



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  $\text{H}_2$  άρα  $v=0$ .

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

Με βάση το παραγόμενο  $\text{H}_2$  υπολογίζουμε τα mol  $\text{HBr}$  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  $\text{HBr}$  σε όγκο 1L και  $c_{\text{HBr}}=0,1 \text{ M}$ .

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

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

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  $\text{H}_2$  για θερμοκρασία  $\theta_1$ . 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)**  $2\text{K} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{KNH}_2 + \text{H}_2$

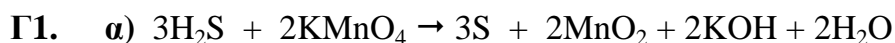
β)  $\text{KNH}_2(\text{s}) \rightarrow \text{K}^+(\text{aq}) + \text{NH}_2^-(\text{aq})$

Η  $\text{NH}_2^-$  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  $\text{H}_2\text{S}$  και του  $\text{KMnO}_4$ 

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

Με βάση την στοιχειομετρία :

 3 mol  $\text{H}_2\text{S}$  αποχρωματίζουν 2 mol  $\text{KMnO}_4$ 

 0,04 mol  $\text{H}_2\text{S}$  θα αποχρωματίζουν  $x$  ; mol

 προκύπτει  $x = 0,08/3$  mol. Όμως  $0,08/3 > 0,02$  άρα αντιδρά όλη η ποσότητα του  $\text{KMnO}_4$  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  $\text{F}_2$ .

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

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

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

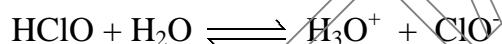
γ) I) Οι καμπύλες αναφέρονται σε αντιδρών διότι η συγκέντρωσή του, κατά την διάρκεια της αντίδρασης ελαττώνεται.

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

(Το S είναι στερεό και η συγκέντρωσή 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  $pH = 6,77$ .

$KCN \rightarrow K^+ + CN^-$  (το  $K^+$  δεν αντιδρά με το  $H_2O$ )

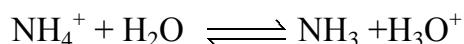
$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$ , προκύπτει βασικό διάλυμα,  $pH > 6,77$

### Σωστή απάντηση το II

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

Το  $NH_4A$  δίσταται  $NH_4A \rightarrow NH_4^+ + A^-$

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

$[OH^-] > [H_3O^+]$ .

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

γ) •  $NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$

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

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$  όταν δρα ως βάση με  $K_b = K_w / K_{a1} = 10^{-7}$

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$  όταν δρα ως οξύ με  $K_{a2} = 10^{-13}$

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	+ $\psi$	+3 $\psi$		-2 $\psi$
X.I.(2)	2,6+ $\psi$	1,8+3 $\psi$		0,8-2 $\psi$

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- $\lambda$	3-3 $\lambda$		2 $\lambda$

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

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

**Δ3. α)**

Για την  $\text{NH}_3$  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	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
	Αρχικά	0,1						
	Μεταβολή	- $\omega$						$\omega$
	ισορροπία	0,1 - $\omega$				$\omega$		$\omega$

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

**β)**

Με την προσθήκη του  $\text{HCl}$  στο διάλυμα της  $\text{NH}_3$  πραγματοποιείται η χημική αντίδραση που απεικονίζεται παρακάτω:

mol	$\text{NH}_3$	+	$\text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
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

Το  $NH_4Cl$  δίσταται ως εξής:

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

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
Μεταβολή	-x
ισορροπία	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  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Το  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  θα αντιδράσει με το HCl και με το  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl και του  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  και να περισσέψει  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Με βάση τα παραπάνω, έχουμε:

mol	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	+ 2HCl	→	$\text{BaCl}_2$	+ 2H <sub>2</sub> 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 <sub>4</sub> Cl	→	2NH <sub>3</sub>	+ BaCl <sub>2</sub>	+ 2H <sub>2</sub> 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  $\text{BaCl}_2$  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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  δίσταται ως εξής: (Το  $\text{Cl}^-$  δεν αντιδρά με το νερό)

mol/L	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$
Αρχικά	$c_{\alpha\xi}$ - $c_{\alpha\xi}$
τελικά	0 $c_{\alpha\xi}$ $c_{\alpha\xi}$

Η  $\text{NH}_3$  ιοντίζεται ως εξής:

mol/L	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
Αρχικά	$c_\beta$ $c_{\alpha\xi}$
Μεταβολή	$-\omega$ $\omega$ $\omega$
ισορροπία	$c_\beta - \omega$ $c_{\alpha\xi} + \omega$ $\omega$

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  $\text{Ba}(\text{OH})_2$