



ΤΑΞΗ: Γ΄ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ: ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Πέμπτη 3 Ιανουαρίου 2019
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1 → δ

A2 → δ

A3 → α

A4 → γ

A5 → Λ, Λ, Λ, Σ, Σ

ΘΕΜΑ Β

B1. α) Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης θα υπολογιστεί από το $\text{MgBr}_2(\text{aq})$ που παράγεται.

Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης την χρονική στιγμή $t=4 \text{ min}$ έχουν παραχθεί $0,05 \text{ mol MgBr}_2$, οπότε $\Delta c = (0,05 - 0)/1 = 0,05 \text{ M}$

Άρα η μέση ταχύτητα είναι $v = \Delta c / \Delta t = 0,05/4 \rightarrow \underline{v = 0,0125 \text{ M/min.}}$

β) Την χρονική στιγμή $t=4 \text{ min}$ έχει τελειώσει η αντίδραση, επειδή έχει σταθεροποιηθεί η παραγωγή H_2 άρα $v=0$.

γ) Αρχικά τα mols HBr είναι $n=C \cdot V=0,2 \cdot 1 \quad n=0,2 \text{ mols}$

Με βάση το παραγόμενο H_2 υπολογίζουμε τα mol HBr που αντέδρασαν.

(mol)	$\text{Mg} + 2\text{HBr} \rightarrow \text{MgBr}_2 + \text{H}_2$		
αρχικά	0,2	---	---
αντ/παραγ	0,1	0,05	0,05
$t=4 \text{ min}$	0,1	0,05	0,05

Τελικά περισσεύουν 0,1 mol HBr σε όγκο 1L και $c_{\text{HBr}}=0,1 \text{ M}$.

$\text{MgBr}_2 \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{Br}^-$, τα ιόντα Mg^{2+} και Br^- δεν αντιδρούν με το H_2O .

$\text{HBr} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Br}^-$

0,1 0,1 0,1 (M) Άρα $\text{pH}=-\log 0,1 \rightarrow \text{pH}=1$.

δ) Όπως προκύπτει από την καμπύλη, για το ίδιο χρονικό διάστημα έχει παραχθεί μεγαλύτερη ποσότητα H_2 για θερμοκρασία θ_1 . Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση πραγματοποιήθηκε με μεγαλύτερη ταχύτητα. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης, άρα $\theta_1 > \theta_2$.

B2. Σωστό είναι το δ γιατί με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοούνται οι ενδόθερμες αντιδράσεις. Επομένως σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά κι αυξάνεται η ποσότητα του Fe, ενώ η μάζα του συστήματος παραμένει σταθερή.

B3. α) $2\text{K} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$

β) $\text{KNH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NH}_2^-(\text{aq})$

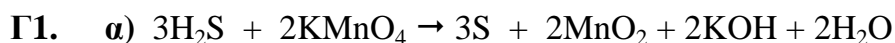
Η NH_2^- είναι ισχυρή βάση

$\text{NH}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$.

Άρα το διάλυμα είναι βασικό.

ΘΕΜΑ Γ



β) Υπολογίζουμε τα mol H_2S και του KMnO_4

$$n_{\text{H}_2\text{S}} = cV = 0,1 \cdot 0,4 = 0,04 \text{ mol} \quad n_{\text{KMnO}_4} = cV = 0,1 \cdot 0,2 = 0,02 \text{ mol.}$$

Με βάση την στοιχειομετρία :

3 mol H_2S αποχρωματίζουν 2 mol KMnO_4

0,04 mol H_2S θα αποχρωματίζουν χ ; mol

προκύπτει $\chi = 0,08/3$ mol. Όμως $0,08/3 > 0,02$ άρα αντιδρά όλη η ποσότητα του KMnO_4 και το διάλυμα αποχρωματίζεται.

Γ2. α) Κατά την διάρκεια της αντίδρασης τα συνολικά mol των αερίων ελαττώνονται οπότε με σταθερή θερμοκρασία και όγκο, ελαττώνεται και η ολική πίεση αφού $PV = nRT$.

β) Η αντίδραση ολοκληρώνεται όταν έχει εξαντληθεί ένα τουλάχιστον αντιδρών (περιοριστικό αντιδρών).

(mol)	$\text{S(s)} + 2\text{F}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SF}_4(\text{g})$		
αρχικ	0,3	0,3	
αντ/παραγ	x	2x	x
τελικά (t=10 s)	0,3-x	0,3-2x	x

Με βάση την στοιχειομετρία σε έλλειμμα είναι το F_2 .

$$0,3 - 2x = 0 \rightarrow x = 0,15 \text{ mol}$$

$$\Delta c(\text{SF}_4) = (0,15 - 0)/10 \rightarrow \Delta c(\text{SF}_4) = 0,015 \text{ M}$$

$$\text{και η μέση ταχύτητα } v = \Delta c(\text{SF}_4)/\Delta t \rightarrow v = 0,015/10 \rightarrow \underline{v = 0,0015 \text{ M/s.}}$$



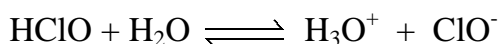
γ) **I)** Οι καμπύλες αναφέρονται σε αντιδρών διότι η συγκέντρωσή του, κατά την διάρκεια της αντίδρασης ελαττώνεται.

Το μοναδικό αέριο αντιδρών είναι το F_2 , οπότε σε αυτό αντιστοιχούν οι καμπύλες (1) και (2).

(Το S είναι στερεό και η συγκέντρωση του παραμένει σταθερή).

II) Όταν ο όγκος ελαττώνεται η συγκέντρωση του F_2 αυξάνεται, οπότε η αντίδραση έχει μεγαλύτερη ταχύτητα, λόγω αύξησης του αριθμού των αποτελεσματικών συγκρούσεων και ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης μειώνεται. Συνεπώς η καμπύλη (1) αναφέρεται στην πραγματοποίηση της αντίδρασης σε μικρότερο όγκο.

Γ3. α) Στο διάλυμα I



προκύπτει όξινο διάλυμα, $pH < 6,77$

Στο διάλυμα II

$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$. όμως κανένα από τα ιόντα δεν αντιδρά με το H_2O , διότι προέρχονται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση, οπότε είναι ουδέτερο διάλυμα και **$pH=6,77$** .

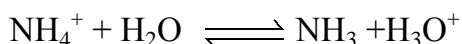


Σωστή απάντηση το II

β) Στους $10^\circ C$ το ουδέτερο διάλυμα έχει $pH=7,27$

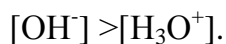


Το ιόν NH_4^+ προέρχεται από την ασθενή βάση NH_3 και αντιδρά με το H_2O :



αν το ιόν A^- προερχόταν από ισχυρό οξύ δεν θα αντιδρούσε με το H_2O και το διάλυμα θα ήταν όξινο με $pH < 7,27$. Αυτό όμως δεν ισχύει διότι $pH=8$.

Επομένως αντιδρά με το H_2O και το A^- , δίνοντας $[OH^-]$, έτσι ώστε

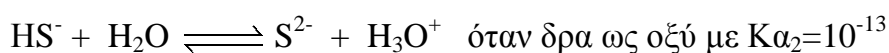


$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$, άρα το οξύ HA είναι ασθενές.



το ιόν HSO_4^- προέρχεται από το ισχυρό οξύ H_2SO_4 , δεν αντιδρά με το νερό σαν βάση, αλλά μόνο σαν οξύ και το $pH < 7$.

• $NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$. Το ιόν HS^- έχει αμφιπρωτικό χαρακτήρα



Επειδή $K_b > K_a \rightarrow [OH^-] > [H_3O^+]$ το διάλυμα είναι βασικό με $pH > 7$.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Σωστό είναι το διάγραμμα Β.

Με τον υποδιπλασιασμό του όγκου ($V_1 = \frac{V}{2}$) υπό σταθερή θερμοκρασία, διπλασιάσαμε την πίεση τη χρονική στιγμή t_1 . Αυτή η μεταβολή φαίνεται στο διάγραμμα με τον στιγμιαίο διπλασιασμό της συγκέντρωσης τη χρονική στιγμή t_1 , αφού τη στιγμή εκείνη δε μεταβάλλεται ο αριθμός των mol ($c = \frac{n}{V}$).

Αυτή η μεταβολή δε φαίνεται στο διάγραμμα Δ, το οποίο απορρίπτεται. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τα mol των αερίων ελαττώνονται, δηλαδή προς τα δεξιά για τη δεδομένη χημική εξίσωση. Προς τα δεξιά αυξάνει ο αριθμός mol της NH_3 , οπότε αυξάνει και η συγκέντρωσή της, μετά τη χρονική στιγμή t_1 . Μετά από ορισμένο χρονικό διάστημα το σύστημα καταλήγει και πάλι σε χημική ισορροπία, οπότε και η συγκέντρωση της NH_3 σταθεροποιείται.

Η αύξηση της συγκέντρωσής της NH_3 μετά τη χρονική στιγμή t_1 παρατηρείται μόνο στο διάγραμμα Β.

Δ2. i)

Αφού το μείγμα είναι ισομοριακό: $n_{N_2} = n_{H_2}$

$$n_{N_2} + n_{H_2} = 6 \Leftrightarrow 2n_{N_2} = 6 \Leftrightarrow n_{N_2} = 3 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{H_2} = 3 \text{ mol}$$

mol	$N_2(g)$	$+ 3H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2NH_3(g)$
Αρχικά	3	3		-
Μεταβολές	-x	-3x		2x
Χ.Ι.	3-x	3-3x		2x

Το N_2 βρίσκεται σε περίσσεια. Με βάση το H_2 έχουμε:

$$\alpha = \frac{\pi}{\theta} \Leftrightarrow \frac{40}{100} = \frac{3x}{3} \Leftrightarrow x = 0,4 \text{ mol}$$

$$n_{NH_3} = 2x \Leftrightarrow n_{NH_3} = 0,8 \text{ mol}$$

ii)

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας ο συνολικός αριθμός mol είναι:

$$n_{ολικά} = 3 - x + 3 - 3x + 2x = 6 - 2x = 6 - 0,8 \Leftrightarrow n_{ολικά} = 5,2 \text{ mol}$$

Αφού στη νέα κατάσταση χημικής ισορροπίας ο συνολικός αριθμός mol είναι ίσος με 5,6 σημαίνει ότι η χημική ισορροπία μετατοπίστηκε προς την κατεύθυνση που τα συνολικά mol αυξάνουν, δηλαδή προς τ' αριστερά.

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, άρα η αποσύνθεση της NH_3 είναι ενδόθερμη, οπότε η δεδομένη σύνθεση της NH_3 είναι **εξώθερμη**.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι μεταβολές του αριθμού των mol των ουσιών από την αρχή μέχρι και την τελική χημική ισορροπία.

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2NH_3(g)$
Αρχικά	3	3		-
Μεταβολές	-0,4	-1,2		0,8
X.I. ₍₁₎	2,6	1,8		0,8
Αλλαγές	Αύξηση θερμοκρασίας			
νέα αρχικά	2,6	1,8		0,8
Μεταβολές	+ψ	+3ψ		-2ψ
X.I. ₍₂₎	2,6+ψ	1,8+3ψ		0,8-2ψ

Στην τελική χημική ισορροπία, έχουμε:

$$n'_{ολικά} = 5,6 \Leftrightarrow 2,6 + \psi + 1,8 + 3\psi + 0,8 - 2\psi = 5,6 \Leftrightarrow 5,2 + 2\psi = 5,6 \Leftrightarrow 2\psi = 0,4 \Leftrightarrow \psi = 0,2$$

Για τη νέα απόδοση, έχουμε με βάση την NH_3 :

(το θεωρητικό ποσό της NH_3 είναι ίσο με 2 mol)

$$\alpha' = \frac{\pi}{\theta} = \frac{0,8 - 2\psi}{2} = \frac{0,8 - 0,4}{2} = 0,2$$

Άρα η νέα απόδοση είναι 20%

Μια πιο σύντομη εύρεση της νέας απόδοσης (προτείνεται)

mol	$N_2(g)$	+ $3H_2(g)$	\rightleftharpoons	$2NH_3(g)$
Αρχικά	3	3		-
X.I. ₍₂₎	3-λ	3-3λ		2λ

$$n'_{ολικά} = 5,6 \Leftrightarrow 3 - \lambda + 3 - 3\lambda + 2\lambda = 5,6 \Leftrightarrow 6 - 2\lambda = 5,6 \Leftrightarrow 2\lambda = 0,4 \Leftrightarrow \lambda = 0,2$$

$$\alpha' = \frac{\pi}{\theta} = \frac{2\lambda}{2} = \frac{0,4}{2} = 0,2$$

Δ3. α)

Για την NH_3 έχουμε: $c = \frac{n}{V} = \frac{0,8 \text{ mol}}{8 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Leftrightarrow \text{pOH} = \text{pK}_w - \text{pH} = 14 - 11 = 3 \Leftrightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

K_b	mol/L	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Αρχικά		0,1						
Μεταβολή		- ω						ω
ισορροπία		0,1- ω				ω		ω

$$\frac{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\omega^2}{0,1 - \omega} \approx \frac{\omega^2}{0,1} = \frac{(10^{-3})^2}{0,1} \Leftrightarrow K_b = 10^{-5}$$

β)

Με την προσθήκη του HCl στο διάλυμα της NH_3 πραγματοποιείται η χημική αντίδραση που απεικονίζεται παρακάτω:

mol	NH_3	+	HCl	\rightarrow	NH_4Cl
Αρχικά	0,8		1,6		-
Μεταβολή	-0,8		-0,8		0,8
τελικά	0		0,8		0,8

Το διάλυμα Y_2 που προκύπτει, περιέχει HCl και NH_4Cl σε ίσες

συγκεντρώσεις: $c = \frac{n}{V} = \frac{0,8}{8} = 0,1M$

Το HCl ιοντίζεται ως εξής:

mol/L	HCl	+	H_2O	\rightarrow	H_3O^+	+	Cl^-
Αρχικά	0,1				-		
τελικά	0				0,1		0,1

Το NH_4Cl δίσταται ως εξής:

mol/L	NH_4Cl	\rightarrow	NH_4^+	+	Cl^-
Αρχικά	0,1		-		
τελικά	0		0,1		0,1

Το Cl^- δεν αντιδρά με το νερό, ενώ το NH_4^+ αντιδρά με το νερό ως εξής:

mol/L	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
Αρχικά	0,1				-		0,1
Μεταβολή	-x				x		x
ισορροπία	0,1-x				x		0,1+x

Για το συζυγές ζεύγος $NH_3 - NH_4^+$ ισχύει:

$$pK_a + pK_b = pK_w \Leftrightarrow pK_a = pK_w - pK_b = 14 - 5 = 9. \text{ Άρα } K_a(NH_4^+) = 10^{-9}$$

$$K_a(NH_4^+) = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x \cdot (0,1+x)}{0,1-x} \approx \frac{0,1 \cdot x}{0,1} = x \Leftrightarrow x = 10^{-9}$$

$$[H_3O^+] = 0,1+x = 0,1+10^{-9} \Leftrightarrow [H_3O^+] = 0,1M$$

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log 10^{-1} \Leftrightarrow \boxed{pH = 1}$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Leftrightarrow \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(\text{NH}_4^+)} = \frac{10^{-1}}{10^{-9}} \Leftrightarrow \boxed{\frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3]} = 10^8}$$

Δ4. Το διάλυμα Y_2 έχει όγκο 8L και περιέχει 0,8mol HCl και 0,8mol NH_4Cl .

Το $\text{Ba}(\text{OH})_2$ θα αντιδράσει με το HCl και με το NH_4Cl . Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl και του $\text{Ba}(\text{OH})_2$ και να περισσέψει NH_4Cl .

Με βάση τα παραπάνω, έχουμε:

mol	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	+ 2HCl	→	BaCl_2	+ 2H ₂ O
Αρχικά	0,4	0,8		-	
Μεταβολή	-0,4	-0,8		0,4	
τελικά	0	0		0,4	

mol	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	+ 2NH ₄ Cl	→	2NH ₃	+ BaCl ₂	+ 2H ₂ O
Αρχικά	n	0,8		-		
Μεταβολή	-n	-2n		2n	n	
τελικά	0	0,8-2n		2n	n	

Ο αριθμός mol του $\text{Ba}(\text{OH})_2$ που προσθέσαμε, είναι: $n_{\text{ολικά}} = 0,4+n$ (1)

Τα ιόντα του BaCl_2 δεν αντιδρούν με το νερό.

Στο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει, έχουμε:

$$\text{Για την NH}_3: c_\beta = \frac{2n}{8} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{Για το NH}_4\text{Cl}: c_{\alpha\xi} = \frac{0,8-2n}{8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Το NH_4Cl δίσταται ως εξής: (Το Cl^- δεν αντιδρά με το νερό)

mol/L	NH_4Cl	\rightarrow	NH_4^+	+	Cl^-
Αρχικά	$c_{\alpha\xi}$		-		
τελικά	0		$c_{\alpha\xi}$		$c_{\alpha\xi}$

Η NH_3 ιοντίζεται ως εξής:

mol/L	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Αρχικά	c_β				$c_{\alpha\xi}$		
Μεταβολή	$-\omega$				ω		ω
ισορροπία	$c_\beta - \omega$				$c_{\alpha\xi} + \omega$		ω

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις, ισχύει η σχέση Henderson – Hasselbalch:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Leftrightarrow 9 = 9 + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Leftrightarrow c_\beta = c_{\alpha\xi} \Leftrightarrow \frac{2n}{8} = \frac{0,8-2n}{8} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 2n=0,8-2n \Leftrightarrow 4n=0,8 \Leftrightarrow n=0,2\text{mol}$$

Από την (1) προκύπτει: $n_{\text{ολικά}} = 0,4+n = 0,4+0,2=0,6 \text{ mol}$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε 0,6mol $\text{Ba}(\text{OH})_2$