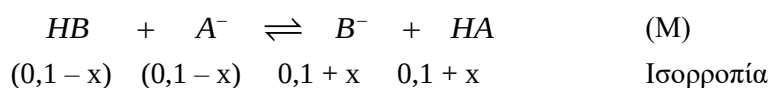
$$2. K_c = \frac{[\text{B}^-][\text{HA}]}{[\text{HB}][\text{A}^-]} = \frac{K_{a(\text{HB})}}{K_{a(\text{HA})}} = 9$$

3. Το διάλυμα Y4 περιέχει όλες τις ουσίες με συγκέντρωση 0,1 M τη καθεμία αφού αναμειγνύουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων Y2 και Y3.



$$0,1 \quad 0,1 \quad 0,1 \quad 0,1$$

Ισχύει: $Q_c = 1 < K_c$ επομένως θα γίνει αντίδραση προς τα δεξιά.



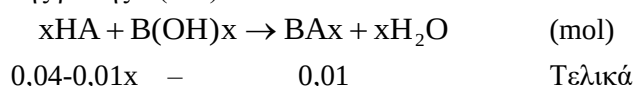
$$K_c = 9 = \left(\frac{0,1+x}{0,1-x} \right)^2 \quad \text{ή} \quad 3 = \frac{0,1+x}{0,1-x} \quad \text{ή} \quad x = 0,05$$

Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι: $[HB] = [A^-] = 0,05M$ και $[B^-] = [HA] = 0,15M$ και ικανοποιούν όλες τις σταθερές των ισορροπιών του διαλύματος.

$$\text{Επομένως } K_{a(HA)} = 10^{-5} = \frac{0,05 \cdot [H_3O^+]}{0,15} \quad \text{ή} \quad [H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-5} M.$$

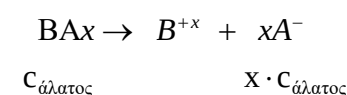
Τελικά προκύπτει $pH = 4,52$.

Γ. 1) Το διάλυμα Υ5 περιέχει 0,04 mol του οξέος HA ενώ το διάλυμα Υ6 περιέχει 0,01 mol της βάσης B(OH)x.



$$\text{Έχουμε } [HA] = \frac{0,04-0,01x}{0,6} M = c_{\text{οξέος}}$$

$$[BA_x] = \frac{0,01}{0,6} M = c_{\text{άλατος}}$$



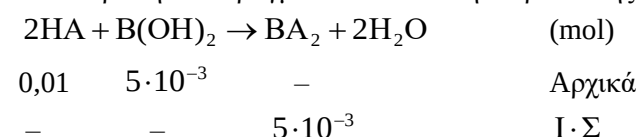
$$\text{Επομένως } [A^-] = \frac{0,01x}{0,6} M = c_{\text{βάσης}}$$

Ισχύει $pH = pK_a = 5$ δηλαδή $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$

Τελικά προκύπτει $x = 2$ για τη βάση B(OH)x.

2) Τα 100mL του διαλύματος Υ5 περιέχουν 0,01 mol του οξέος HA.

Η αντίδραση που πραγματοποιείται στη διάρκεια της ογκομέτρησης είναι η παρακάτω:



Επομένως στο I·Σ το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει το αλάτι BA_2 με συγκέντρωση 0,025 M.

Ο όγκος του διαλύματος Υ6 που προστέθηκε με την προχοΐδα περιέχει

$5 \cdot 10^{-3} \text{ mol } B(OH)_2$ οπότε είναι 100 mL.

Έτσι ο συνολικός όγκος του ογκομετρούμενου διαλύματος στο I·Σ είναι $100 + 100 = 200 \text{ mL}$.

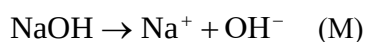
Από τη διάσταση του BA_2 προκύπτει $[A^-] = 0,05M$ οπότε

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{5} \cdot 10^{-5,5} M.$$

Επομένως η ζητούμενη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ είναι:

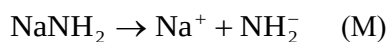
$$[H_3O^+] = \frac{10^{-8,5}}{\sqrt{5}} M$$

Δ. Διάλυμα Y8



$$\begin{array}{ccc} c & - & - \\ - & c & c \end{array} \quad \text{δηλαδή } [OH^-]_8 = cM$$

Διάλυμα Y9



$$\begin{array}{ccc} c & - & - \\ - & c & c \end{array}$$

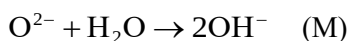


$$\begin{array}{ccc} c & - & - \\ - & c & c \end{array}$$



$$\begin{array}{ccc} c - x & x & x + c \end{array} \quad \text{δηλαδή } [OH^-]_9 = (x + c)M$$

Διάλυμα Y10



$$\begin{array}{ccc} c & - & - \\ - & 2c & \end{array} \quad \text{δηλαδή } [OH^-]_{10} = 2cM$$

Επομένως ισχύει:

$$[OH^-]_8 < [OH^-]_9 < [OH^-]_{10} \quad \text{δηλαδή ισχύει:}$$

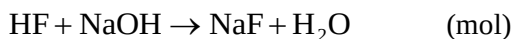
$$pH_8 < pH_9 < pH_{10}$$

Ε. Ανάμειξη διαλυμάτων Y11 και Y13



$$\begin{array}{ccc} 0,05 & 0,05 & - \\ - & - & 0,05 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Αρχικά} \\ \text{και ελευθερώνουν } 2,85 \text{ KJ} \end{array}$$

Ανάμειξη διαλυμάτων Y12 και Y13



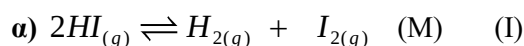
$$\begin{array}{ccc} 0,05 & 0,05 & - \\ - & - & 0,05 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{Αρχικά} \\ \text{και ελευθερώνουν } \alpha \text{ KJ} \end{array}$$

1) Ισχύει $\alpha < 2,85$ αφού το HF είναι ασθενές οξύ και ο ιοντισμός του είναι ενδόθερμη αντίδραση οπότε απορροφά ένα μέρος από την εκλυόμενη θερμότητα.

2) Y14: είναι ουδέτερο διάλυμα σε $\theta = 25^\circ C$ οπότε $pH = 7$

Y15: Περιέχει NaCl δηλαδή είναι ουδέτερο διάλυμα σε $\theta > 25^\circ C$ αφού απορρόφησε τα 2,85 KJ. Άρα $pH < 7$.

ΘΕΜΑ 20



$$x - \alpha c \quad \frac{\alpha c}{2} \quad \frac{\alpha c}{2}$$

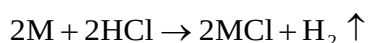
Προκύπτει: $K_{c(I)} = \frac{1}{4} = \frac{\alpha^2}{4(1-\alpha)^2}$ ή $1 - \alpha = \alpha$

Επομένως $\alpha = 0,5$.

β) $A = Z + N$ και $N = Z + 1$ οπότε προκύπτει $Z = 11$.

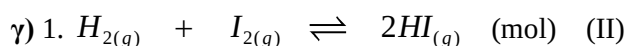
Η ηλεκτρονιακή δομή του μετάλλου στη θεμελιώδη κατάσταση είναι:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ οπότε είναι μέταλλο της ΙΑ ομάδας. Δηλαδή κατά το σχηματισμό ενώσεων αποβάλλει το ηλεκτρόνιο της εξωτερικής του στιβάδας ώστε να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου. Άρα αποκτά πραγματικό φορτίο $1+$ οπότε έχει αριθμό οξείδωσης $+1$. Έτσι $x = 1$ στην ένωση MCl_x .



$$0,3 \text{ mol} \quad \frac{3,36}{22,4} = 0,15 \text{ mol}$$

Έτσι από τη σχέση $n = \frac{m}{A_r}$ και αφού $m = 6,9g$ προκύπτει: $A_r = 23$.



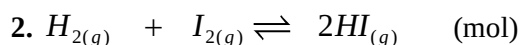
$$\begin{array}{cccc} 0,3 & 0,6 & - & \text{Αρχικά} \\ 0,3 - x & 0,6 - x & 2x & \text{XI}_1 \end{array}$$

$$K_{c(II)} = \frac{1}{K_{c(I)}} = 4. \text{ Προκύπτει } x = 0,2$$

Επομένως η σύσταση του μείγματος ισορροπίας είναι:

$0,1 \text{ mol } H_2 - 0,4 \text{ mol } I_2$ και $0,4 \text{ mol } HI$

$$\text{Επίσης } \alpha = \frac{x}{0,3} = 0,667 \text{ ή } 66,7\%$$



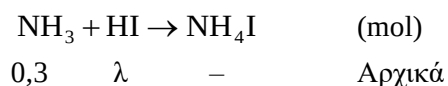
$$\begin{array}{cccc} 0,1 & 0,4 & 0,4 & \text{XI}_1 \\ +0,3 & - & - & \text{Μεταβολή} \\ 0,4 - y & 0,4 - y & 0,4 + 2y & \text{XI}_2 \end{array}$$

Από $K_c = 4$ προκύπτει $y = 0,1$.

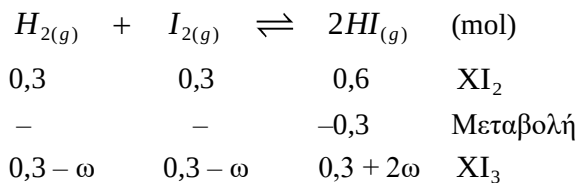
$$\text{Επομένως: } \alpha' = \frac{0,4 + 2y}{1,2} = 0,5 \text{ ή } 50\%$$

3. Το διάλυμα της NH_3 (Y_1) έχει $pH = 11,5$ οπότε προκύπτει $c_1 = 1M$.

Επομένως στα 300 mL περιέχει $0,3 \text{ mol}$. Έστω $\lambda \text{ mol}$ η ποσότητα του HI που αφαιρέσαμε από τη XI_2



Αν αντιδράσουν πλήρως δηλαδή $\lambda = 0,3$ θα προκύψει διάλυμα που περιέχει $0,3 \text{ mol}$ NH_4I σε όγκο 300 mL . Επομένως $c_2 = 1\text{M}$ και προκύπτει τελικά $\text{pH} = 4,5$. Η περίπτωση είναι δεκτή, δηλαδή αφαιρέθηκαν $0,3 \text{ mol HI}$.



Από $K_c = 4$ προκύπτει $\omega = 0,075$.

$$\text{Επομένως } \alpha'' = \frac{0,3 + 2\omega + 0,3^{xxx}}{1,2} = 0,625 \text{ ή } 62,5 \%$$

xxx: Λαμβάνουμε υπόψη στο πρακτικό ποσό και τα $0,3 \text{ mol HI}$ που αφαιρέθηκαν.

- δ) 1. Ρυθμιστικό διάλυμα μπορεί να προκύψει είτε από την ανάμειξη των διαλυμάτων Y3 και Y6 είτε από την ανάμειξη των διαλυμάτων Y4 και Y6.

1η περίπτωση

Ανάμειξη των διαλυμάτων Y3 και Y6

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ ή } 10^{-6} = 10^{-4} \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ ή}$$

$$\text{ή } C_{\text{βάσης}} = 100 C_{\text{οξέος}} \quad (1)$$

2η περίπτωση (Y4 και Y6)

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ ή } 10^{-6} = 10^{-6} \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ ή}$$

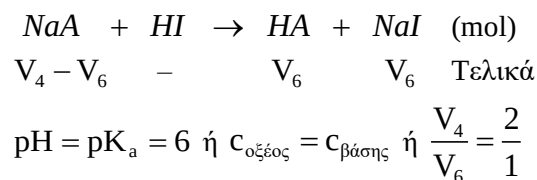
$$\text{ή } C_{\text{βάσης}} = C_{\text{οξέος}} \quad (2)$$

Η σταθερά K_a του οξέος HA υπολογίζεται από το διάλυμα Y4 του άλατος NaA που έχει συγκέντρωση 1M και $\text{pH} = 10$.

Επομένως σημαντική ρυθμιστική ικανότητα εμφανίζει το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει από την ανάμειξη των διαλυμάτων Y4 και Y6 αφού $C_{\text{βάσης}} = C_{\text{οξέος}}$.

2. Έστω $V_4\text{L}$ και $V_6\text{L}$ οι όγκοι των διαλυμάτων Y4 και Y6 που πρέπει να αναμειξούμε.

Ισχύει $V_4, V_6 \leq 0,5$



Επομένως θα χρησιμοποιήσουμε όλο το διάλυμα Y4 δηλαδή 500 mL και 250 mL του διαλύματος Y6. Έτσι ο μέγιστος όγκος του ρυθμιστικού διαλύματος Y7 είναι $500 + 250 = 750 \text{ mL}$.

3. Το pH παραμένει σταθερό αφού δεν μεταβάλλεται ο λόγος $\frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$.

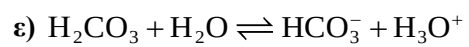
Η ρυθμιστική ικανότητα μειώνεται αφού μειώνονται οι συγκεντρώσεις του συζυγούς ζεύγους.

Για τον βαθμό ιοντισμού πριν και μετά την αραιώση ισχύει:

$$\text{Πριν: } \alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_{\text{HA}}} \quad \text{Μετά: } \alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]' }{c'_{\text{HA}}}$$

$$\text{Ισχύει } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]' \text{ και } c'_{\text{HA}} = \frac{c_{\text{HA}}}{10}$$

$$\text{Τελικά: } \alpha' = 10\alpha.$$



$$\text{Από } \text{pH} = 7,4 \text{ προκύπτει } [\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ M}$$

$$K_{\text{a1}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ οπότε: } \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{11}{1}.$$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

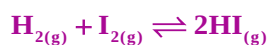
Εύρεση του παράγοντα ισορροπίας που μεταβλήθηκε από το διάγραμμα C-t.

Απάντηση

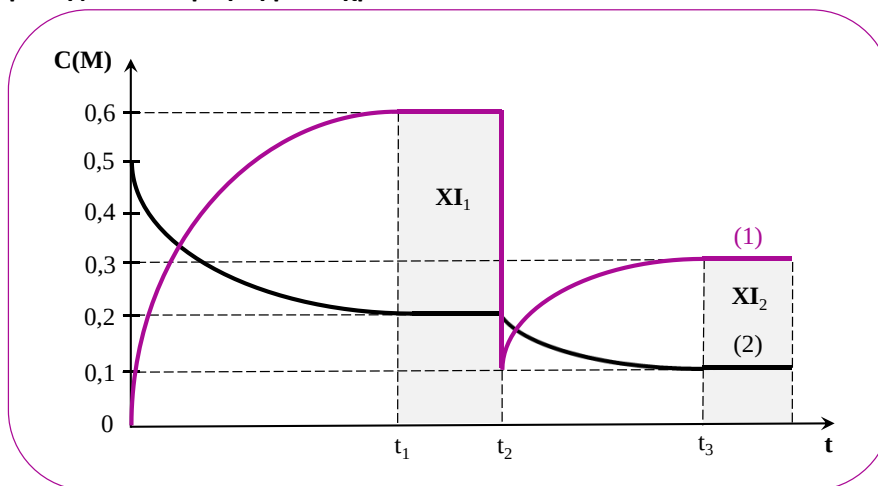
- i) Αν έχουμε κατακόρυφη μεταβολή του διαγράμματος C-t ενός σώματος (ή περισσότερων όχι όμως όλων) τότε τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή προσθέσαμε (αν ανεβαίνει κατακόρυφα το διάγραμμα) ή αφαιρέσαμε (αν κατεβαίνει κατακόρυφα το διάγραμμα) ποσότητα από το παραπάνω σώμα. Στη συνέχεια θα έχουμε την ανάλογη μετατόπιση ισορροπίας.
- ii) Αν έχουμε κατακόρυφη μεταβολή του διαγράμματος στο ίδιο ποσοστό όλων των σωμάτων (αερίων) τότε αυξήθηκε (ή ελαττώθηκε) η πίεση οπότε ελαττώθηκε (ή αυξήθηκε) ο όγκος και τελικά αυξήθηκαν (ή ελαττώθηκαν) οι συγκεντρώσεις.
- iii) Αν από το διάγραμμα συμπεραίνουμε ότι έχουμε μετατόπιση ισορροπίας χωρίς όμως να υπάρχει κατακόρυφη μεταβολή τότε έγινε μεταβολή της θερμοκρασίας.

Παράδειγμα 1ο

Σε δοχείο ορισμένου όγκου εισάγονται ισομοριακές ποσότητες H_2 και I_2 , οπότε σε $\theta^\circ C$ αποκαθίσταται η ισορροπία:



Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των σωμάτων της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

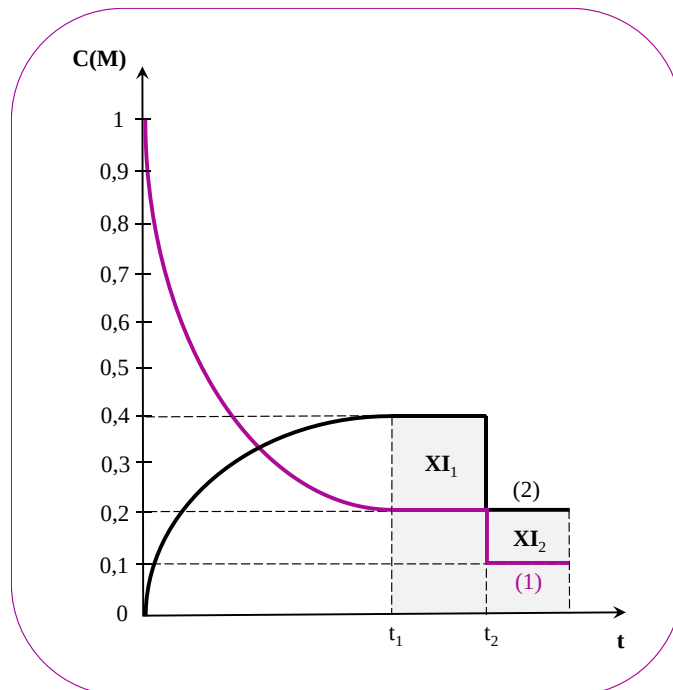
- Η καμπύλη (1) αναφέρεται στο HI αφού αυξάνεται η συγκέντρωση μέχρι την αποκατάσταση της XI_1 . Η καμπύλη (2) είναι κοινή για το H_2 και το I_2 αφού οι αρχικές τους ποσότητες ήταν ισομοριακές και ελαττώνονται μέχρι την αποκατάσταση της XI_1 .
- Τη χρονική στιγμή t_2 έχουμε απότομη μείωση της συγκέντρωσης του HI (κατακόρυφη μεταβολή) δηλαδή αφαιρείται ποσότητα HI από την ισορροπία. Επομένως σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά οπότε τη χρονική στιγμή t_3 έχουμε αποκατάσταση νέας χημικής ισορροπίας (XI_2).

Παράδειγμα 2ο

Σε δοχείο ορισμένου όγκου εισάγεται ποσότητα HI οπότε σε θερμοκρασία $\theta^\circ C$ αποκαθίσταται η ισορροπία:



Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των σωμάτων της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

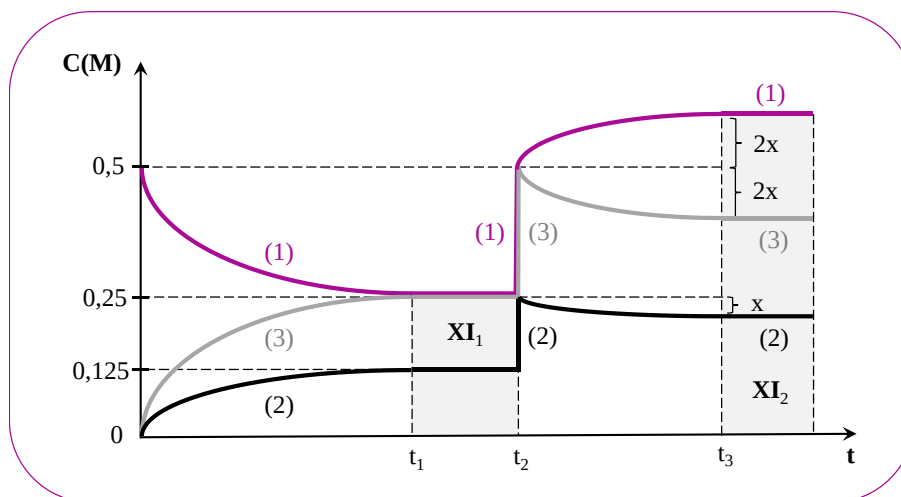
- Η καμπύλη (1) αναφέρεται στο HI αφού ελαττώνεται η συγκέντρωσή του μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας (XI_1) την στιγμή t_1 .
Η καμπύλη (2) είναι κοινή για το H_2 και το I_2 αφού παράγονται ισομοριακές ποσότητες H_2 και I_2 σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης.
- Τη χρονική στιγμή t_2 έχουμε απότομη ελάττωση όλων των συγκεντρώσεων (κατακόρυφες μεταβολές) στο ίδιο ποσοστό. Επομένως έγινε αύξηση του όγκου του δοχείου και μάλιστα διπλασιασμός αφού οι συγκεντρώσεις υποδιπλασιάζονται. Ταυτόχρονα υποδιπλασιάζεται και η ολική πίεση. Επειδή όμως ισχύει $\Delta n(\text{αερίων})=0$ η ισορροπία δεν επηρεάζεται. Έτσι οι συγκεντρώσεις και η ολική πίεση των αερίων παραμένουν υποδιπλάσιες.

Παράδειγμα 3ο

Σε δοχείο ορισμένου όγκου εισάγεται ποσότητα του αερίου A οπότε σε θερμοκρασία $\theta\text{ }^\circ\text{C}$ αποκαθίσταται η ισορροπία:



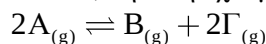
Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των σωμάτων της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι πληροφορίες που προκύπτουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

- Η καμπύλη (1) αναφέρεται στο αντιδρών (Α) αφού μειώνεται η συγκέντρωση του μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας τη στιγμή t_1 .
Οι καμπύλες (2) και (3) αναφέρονται στα προϊόντα αφού αυξάνουν οι συγκεντρώσεις τους μέχρι την αποκατάσταση ισορροπίας τη στιγμή t_1 .
- Επειδή ισχύει $\Delta C_3 = 2\Delta C_2$ η καμπύλη (2) αναφέρεται στο προϊόν Β και η καμπύλη (3) αναφέρεται στο προϊόν Γ.

Επίσης ισχύει: $|\Delta C_1| = \Delta C_3$ οπότε $\alpha = 2$, δηλαδή έχουμε την ισορροπία:

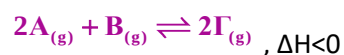


- Τη στιγμή t_2 έχουμε απότομη αύξηση όλων των συγκεντρώσεων (κατακόρυφες μεταβολές) οπότε ελαττώθηκε ο όγκος του δοχείου. Επειδή οι συγκεντρώσεις τη στιγμή t_2 διπλασιάζονται έχουμε υποδιπλασιασμό του όγκου του δοχείου. Ταυτόχρονα θα έχουμε και διπλασιασμό της ολικής πίεσης.
- Αφού ισχύει $\Delta n(\text{αερίων}) \neq 0$ θα έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τ' αριστερά οπότε οι συγκεντρώσεις των αερίων Β και Γ μειώνονται κατά xM και $2xM$ αντίστοιχα ενώ του αερίου Α αυξάνεται κατά $2xM$. Όλες οι συγκεντρώσεις στη νέα ισορροπία είναι μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις της αρχικής ισορροπίας. Για την ολική πίεση θα ισχύει:

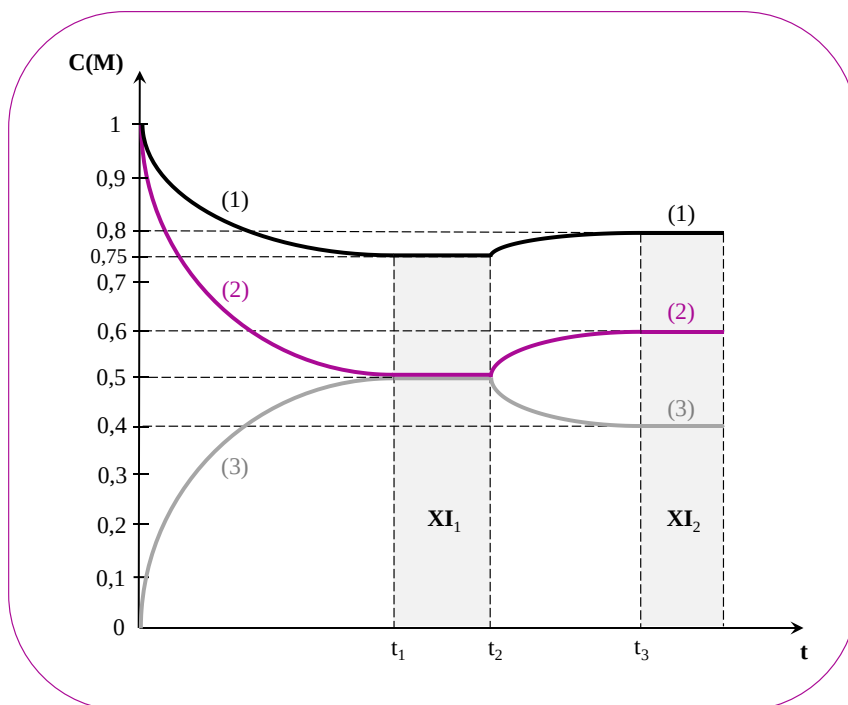
$$P_{XI_1} < P_{XI_2} < 2P_{XI_1}$$

Παράδειγμα 4ο

Σε δοχείο ορισμένου όγκου εισάγονται ποσότητες των αερίων Α και Β οπότε σε θερμοκρασία $\theta^\circ C$ αποκαθίσταται η ισορροπία:



Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει τις μεταβολές των συγκεντρώσεων των σωμάτων της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο.

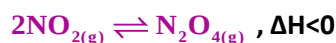


Οι πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

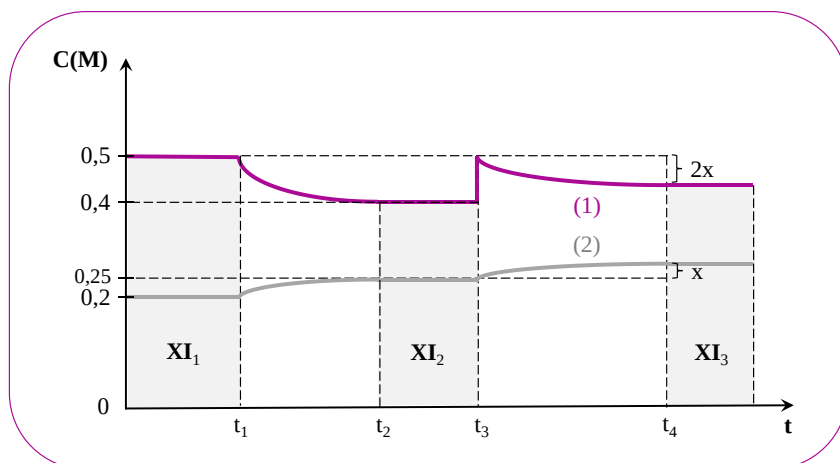
- Οι καμπύλες (1) και (2) αναφέρονται στ' αντιδρώντα αφού ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις τους μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας τη στιγμή t_1 . Το αρχικό μείγμα των Α και Β που εισάγεται στο δοχείο είναι ισομοριακό αφού και οι δυο καμπύλες ξεκινάνε από 1M. Επειδή ισχύει: $\Delta C_2 = 2\Delta C_1$ η καμπύλη (1) αναφέρεται στο Β ενώ η καμπύλη (2) αναφέρεται στο Α. Επομένως η καμπύλη (3) αναφέρεται στο προϊόν Γ.
- Τη χρονική στιγμή t_2 έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας χωρίς να έχουμε καμία κατακόρυφη μεταβολή στη συγκέντρωση κάποιας ουσίας. Επομένως ο παράγοντας ισορροπίας που μεταβάλλεται είναι η θερμοκρασία. Επειδή οι συγκεντρώσεις των Α και Β αυξάνουν ενώ η συγκέντρωση του Γ μειώνεται η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά. Αφού η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη έγινε αύξηση της θερμοκρασίας τη στιγμή t_2 .

Παράδειγμα 5ο

Σε δοχείο ορισμένου όγκου σε θερμοκρασία θ_1 °C έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:



Το παρακάτω διάγραμμα παριστάνει τις μεταβολές συγκέντρωσης των σωμάτων της αντίδρασης σε συνάρτηση με το χρόνο.



Οι πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

- Τη χρονική στιγμή t_1 έχουμε μετατόπιση ισορροπίας χωρίς καμία κατακόρυφη μεταβολή σε κάποια συγκέντρωση. Επομένως ο παράγοντας ισορροπίας που μεταβάλλεται είναι η θερμοκρασία. Από τη μετατόπιση της ισορροπίας η συγκέντρωση του σώματος που αναφέρεται στη καμπύλη (1) ελαττώνεται ενώ η συγκέντρωση του σώματος που αναφέρεται στη καμπύλη (2) αυξάνεται. Όμως δεν γνωρίζουμε πως μετατοπίστηκε η ισορροπία για να συμπεράνουμε σε ποιο σώμα αναφέρεται κάθε καμπύλη. Έτσι ελέγχουμε τις μεταβολές ΔC που έχουμε κατά την μετατόπιση της ισορροπίας.

Καμπύλη (1): $\Delta C_1 = 0,4 - 0,5 = -0,1M$

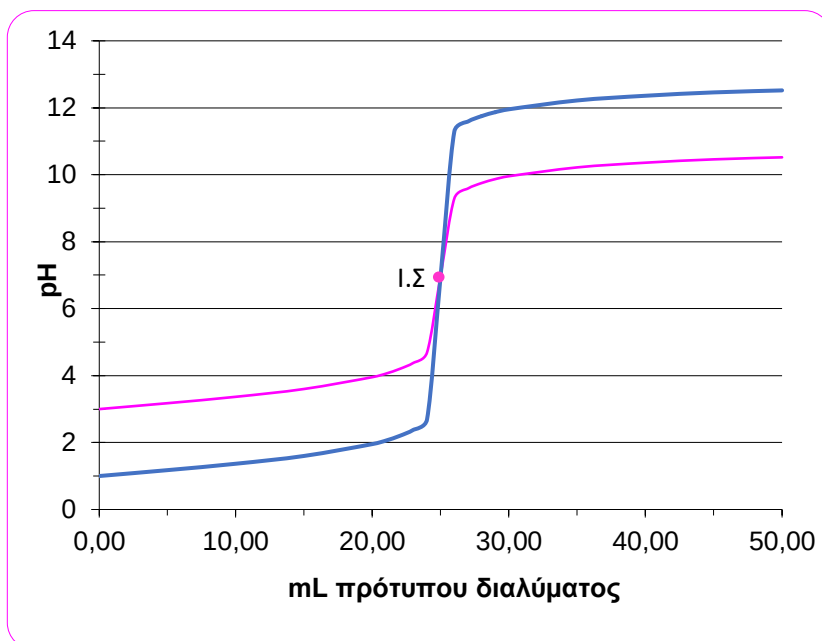
Καμπύλη (2): $\Delta C_2 = 0,25 - 0,2 = 0,05M$

Επομένως ισχύει: $|\Delta C_1| = 2\Delta C_2$. Επειδή οι μεταβολές των συγκεντρώσεων είναι ανάλογες των στοιχειομετρικών συντελεστών η καμπύλη (1) αναφέρεται στο NO_2 ενώ η καμπύλη (2) στο N_2O_4 .

- Με τη μεταβολή της θερμοκρασίας τη στιγμή t_1 η ισορροπία μετατοπίζεται δεξιά αφού μειώνεται η συγκέντρωση του NO_2 και αυξάνει η συγκέντρωση του N_2O_4 . Επειδή η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη τη χρονική στιγμή t_1 ελαττώθηκε η θερμοκρασία.
- Τη χρονική στιγμή t_3 έχουμε κατακόρυφη αύξηση της συγκέντρωσης NO_2 οπότε προστέθηκε στο μείγμα ισορροπίας ποσότητα NO_2 . Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά αλλά δεν αναιρείται πλήρως η μεταβολή.

Ορισμένα παραδείγματα με πληροφορίες που μπορούν να προκύψουν από καμπύλες ογκομέτρησης είναι τα παρακάτω.

Παράδειγμα 1ο



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες ογκομέτρησης i) 25 mL δ/τος HCl 0,1 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M και ii) 25 mL δ/τος HCl 10^{-3} M με πρότυπο διάλυμα NaOH 10^{-3} M. Από το διάγραμμα προκύπτουν οι εξής πληροφορίες.

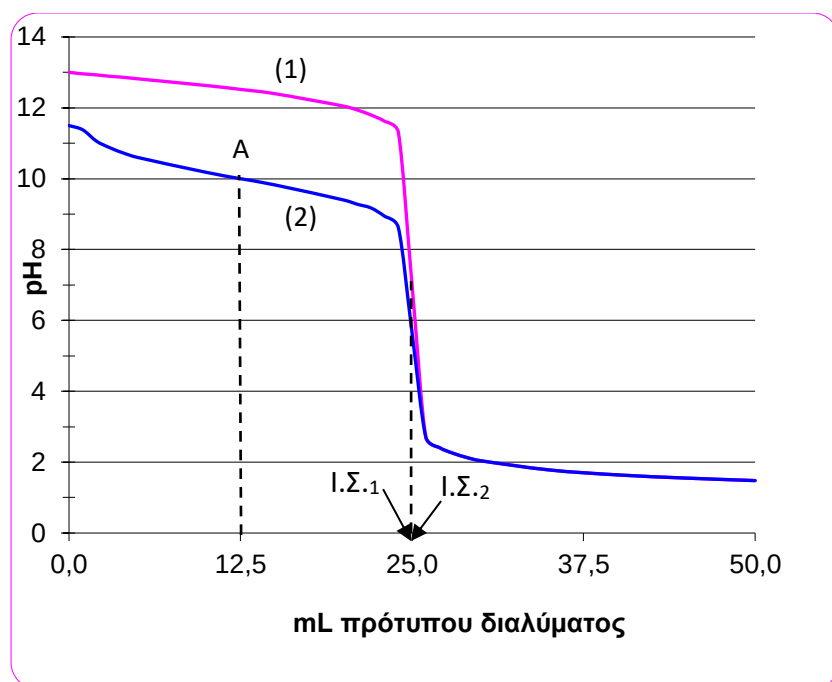
- Η καμπύλη (1) αναφέρεται στην ογκομέτρηση (i) ενώ η καμπύλη (2) αναφέρεται στην ογκομέτρηση (ii). Αυτό συμβαίνει αφού το pH του διαλύματος HCl 0,1 M είναι 1 ενώ του διαλύματος HCl 10^{-3} M είναι 3. Αντίστοιχα η οριακή τιμή του pH στην ογκομέτρηση (i) είναι 13 αφού το πρότυπο διάλυμα NaOH έχει συγκέντρωση 0,1 M ενώ στην ογκομέτρηση (ii) είναι 11 αφού το πρότυπο διάλυμα NaOH είναι 10^{-3} M.
- Το εύρος του κατακόρυφου τμήματος είναι μεγαλύτερο όσο μεγαλύτερες είναι οι συγκεντρώσεις του ογκομετρούμενου και του πρότυπου δ/τος.
- Στο I.Σ και των δύο ογκομετρήσεων έχουμε το ίδιο pH (7) αφού έχουμε ογκομέτρηση δ/τος ισχυρού οξέος από πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης.

Παράδειγμα 2ο

Ογκομετρούμε 25 mL υδατικού διαλύματος της βάσης B1 με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M (Καμπύλη 1).

Ογκομετρούμε επίσης 25 mL υδατικού διαλύματος της βάσης B₂ με το ίδιο πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M (Καμπύλη 2)

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες των ογκομετρήσεων.



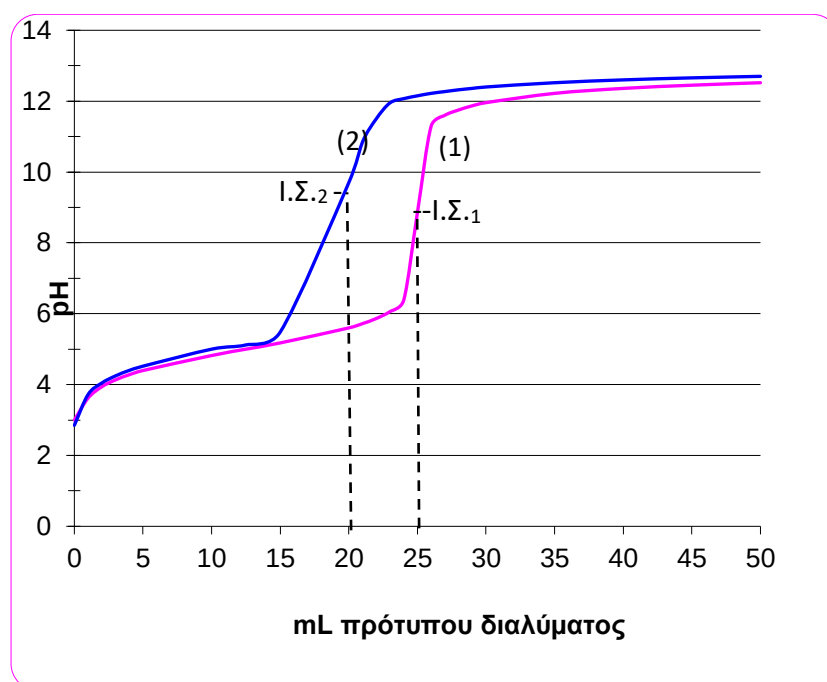
Από το διάγραμμα προκύπτουν οι εξής πληροφορίες

- Οι ογκομετρήσεις είναι οξυμετρίες
- Στο Ι.Σ. κάθε ογκομέτρησης ισχύει: $n_{\text{βάσης}} = n_{\text{HCl}}$. Επομένως προκύπτει για τις αρχικές συγκεντρώσεις των ογκομετρούμενων διαλυμάτων: $[B_1] = [B_2] = 0,1M$.
- Η βάση B₁ είναι ισχυρότερη από τη βάση B₂ αφού το αρχικό pH του διαλύματος της B₁ είναι μεγαλύτερο από το αρχικό pH του διαλύματος της B₂, ενώ τα δύο διαλύματα είχαν την ίδια αρχική συγκέντρωση 0,1 M. Δηλαδή όσο αυξάνει η ισχύς του οξέος ή της βάσης του ογκομετρούμενου δ/τος τόσο αυξάνει το εύρος του κατακόρυφου τμήματος.
- Το σημείο A της καμπύλης (2) αντιστοιχεί σε pH = 10 και σε όγκο πρότυπου διαλύματος 12,5 mL. Δηλαδή το σημείο A αντιστοιχεί στο μέσο της ογκομέτρησης του διαλύματος της ασθενούς βάσης B₂. Επομένως στο σημείο A ισχύει $pH = pK_{a(B_2H^+)} = 10$ αφού έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα B₂ / B₂H⁺ όπου ισχύει:

$$C_{\text{οξέος}} = C_{\text{βάσης}}$$

- Μετά το Ι.Σ.₂ οι δύο καμπύλες ογκομέτρησης ουσιαστικά ταυτίζονται αφού το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος σε κάθε περίπτωση καθορίζεται από την περίσσεια του ίδιου πρότυπου HCl 0,1 M.
- Για το διάλυμα της ασθενούς βάσης B₂ μπορούμε να υπολογίσουμε το αρχικό pH αφού η αρχική του συγκέντρωση είναι 0,1 M και $K_b = 10^{-4}$. Έτσι $pH_{αρχ} = 11,5$. Για τη βάση B₁ γνωρίζουμε ότι είναι ισχυρότερη από τη βάση B₂ οπότε έχει μεγαλύτερο αρχικό pH αφού έχει την ίδια αρχική συγκέντρωση 0,1 M. Δεν γνωρίζουμε όμως αν είναι ισχυρή η ασθενής βάση για να υπολογίσουμε την ακριβή του τιμή.

Παράδειγμα 3ο



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνονται οι καμπύλες ογκομέτρησης δύο υδατικών διαλυμάτων Δ₁ και Δ₂ του ίδιου οξέος HA.

Δ₁: Διάλυμα του οξέος HA όγκου 25 mL με συγκέντρωση c_1 M (καμπύλη 1)

Δ₂: Διάλυμα του οξέος HA όγκου 10 mL με συγκέντρωση c_2 M (καμπύλη 2)

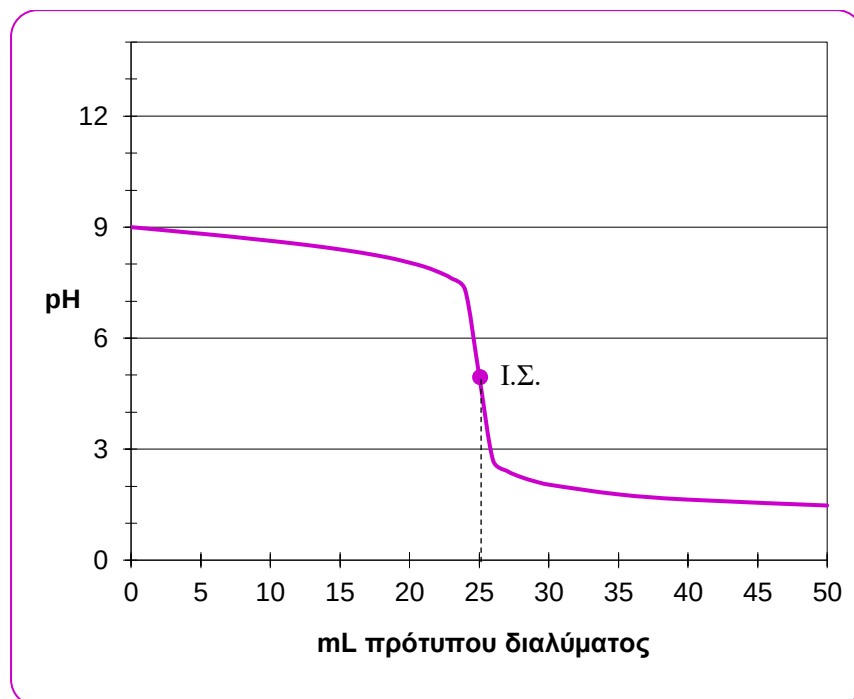
Τα διαλύματα Δ₁ και Δ₂ ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

- Οι ογκομετρήσεις είναι αλκαλιμετρίες.

- Το οξύ HA είναι ασθενές αφού το pH στα ισοδύναμα σημεία των ογκομετρήσεων είναι μεγαλύτερο του 7.
- I.Σ₁: $n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}}$ ή $c_1 \cdot 0,025 = 0,1 \cdot 0,025$ ή $c_1 = 0,1\text{M}$
 I.Σ₂: $n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}}$ ή $c_2 \cdot 0,01 = 0,1 \cdot 0,02$ ή $c_2 = 0,2\text{M}$
- Αφού $c_1 < c_2$ ισχύει: $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 < [\text{H}_3\text{O}^+]_2$ οπότε $\text{pH}_1 > \text{pH}_2$
- Στο μέσο κάθε ογκομέτρησης ισχύει $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a(HA)}}$ οπότε όταν έχουμε προσθέσει 12,5 mL προτύπου διαλύματος στο διάλυμα Δ1 και 10 mL πρότυπου διαλύματος στο διάλυμα Δ2 έχουμε το ίδιο pH.
- Στο I.Σ₁ το ογκομετρούμενο διλαλυμα περιέχει το αλάτι NaA με συγκέντρωση $\frac{0,1 \cdot 25}{50} = \frac{1}{20}\text{M}$.
 Στο I.Σ₂ το ογκομετρούμενο διλαλυμα περιέχει το αλάτι NaA με συγκέντρωση $\frac{0,2 \cdot 10}{30} = \frac{1}{15}\text{M}$.
 Επομένως για το NaA στα I.Σ₁ και I.Σ₂ έχουμε $c_1 < c_2$ ή $[\text{OH}^-]_1 < [\text{OH}^-]_2$ ή $\text{pOH}_1 > \text{pOH}_2$ δηλαδή ισχύει: $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$.

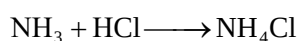
Παράδειγμα 4ο



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης 25 mL ρυθμιστικού διαλύματος NH_3 ($K_b = 10^{-5}$) με συγκέντρωση $c_1\text{M}$ και NH_4Cl με συγκέντρωση $c_2\text{M}$. Η ογκομέτρηση γίνεται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M ή NaOH 0,1 M.

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από το διάγραμμα είναι οι εξής

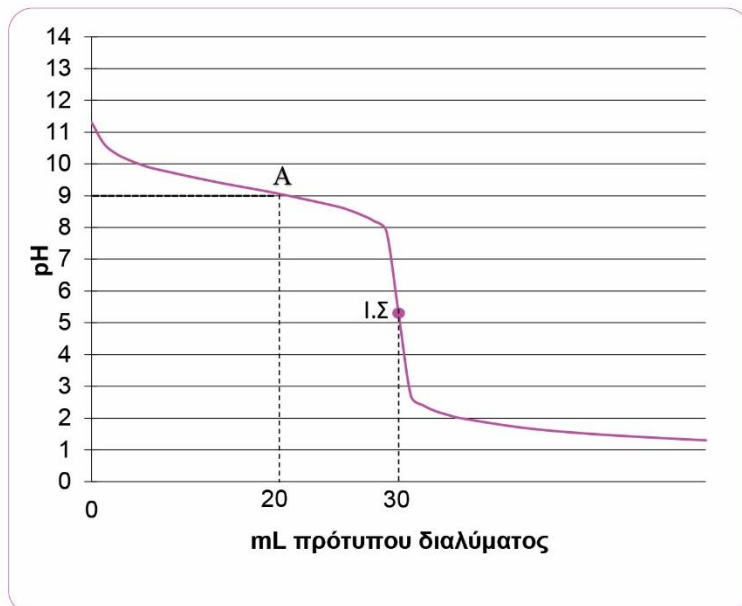
- Από τη μορφή της καμπύλης προκύπτει ότι έχουμε οξυμετρία δηλαδή το πρότυπο διάλυμα είναι διάλυμα HCl 0,1 M.
- Επειδή $\text{pH}_{\text{αρχ.}} = 9 = \text{pK}_{\text{a}(\text{NH}_4^+)}$ ισχύει: $c_1 = c_2$.
- Ι.Σ: $n_{\text{NH}_3} = n_{\text{HCl}}$ ή $c_1 \cdot 0,025 = 0,1 \cdot 0,025$ ή $c_1 = c_2 = 0,1\text{M}$
- Στο μέσο της ογκομέτρησης δηλαδή όταν έχουμε πρόσθεση 12,5 mL πρότυπου διαλύματος HCl δεν ισχύει $\text{pH} = \text{pK}_{\text{a}}$ αφού δεν ισχύει: $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$.



$$25 \cdot 10^{-4} \quad 12,5 \cdot 10^{-4} \quad 25 \cdot 10^{-4}$$

$$12,5 \cdot 10^{-4} \quad - \quad 37,5 \cdot 10^{-4} \text{ (μέσο ογκομέτρησης-mol)}$$

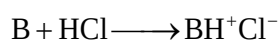
Παράδειγμα 5ο



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης υδατικού διαλύματος της μονοπρωτικής βάσης B με πρότυπο διάλυμα HCl παρουσία του δείκτη κυανό της βρωμοθυμόλης ο οποίος έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος: 6,0 – 7,6.

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από το διάγραμμα είναι οι εξής:

- Η βάση B είναι ασθενής αφού το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος στο Ι.Σ. είναι μικρότερο του 7.
- Για το Ι.Σ. απαιτούνται 0,03 c mol HCl όπου cM η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος HCl. Επομένως το αρχικό διάλυμα που ογκομετρείται περιέχει επίσης 0,03 c mol B. Στο σημείο A έχουν προστεθεί 20 mL του πρότυπου διαλύματος HCl που περιέχουν 0,02c mol HCl.



0,03c 0,02c – Αρχικά (mol)

0,01 c – 0,02c Τελικά (mol)

Δηλαδή προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα B / BH⁺ με pH = 9.

$$\text{Επομένως: } [H_3O^+] = K_a \frac{C_{\text{οξύ}}}{C_{\text{βάσης}}} \text{ ή } 10^{-9} = K_a \frac{0,02c}{0,01c} \text{ ή}$$

$$K_a = \frac{10^{-9}}{2} \text{ οπότε } K_{b(B)} = 2 \cdot 10^{-5}$$

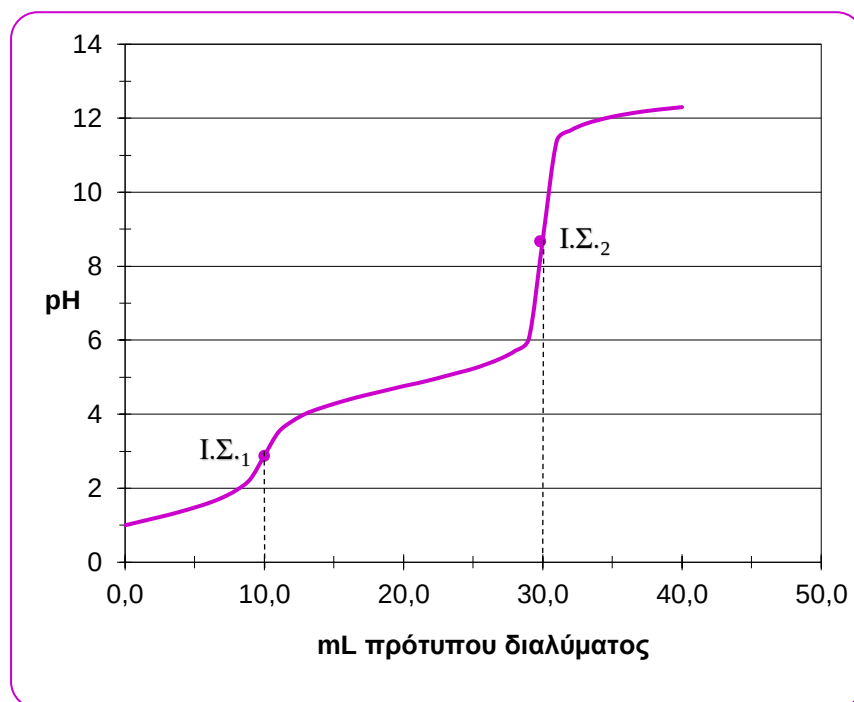
- Ο δείκτης κυανό της βρωμοθυμόλης αλλάζει χρώμα στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης οπότε είναι κατάλληλος για την ογκομέτρηση.
- Το Ι.Σ. δεν επηρεάζεται από την επιλογή του δείκτη αφού είναι θεωρητικό σημείο. Είναι δηλαδή το σημείο στο οποίο το οξύ και η βάση έχουν αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικές ποσότητες) και το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει μόνο το παραγόμενο αλάτι.
- Το τελικό σημείο επηρεάζεται από τον δείκτη αφού καθορίζεται από την αλλαγή χρώματος του δείκτη.

Στη συγκεκριμένη ογκομέτρηση η πειραματική τιμή της συγκέντρωσης του διαλύματος της βάσης B που θα υπολογίσουμε είναι μικρότερη της πραγματικής, αφού η ογκομέτρηση διακόπτεται πριν το Ι.Σ. (σε περιοχή pH 6 – 7,6 ενώ στο Ι.Σ. ισχύει pH < 5,5). Έτσι ο όγκος του πρότυπου διαλύματος HCl που μετράμε με την προχοΐδα για το τελικό σημείο είναι μικρότερος του όγκου που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο.

Για το σφάλμα της ογκομέτρησης ισχύει:

$$\% \text{ Σφάλμα} = \frac{V_{\text{Τ.Σ.}} - V_{\text{Ι.Σ.}}}{V_{\text{Ι.Σ.}}} \cdot 100 (< 0) \text{ δηλαδή αρνητικό σφάλμα.}$$

Παράδειγμα 6ο



Υδατικό διάλυμα (Δ) περιέχει HCl με συγκέντρωση c_1M και το ασθενές οξύ HA με συγκέντρωση c_2M .

10 mL του διαλύματος (Δ) ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M παρουσία του δείκτη ηλιανθίνη που έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 2,8-4,5. Αλλά 10mL του διαλύματος (Δ) ογκομετρούνται επίσης με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M παρουσία του δείκτη φαινολοφθαλεΐνη που έχει περιοχή pH αλλαγής χρώματος 8,2-10. Από τις δύο ογκομετρήσεις προκύπτει η παραπάνω καμπύλη ογκομέτρησης.

Οι πληροφορίες που προκύπτουν από το παραπάνω διάγραμμα είναι οι εξής:

- Κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος (Δ) αρχικά εξουδετερώνεται το HCl (I.Σ₁) και μετά εξουδετερώνεται το HA (I.Σ₂).

Το ογκομετρούμενο διάλυμα στο I.Σ₁ περιέχει το NaCl που παράγεται από την εξουδετέρωση του HCl και το οξύ HA που υπήρχε στο διάλυμα (Δ). Επομένως το ογκομετρούμενο διάλυμα στο I.Σ₁ είναι όξινο και το τελικό σημείο εντοπίζεται από τον δείκτη ηλιανθίνη.

Στο I.Σ₂ το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει τα άλατα NaCl και NaA που έχουν προκύψει από την εξουδετέρωση των οξέων HCl και HA από το πρότυπο διάλυμα NaOH.

Επομένως στο I.Σ₂ το ογκομετρούμενο διάλυμα είναι βασικό

($A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$) και το τελικό σημείο εντοπίζεται από τον δείκτη φαινολοφθαλεΐνη.

- I.Σ₁: $n_{HCl} = n_{NaOH}$ ή $c_1 \cdot 0,01 = 0,1 \cdot 0,01$ ή $c_1 = 0,1M$

- I.Σ₂: $n_{HA} = n_{NaOH}$ ή $c_2 \cdot 0,01 = 0,1 \cdot 0,02$ ή $c_2 = 0,2M$

Τα πρώτα 10 mL του πρότυπου διαλύματος καταναλώνονται για την

εξουδετέρωση του HCl και τα επόμενα 20 mL για την εξουδετέρωση του HA.

- Η σύσταση του ογκομετρούμενου διαλύματος σε διάφορα σημεία της καμπύλης είναι η εξής:

Πριν την έναρξη της ογκομέτρησης: HCl, HA

Από την έναρξη έως το I.Σ₁: HCl_(περ.), HA, NaCl

Στο I.Σ₁: HA, NaCl

Από I.Σ₁ έως I.Σ₂: HA_(περ.), NaA, NaCl

Στο I.Σ₂: NaCl, NaA

Μετά το I.Σ₂: NaCl, NaA και NaOH_(περ.)