



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

ΧΗΜΕΙΑ

Γ' Γενικού Λυκείου
Θετικών Σπουδών

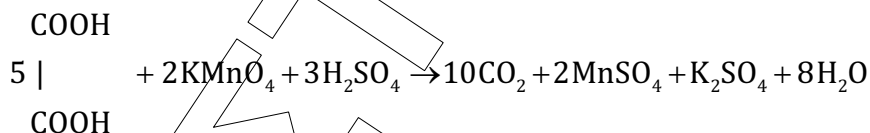
Πέμπτη 4 Ιανουαρίου 2018 | Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΘΕΜΑΤΑ

ΘΕΜΑ Α

Για τις προτάσεις **A1** έως και **A5** να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της πρότασης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή επιλογή.

A1. Κατά την αντίδραση του οξαλικού οξέος, με όξινο σε θειικό οξύ διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου σύμφωνα με την αντίδραση:



- α. Ο άνθρακας (C) ανάγεται.
- β. Το μαγγάνιο (Mn) αυξάνει τον αριθμό οξειδώσής του.
- γ. Το KMnO_4 είναι το αναγωγικό και το $(\text{COOH})_2$ είναι το οξειδωτικό.
- δ. Γίνεται αυτοκατάλυση από τα ιόντα Mn^{2+} .

Μονάδες 5

A2. Κατά την αντίδραση $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Γ}(\text{g})$ ποια από τις εκφράσεις που ακολουθούν είναι λανθασμένη;

α. $v = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}$

β. $v = -\frac{d[\text{A}]}{dt}$

γ. $v = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{Γ}]}{\Delta t}$

δ. $v_{\text{A}} = \frac{v_{\text{Γ}}}{2}$

Μονάδες 5

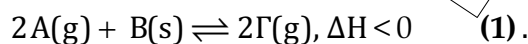


2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

- A3. Ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, έχει μεγαλύτερο pH;
- α. Διάλυμα NH_3 0,01 M / NH_4Cl 0,01 M
 - β. Διάλυμα HCOOK 0,01 M
 - γ. Διάλυμα KOH 0,01 M
 - δ. Διάλυμα $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,01 M

Μονάδες 5

- A4. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ποσότητες από τα Α και Β, οπότε στους θ °C αποκαθίσταται η ισορροπία:



Μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ο βαθμός μετατροπής του Α βρέθηκε $\alpha_A = 0,5$. Ποιο από τα παρακάτω ισχύει σίγουρα;

- α. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία η σταθερά ισορροπίας (K_C) της αντίδρασης (1) είναι $K_C > 1$.
- β. Η απόδοση της αντίδρασης (1) μέχρι την ισορροπία, στους θ °C, είναι $\alpha = 0,5$.
- γ. Η απόδοση της αντίδρασης (1) μέχρι την ισορροπία, στους θ °C, είναι $\alpha \leq 0,5$.
- δ. Η απόδοση της αντίδρασης (1) μέχρι την ισορροπία, στους θ °C, είναι $\alpha \geq 0,5$.

Μονάδες 5

- A5. Δίνεται η παρακάτω ισορροπία: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}), \Delta\text{H} > 0$. Ποια από τις παρακάτω μεταβολές που επιφέρουμε στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας θα προκαλέσει ταυτόχρονα αύξηση της ποσότητας του HI και της ταχύτητας της αντίδρασης;

- α. Ελάττωση της θερμοκρασίας ($V = \text{σταθερό}$)
- β. Αύξηση της πίεσης ($T = \text{σταθερή}$)
- γ. Προσθήκη ποσότητας H_2 ($V, T = \text{σταθερά}$)
- δ. Προσθήκη καταλύτη ($V, T = \text{σταθερά}$)

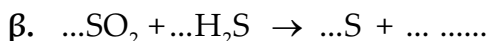
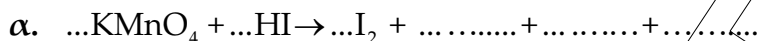
Μονάδες 5



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

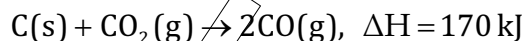
ΘΕΜΑ Β

B1. Να συμπληρώσετε τις παρακάτω χημικές εξισώσεις (προϊόντα – συντελεστές στη μικρότερη ακέραια αναλογία).



Μονάδες 4

B2. Σε δοχείο μεταβλητού όγκου εισάγονται ποσότητες C και CO₂ οπότε σε θερμοκρασία T πραγματοποιείται η χημική αντίδραση:

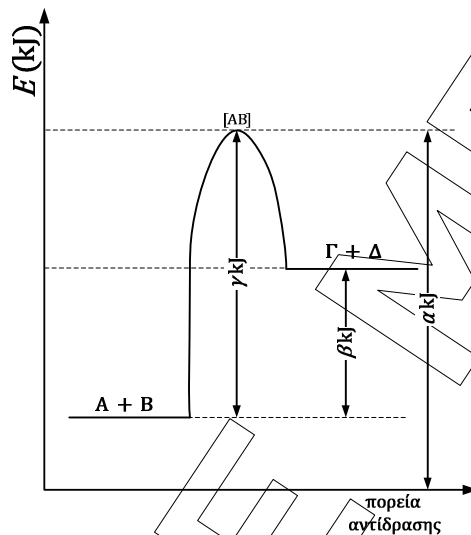


Να εξηγήσετε ποια επίδραση θα έχουν στην αρχική ταχύτητα (αυξάνεται, μειώνεται, δεν επηρεάζεται) οι παρακάτω μεταβολές:

- α. Αύξηση της ποσότητας του CO₂ με V, T σταθερά.
- β. Προσθήκη αερίου He με P, T σταθερά.
- γ. Η ποσότητα του C είναι με τη μορφή μικρότερων κόκκων με V, T σταθερά.
- δ. Μείωση της θερμοκρασίας.

Μονάδες 8

B3. Για την απλή αντίδραση $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$ δίνεται το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα:



- α.** Να εξηγήσετε αν η αντίδραση $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$, είναι εξώθερμη ή ενδόθερμη, γράφοντας και τη μεταβολή ενθαλπίας (ΔH) της.
- β.** Πόση είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (E_a) της αντίδρασης $A + B \rightarrow \Gamma + \Delta$;
- γ.** Πόση είναι η ενέργεια ενεργοποίησης (E'_a) της αντίδρασης $\Gamma + \Delta \rightarrow A + B$ στις ίδιες συνθήκες;
- δ.** Πόση είναι η ενέργεια του ενεργοποιημένου συμπλόκου $[AB]$;
Οι υπολογισμοί σας να γίνουν με βάση τις τιμές α kJ, β kJ, γ kJ που υπάρχουν στο ενεργειακό διάγραμμα.

Μονάδες 4



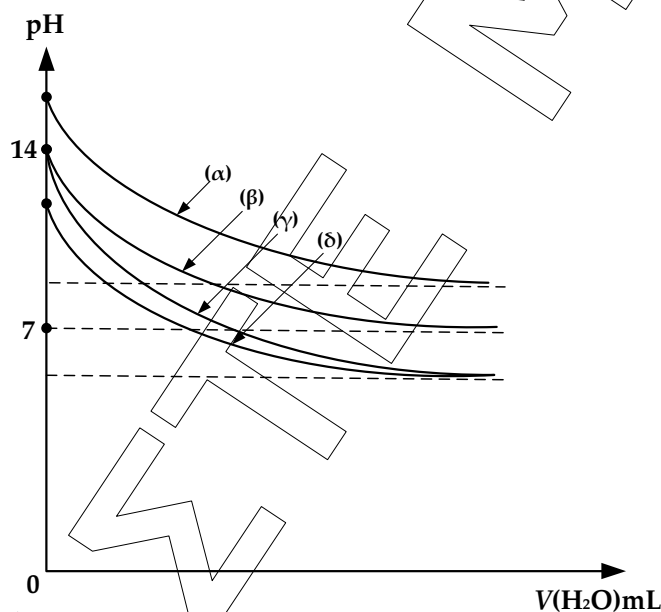
2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

B4. Δίνονται τα παρακάτω διαλύματα:

Υ1: υδατικό διάλυμα NaOH 1 M θερμοκρασίας 25 °C

Υ2: υδατικό διάλυμα NaOH 1 M θερμοκρασίας $\theta > 25$ °C.

Αραιώνουμε τα παραπάνω διαλύματα με προσθήκη νερού ίδιας θερμοκρασίας με το κάθε διάλυμα. Τα παρακάτω διαγράμματα (α), (β), (γ) και (δ) δείχνουν προσεγγιστικά πώς μεταβάλλεται το pH του διαλύματος σε συνάρτηση με τον όγκο του νερού που προσθέτουμε.



Ποιο από τα διαγράμματα αυτά αντιστοιχεί στην αραίωση του Υ1 και ποιο στην αραίωση του Υ2; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Δίνεται ότι στους 25 °C για το νερό είναι $K_W = 10^{-14}$.

Μονάδες 4



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

B5. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_3 . Αν από τα παρακάτω μεγέθη:

pOH $K_b(\text{NH}_3)$ $\alpha(\text{NH}_3)$ $[\text{NH}_4^+]$

θέλουμε να αυξηθεί μόνο το ένα, θα πρέπει:

- α.** Να αυξήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος ($V = \text{σταθερός}$).
- β.** Να προσθέσουμε αέρια NH_3 ($V, T = \text{σταθερά}$).
- γ.** Να προσθέσουμε στερεό KOH ($V, T = \text{σταθερά}$).
- δ.** Να προσθέσουμε υδατικό διάλυμα NaCl ($T = \text{σταθερή}$).

Θεωρήστε ότι σε κάθε περίπτωση ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.

(μονάδα 1)

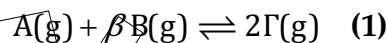
Να αιτιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας.

(μονάδες 4)

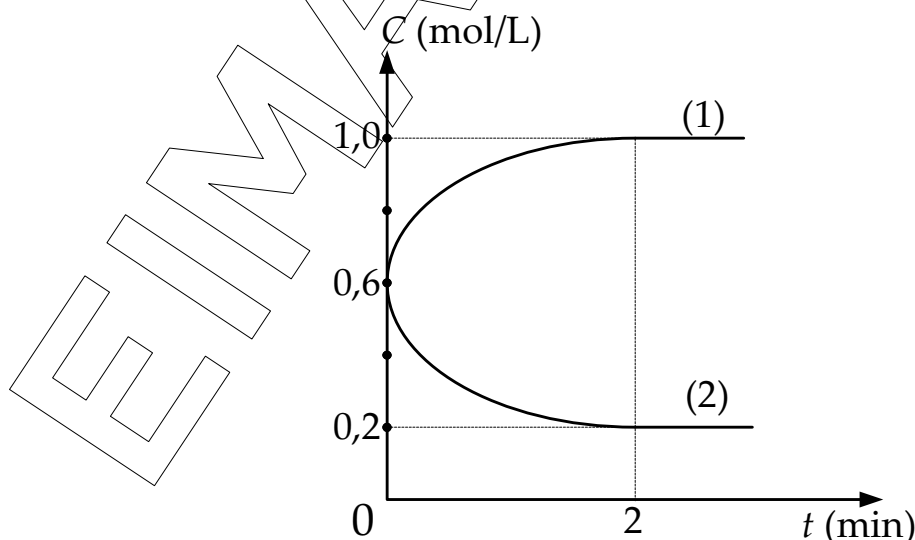
Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Γ

Σε κενό δοχείο όγκου $V \text{ L}$ και σε θερμοκρασία $\theta \text{ }^\circ\text{C}$ εισάγεται, τη χρονική στιγμή $t = 0$, ισομοριακό μείγμα των αερίων ουσιών B και Γ οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία:



Δίνεται η καμπύλη της αντίδρασης για δύο από τις ουσίες που συμμετέχουν στη χημική ισορροπία:





2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

Γ1. Να αντιστοιχήσετε τις καμπύλες (1) και (2) με τις ουσίες που συμμετέχουν στη χημική αντίδραση και να βρείτε τον συντελεστή β του B.

Μονάδες 6

Γ2. Να βρείτε, για τη χημική εξίσωση (1) της αντίδρασης που δίνεται στην εκφώνηση, την τιμή και τις μονάδες μέτρησης της σταθεράς K_c στους $\theta^\circ\text{C}$.

Μονάδες 4

Γ3. Να υπολογίσετε την τιμή της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας.

Μονάδες 4

Γ4. Σε κενό δοχείο όγκου V_1 L και στους $\theta_1^\circ\text{C}$ εισάγονται ποσότητες από τα αέρια A και B. Όταν αποκαταστάθηκε χημική ισορροπία (X.I.1) βρέθηκε να περιέχονται ισομοριακές ποσότητες από τα αέρια A, B και Γ. Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης μέχρι τη X.I.1.

Μονάδες 7

Γ5. Στην κατάσταση της προηγούμενης χημικής ισορροπίας (X.I.1) αυξάνουμε ταυτόχρονα τον όγκο του δοχείου σε V_2 και τη θερμοκρασία στους $\theta_2 > \theta_1^\circ\text{C}$ και παρατηρούμε ότι δε μεταβάλλεται η σύσταση του μείγματος της ισορροπίας. Να εξηγήσετε αν η προς τα δεξιά αντίδραση είναι ενδόθερμη ή εξώθερμη.

Μονάδες 4



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

ΘΕΜΑ Δ

Σε νερό διαβιβάζονται 448 mL αερίου N_2O_4 μετρημένα σε S.T.P. συνθήκες οπότε σε κατάλληλες συνθήκες πραγματοποιείται η αντίδραση:



και προκύπτει διάλυμα Υ με $V = 200$ mL.

Δ1. Να εξηγήσετε αν το N_2O_4 στην παραπάνω οξειδοαναγωγική αντίδραση (1) είναι οξειδωτικό ή αναγωγικό ή είναι ταυτόχρονα και οξειδωτικό και αναγωγικό.

Μονάδες 2

Δ2. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ και τη συγκέντρωση $[H_3O^+]$ που προκύπτει από τον αυτοϊοντισμό του νερού.

Μονάδες 5

Δ3. Να υπολογίσετε τον βαθμό ιοντισμού του HNO_2 στο διάλυμα Υ .

Μονάδες 5

Δ4. Πόσα mol KOH πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Υ , χωρίς μεταβολή του όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα (Υ_1) με $pH = 4$;

Μονάδες 7

Δ5. Στα υπόλοιπα 100 mL του διαλύματος Υ προσθέτουμε, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, 0,02 mol μεθυλαμίνης (CH_3NH_2). Να εξηγήσετε αν το διάλυμα Υ_2 που θα προκύψει είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.

Μονάδες 6

Δίνεται ότι:

- Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 °C όπου, για το νερό είναι $K_W = 10^{-14}$, για το HNO_2 είναι $K_a = 10^{-4}$ και για την CH_3NH_2 είναι $K_b = 10^{-4}$.
- Τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

ΧΗΜΕΙΑ

Γ' Γενικού Λυκείου
Θετικών Σπουδών

Πέμπτη 4 Ιανουαρίου 2018 | Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. δ

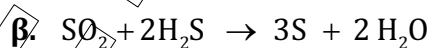
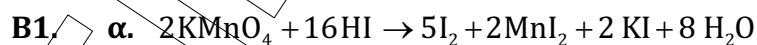
A2. α

A3. δ

A4. δ

A5. γ

ΘΕΜΑ Β





2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

- B2.**
- α.** Με την προσθήκη ποσότητας CO_2 αυξάνονται τα mol του CO_2 και επειδή ο όγκος παραμένει σταθερός αυξάνεται η συγκέντρωσή του ($C = n/V$). Με αύξηση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, αυξάνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου. Έτσι, **αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.**
- β.** Με την προσθήκη του αδρανούς αερίου He δε μεταβάλλονται τα mol των ουσιών που συμμετέχουν στην αντίδραση, αλλά αυξάνονται τα ολικά mol των αερίων στο δοχείο. Επειδή P, T παραμένουν σταθερά, από την καταστατική εξίσωση ($P \cdot V = n \cdot R \cdot T$) προκύπτει ότι αυξάνεται ο όγκος του δοχείου. Αυτό έχει ως συνέπεια να μειωθεί η συγκέντρωση ($C = n/V$) του αντιδρώντος CO_2 . Με τη μείωση της συγκέντρωσης του αντιδρώντος, μειώνεται ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου. Έτσι, **μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.**
- γ.** Αφού η ποσότητα του στερεού αντιδρώντος C είναι με τη μορφή μικρότερων κόκκων, αυξάνεται η επιφάνεια επαφής. Αυτό έχει ως συνέπεια να αυξηθεί ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου. Έτσι, **αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.**
- δ.** Με τη μείωση της θερμοκρασίας μειώνεται η μέση κινητική ενέργεια των αερίων αντιδρώντων. Αυτό έχει ως συνέπεια να μειωθεί ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων στη μονάδα του χρόνου. Έτσι, **μειώνεται η ταχύτητα της αντίδρασης.**

- B3.** **α.** Παρατηρούμε από το ενεργειακό διάγραμμα ότι

$$H_{\text{προϊόντων}(\Gamma+\Delta)} > H_{\text{αντιδρώντων}(\text{A+B})}$$

Οπότε $\Delta H = \beta \text{ kJ} > 0$ και η αντίδραση είναι ενδόθερμη.

β. $E_{\alpha} = E_{[AB]} - H_{\text{αντιδρώντων}(\text{A+B})} = \gamma \text{ kJ}$.

γ. $E'_{\alpha} = E_{[AB]} - H_{\text{προϊόντων}(\Gamma+\Delta)} = (\gamma - \beta) \text{ kJ}$.

δ. $E_{[AB]} = \alpha \text{ kJ}$.



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

- B4.** Σε κάθε περίπτωση, με την αραίωση, το pH του κάθε διαλύματος **τείνει** στο pH του νερού που είναι $pH_{H_2O} = pH_{ουδέτερο} = \frac{pK_w}{2}$.

	NaOH	→	Na ⁺	+	OH ⁻
Αρχικά	1 M		-		-
Τελικά	-		1 M		1 M

$$[OH^-]_0 = 1 M \Rightarrow pOH_0 = -\log[OH^-]_0 = -\log 1 = 0$$

Για την αραίωση του Υ1 ισχύει:

$$pH_0 = pK_w(25^\circ C) - pOH_0 = 14 - 0 = 14$$

$$pH_\infty \rightarrow \frac{pK_w(25^\circ C)}{2} = \frac{14}{2} = 7$$

Άρα το σωστό διάγραμμα για την αραίωση του Υ1 είναι το (β).

Για την αραίωση του Υ2 ισχύει:

Επειδή $\theta > 25^\circ C$ και ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι ενδόθερμος ($\Delta H > 0$) ισχύει ότι: $K_w(\theta^\circ C) > K_w(25^\circ C) = 10^{-14} \Rightarrow pK_w(\theta^\circ C) < pK_w(25^\circ C) = 14$

$$pH_0 = pK_w(\theta^\circ C) - pOH_0 < 14 - 0 = 14$$

$$pH_\infty \rightarrow \frac{pK_w(\theta^\circ C)}{2} < \frac{14}{2} = 7$$

Άρα το σωστό διάγραμμα για την αραίωση του Υ2 είναι το (δ).



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

B5. Στο υδατικό διάλυμα NH_3 έχουμε:

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
Αρχικά	C M
I. I.	(C-φ) M φ M φ M

Ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού της NH_3 έχουμε:

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{\varphi^2}{C - \varphi} \approx \frac{\varphi^2}{C} \Leftrightarrow \varphi = \sqrt{K_b(\text{NH}_3) \cdot C} \quad (1)$$

Από το νόμο αραιώσης Ostwald έχουμε:

$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 \cdot C \Leftrightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_b(\text{NH}_3)}{C}} \quad (2)$$

- α. Αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος ($V =$ σταθερός), επειδή ο ιοντισμός είναι ενδόθερμος, αυξάνεται η σταθερά K_b και ο βαθμός ιοντισμού (α). Επιπλέον από τη σχέση (1) προκύπτει αύξηση της συγκέντρωσης $[\text{OH}^-]$ και $[\text{NH}_4^+]$. Τέλος επειδή $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ έχουμε μείωση του pOH του διαλύματος.
- β. Αν προσθέσουμε αέριο NH_3 ($V, T =$ σταθερά), αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της NH_3 και από τη σχέση (2) έχουμε μείωση του βαθμού ιοντισμού (α). Η σταθερά K_b παραμένει σταθερή αφού $T =$ σταθερή. Από τη σχέση (1) προκύπτει αύξηση των συγκεντρώσεων $[\text{OH}^-]$ και $[\text{NH}_4^+]$. Τέλος επειδή $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ έχουμε μείωση του pOH του διαλύματος. Δηλαδή, αυξάνεται μόνο η $[\text{NH}_4^+]$.
- γ. Αν προσθέσουμε στερεό KOH ($V, T =$ σταθερά), έχουμε Ε.Κ.Ι. στα ιόντα OH^- :



Έτσι αυξάνεται η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$ και μειώνεται το pOH του διαλύματος. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία του ιοντισμού της NH_3 μετατοπίζεται προς τα αριστερά και έτσι μειώνεται ο βαθμός της ιοντισμού (α) και μειώνεται η συγκέντρωση $[\text{NH}_4^+]$. Τέλος, η σταθερά K_b παραμένει σταθερή αφού $T =$ σταθερή.



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

- δ. Αν προσθέσουμε υδατικό διάλυμα NaCl ($T =$ σταθερή), κανένα από τα ιόντα Na^+ και Cl^- του NaCl δεν αντιδρά με το νερό. Όμως γίνεται αραίωση του διαλύματος της NH_3 καθώς αυξάνεται ο όγκος του. Συνεπώς, μειώνεται η αρχική συγκέντρωση της NH_3 και από τη σχέση (2) έχουμε αύξηση του βαθμού ιοντισμού (α). Η σταθερά K_b παραμένει σταθερή αφού $T =$ σταθερή. Από τη σχέση (1) προκύπτει μείωση των συγκεντρώσεων $[\text{OH}^-]$ και $[\text{NH}_4^+]$ και αύξηση του pOH του διαλύματος.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι σωστή επιλογή είναι η (β).

ΘΕΜΑ Γ

- Γ1. Αφού αρχικά ($t = 0$) στο κενό δοχείο εισάγεται ισομοριακό μείγμα των αερίων B και Γ, η αντίδραση κινείται προς τα αριστερά μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ($t = 2 \text{ min}$). Οπότε, σύμφωνα με την καμπύλη αντίδρασης που έχει δοθεί, έχουμε τον παρακάτω πίνακα τιμών:

	A(g)	+	β B(g)	\rightleftharpoons	2 Γ(g)
Αρχικά ($t = 0$)	-		0,6 M		0,6 M
A. / Π.	χ M		+ $\beta\chi$ M		- 2 χ M
X. I. ($t = 2 \text{ min}$)	χ M		(0,6 + $\beta\chi$) M		(0,6 - 2 χ) M

Έτσι, πρέπει το διάγραμμα (1) να αντιστοιχεί στο B και το διάγραμμα (2) να αντιστοιχεί στο Γ.

Επιπλέον, πρέπει στη X.I. ($t = 2 \text{ min}$):

$$[\text{B}] = 1 \text{ M} \Rightarrow 0,6 + \beta\chi = 1 \quad (3)$$

$$[\text{Γ}] = 0,2 \text{ M} \Rightarrow 0,6 - 2\chi = 0,2 \Leftrightarrow [\text{A}] = \chi = 0,2 \text{ M}$$

Οπότε από την παραπάνω σχέση (3) προκύπτει: $\beta = 2$.



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

Γ2. Για τη χημική εξίσωση (1) της αντίδρασης η σταθερά K_c στους $\theta^\circ\text{C}$ είναι:

$$K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A] \cdot [B]^2} = \frac{0,2^2}{0,2 \cdot 1^2} \quad \text{ή} \quad K_c = 0,2 \frac{\text{L}}{\text{mol}}$$

Γ3. Για την τιμή της μέσης ταχύτητας της αντίδρασης από την έναρξή της μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας έχουμε:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{2\Delta t} = \frac{\Delta[\Gamma]}{2\Delta t} \quad (4)$$

Οπότε από την παραπάνω σχέση (4) προκύπτει:

$$v = \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\chi}{2} = \frac{0,2}{2} \quad \text{ή} \quad v = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{min}}$$

Γ4. Σε κενό δοχείο όγκου V_1 L και στους $\theta^\circ\text{C}$ εισάγονται ποσότητες από τα αέρια A και B, οπότε, έχουμε τον παρακάτω πίνακα τιμών:

	A(g)	+ 2 B(g)	\rightleftharpoons	2 Γ(g)
Αρχικά	ω M	φ M		-
A. / Π.	$-\psi$ M	-2ψ M		2ψ M
X. I. 1	$(\omega - \psi)$ M	$(\varphi - 2\psi)$ M		2ψ M

Με δεδομένο ότι όταν αποκαταστάθηκε η X.I.1 βρέθηκε να περιέχονται ισομοριακές ποσότητες από τα αέρια A, B και Γ έχουμε:

$$n_A = n_\Gamma \Rightarrow \frac{n_A}{V_1} = \frac{n_\Gamma}{V_1} \Rightarrow [A] = [\Gamma] \Rightarrow \omega - \psi = 2\psi \quad \text{ή} \quad \omega = 3\psi \quad (5)$$

$$n_B = n_\Gamma \Rightarrow \frac{n_B}{V_1} = \frac{n_\Gamma}{V_1} \Rightarrow [B] = [\Gamma] \Rightarrow \varphi - 2\psi = 2\psi \quad \text{ή} \quad \varphi = 4\psi \quad (6)$$

Από τις σχέσεις (5) και (6) προκύπτει ότι το B θεωρητικά (αν η αντίδραση ήταν ποσοτική-μονόδρομη) θα αντιδρούσε πλήρως και έτσι η απόδοση της αντίδρασης μέχρι τη X.I.1 είναι:



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

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

Γ5. Με την αύξηση του όγκου στην Χ.Ι.1 η ισορροπία θα μετατοπιζόταν, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, προς τα αριστερά όπου αυξάνονται τα mol των αερίων. Όμως, παρατηρούμε ότι δε μεταβάλλεται η σύσταση του μείγματος της ισορροπίας, δηλαδή η ισορροπία δεν μετατοπίστηκε. Έτσι, πρέπει η αύξηση της θερμοκρασίας στους $\theta_2 > \theta_1$ °C να μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά με τέτοιο τρόπο, ώστε οι δυο μεταβολές να αλληλοαναιρούνται και να μην έχουμε μετατόπιση της ισορροπίας.

Τελικά, επειδή η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις, η προς τα δεξιά αντίδραση είναι ενδόθερμη.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Το άζωτο (N) στο N_2O_4 και ανάγεται από Α.Ο. = +4 σε Α.Ο. = +3 καταλήγοντας στο HNO_2 και οξειδώνεται από Α.Ο. = +4 σε Α.Ο. = +5 καταλήγοντας στο HNO_3 , οπότε το N_2O_4 είναι αντίστοιχα και οξειδωτικό και αναγωγικό.

Δ2. Βρίσκουμε τα mol N_2O_4 όπου $n = \frac{0,448}{22,4} = 0,02 \text{ mol}$

	$N_2O_4(g)$	+	H_2O	→	$HNO_3(aq)$	+	$HNO_2(aq)$
Αρχικά	0,02 mol				-		-
Τελικά	-				0,02 mol		0,02 mol

Στο διάλυμα Υ έχουμε:

$$C(HNO_3) = C(HNO_2) = \frac{0,02}{0,2} = 10^{-1} M$$

2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

	$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Αρχικά	10^{-1} M	-	-
Τελικά	-	10^{-1} M	10^{-1} M

	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Αρχικά	10^{-1} M	-	-
I. I.	$(10^{-1} - \varphi) \text{ M}$	$\varphi \text{ M}$	$(10^{-1} + \varphi) \text{ M}$

Έχουμε επίδραση κοινού ιόντος με κοινό ιόν το H_3O^+ , οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} + \varphi \approx 10^{-1} \text{ M}$, δηλαδή το pH του διαλύματος Υ καθορίζεται από το ισχυρό οξύ HNO_3 .

Άρα **pH = 1**

Επιπλέον ισχύει: $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{OH}^-]_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}}$ ή $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-13} \text{ M}$

Δ3. Επιπλέον, από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του HNO_2 στο διάλυμα Υ:

$$K_a(\text{HNO}_2) = \frac{\varphi(10^{-1} + \varphi)}{10^{-1} - \varphi} \approx \frac{\varphi \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} \Rightarrow \varphi = 10^{-4} \text{ M}$$

Τελικά για τον βαθμό ιοντισμού του HNO_2 στο διάλυμα Υ έχουμε:

$$\alpha = \frac{\varphi}{10^{-1}} = \frac{10^{-4}}{10^{-1}} \quad \text{ή} \quad \alpha = 10^{-3}$$



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

Δ4. Στα 100 mL του διαλύματος Υ έχουμε 0,01 mol HNO_3 και 0,01 mol HNO_2 .

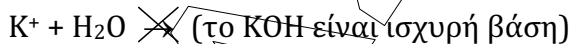
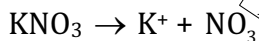
Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να εξουδετερωθεί πλήρως το ισχυρό οξύ HNO_3 και στη συνέχεια να εξουδετερωθεί μερικώς το ασθενές οξύ HNO_2 .

Έστω ότι προσθέτουμε ω mol KOH με $0,01 \text{ mol} < \omega < 0,02 \text{ mol}$:

	HNO_3	+	KOH	\rightarrow	KNO_3	+	H_2O
Αρχικά (mol)	0,01		ω				
Α. / Π. (mol)	- 0,01		- 0,01		0,01		
Τελικά (mol)	-		$\omega - 0,01$		0,01		

	HNO_2	+	KOH	\rightarrow	KNO_2	+	H_2O
Αρχικά (mol)	0,01		$\omega - 0,01$		-		
Α. / Π. (mol)	- ($\omega - 0,01$)		- ($\omega - 0,01$)		($\omega - 0,01$)		
Τελικά (mol)	$0,02 - \omega$		-		($\omega - 0,01$)		

Το KNO_3 δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος καθώς:



Δηλαδή, προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα με : $\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$:

$$\text{HNO}_2, C_{\text{οξέος}} = \frac{0,02 - \omega}{0,1} \text{ M}$$

P.Δ.

$$\text{NO}_2^-, C_{\text{βάσης}} = \frac{\omega - 0,01}{0,1} \text{ M} \quad (\text{KNO}_2 \rightarrow \text{K}^+ + \text{NO}_2^-)$$

Εφαρμόζουμε την εξίσωση Henderson- Hasselbalch για το ρυθμιστικό διάλυμα:



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HNO}_2) + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad \text{ή} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

$$\text{άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a(\text{HNO}_2) \frac{0,02 - \omega}{\omega - 0,01} = K_a(\text{HNO}_2) \frac{0,02 - \omega}{\omega - 0,01} \quad (1)$$

Με δεδομένο ότι το ρυθμιστικό διάλυμα έχει $\text{pH} = 4$ δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$ και ότι $K_a(\text{HNO}_2) = 10^{-4}$ ή σχέση (1) γίνεται:

$$10^{-4} = 10^{-4} \frac{0,02 - \omega}{\omega - 0,01} \quad \text{ή} \quad \omega = 0,015 \text{ mol}$$

- Δ5.** Στα υπόλοιπα 100 mL του διαλύματος Υ έχουμε 0,01 mol HNO_3 και 0,01 mol HNO_2 . Προσθέτουμε $n = 0,02 \text{ mol}$ CH_3NH_2 οπότε γίνονται οι παρακάτω εξουδετερώσεις:

	HNO_3	+	CH_3NH_2	→	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$
Αρχικά (mol)	0,01		0,02		-
Α. / Π. (mol)	-0,01		-0,01		0,01
Τελικά (mol)	-		0,01		0,01

	HNO_2	+	CH_3NH_2	→	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_2$
Αρχικά (mol)	0,01		0,01		-
Α. / Π. (mol)	-0,01		-0,01		0,01
Τελικά (mol)	-		-		0,01

Το τελικό διάλυμα περιέχει ως διαλυμένες ουσίες τα άλατα $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3$ και

$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_2$ με συγκεντρώσεις $C = \frac{0,01}{0,1} = 10^{-1} \text{ M}$.



2018 | Φάση 1 | Διαγωνίσματα Προετοιμασίας

	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{NO}_3^-$
Αρχικά	10^{-1} M - -
Τελικά	- 10^{-1} M 10^{-1} M

	$\text{CH}_3\text{NH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{NO}_2^-$
Αρχικά	10^{-1} M - -
Τελικά	- 10^{-1} M 10^{-1} M

$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$ (το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ)

	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+$
Αρχικά	$2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ - -

	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$
Αρχικά	10^{-1} M - -

Βρίσκουμε τις σταθερές ιοντισμού (υδρόλυσης) των ιόντων:

$$K_b(\text{NO}_2^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HNO}_2)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \quad \text{και} \quad K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{CH}_3\text{NH}_2)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

Με δεδομένο ότι $K_b(\text{NO}_2^-) \neq K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$ και

$$C(\text{NO}_2^-) = 10^{-1} \text{ M} < C(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$

προκύπτει ότι **το τελικό διάλυμα Υ2 είναι όξινο.**