



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

Ημερομηνία: Σάββατο 22 Απριλίου 2023
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A1. γ.
A2. δ.
A3. δ.
A4. α.
A5. γ.

ΘΕΜΑ Β

B1.

- α. Το ${}^7\text{N}$ έχει τα περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια.
- β. Τα ιόντα ${}^7\text{N}^{3-}$ και ${}_{11}\text{Na}^+$ είναι ισοηλεκτρονιακά (έχουν 10 ηλεκτρόνια). Το ${}_{11}\text{Na}^+$ επειδή έχει περισσότερα πρωτόνια στον πυρήνα του, έλκει ισχυρότερα τα ηλεκτρόνια του κι έτσι αποκτά μικρότερο μέγεθος από το ${}^7\text{N}^{3-}$.
- γ. Το νάτριο έχει την μικρότερη τιμή ενέργειας πρώτου ιοντισμού, μετά είναι ο άνθρακας και την μεγαλύτερη τιμή ενέργειας πρώτου ιοντισμού έχει το οξυγόνο. Δηλαδή $\text{Na} < \text{C} < \text{O}$.
- δ. Να κατατάξετε ως προς την ισχύ τους τα επόμενα οξέα : CH_4 , NH_3 , H_2O και H_2Se .
Με βάση την ηλεκτρονιακή τους δομή τα άτομα C, N, O βρίσκονται στην δεύτερη περίοδο και στις ομάδες 14^η, 15^η, 16^η, αντίστοιχα. Το άτομο του Se ανήκει στην 4^η περίοδο και στην 16^η ομάδα. Αφού τα άτομα C, N, O βρίσκονται στην ίδια περίοδο η

ισχύς των οξέων καθορίζεται από την ηλεκτραρνητικότητα αυτών των ατόμων. Το ηλεκτραρνητικότερο άτομο που είναι το O σχηματίζει το ισχυρότερο οξύ με το άτομο του H και ο C σχηματίζει το ασθενέστερο οξύ.

Άρα ισχύει $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O}$.

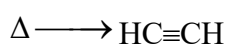
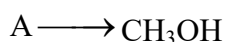
Στη συνέχεια συγκρίνω την ισχύ των οξέων H_2O και H_2Se . Τα άτομα O και Se, ανήκουν στην ίδια ομάδα 16^η και σε διαφορετική περίοδο. Άρα η ισχύς των οξέων H_2O και H_2Se , καθορίζεται από την ατομική ακτίνα αυτών των ατόμων. Το Se έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το O, άρα σχηματίζει ασθενέστερους δεσμούς με τα άτομα H κι έτσι οι βάσεις αποσπών πιο εύκολα το H^+ . Άρα το H_2Se είναι ισχυρότερο οξύ από το H_2O .

Συνολικά ισχύει: $\text{CH}_4 < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{Se}$.

- ε. Η διάλυση μιας ουσίας σ' ένα διαλύτη ερμηνεύεται με το σκεπτικό, ότι η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη υπερβαίνει την αντίστοιχη αυτών των μορίων διαλύτη - διαλύτη και διαλυμένης ουσίας- διαλυμένης ουσίας. Έτσι καταλήγουμε ότι τα όμοια διαλύουν όμοια. Ο διαλύτης που είναι το H_2O , είναι δίπολο μόριο και σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του. Το CH_4 είναι μη δίπολο μόριο και δεν διαλύεται στο νερό (ελάχιστη διαλυτότητα). Αντίθετα η NH_3 είναι δίπολο μόριο και σχηματίζει και δεσμούς υδρογόνου, άρα διαλύεται εύκολα στο H_2O (μεγάλη διαλυτότητα). Δηλαδή η NH_3 εμφανίζει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο H_2O , σε σχέση με το CH_4 .

B2.

Δίνονται οι παρακάτω πληροφορίες που αφορούν τις οργανικές ενώσεις Α, Β, Γ και Δ.

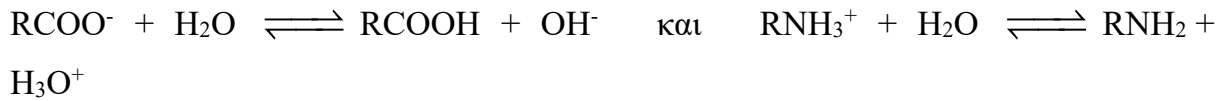


B3.

- α. Η αντίστροφη αντίδραση $\Gamma \longrightarrow A+B$, έχει μικρότερη E_a από την αρχική αντίδραση, καθώς αντιστοιχεί στην μεταβολή (1) του διαγράμματος, που είναι μικρότερη από την μεταβολή (3) του διαγράμματος, που αντιστοιχεί στην E_a της αντίδρασης $A+B \longrightarrow \Gamma$.
- β. Η παρουσία του καταλύτη μειώνει την ενέργεια ενεργοποίησης E_a κι έτσι θα μειωθούν το (1) και το (3). Δεν θα μεταβληθεί το (2), γιατί αντιστοιχεί στην ΔH της αντίδρασης που δεν επηρεάζεται από την παρουσία καταλύτη.
- γ. $A+B \longrightarrow \Gamma$ (αργή αντίδραση) και ακολουθεί ένα μηχανισμό δύο βημάτων (σταδίων) με την προσθήκη του καταλύτη K :
- $A+K \longrightarrow AK$ (γρήγορη αντίδραση) και
 $AK+B \longrightarrow \Gamma+K$ (γρήγορη αντίδραση)
 $A+B \longrightarrow \Gamma$ (συνολική αντίδραση)
 όπου, K είναι ο καταλύτης. Παρατηρούμε δηλαδή ότι ο καταλύτης καταναλώνεται στο πρώτο στάδιο για να σχηματίσει ένα ενδιάμεσο κι αναγεννάται στο δεύτερο. Συνεπώς, μόνο μια μικρή ποσότητα καταλύτη είναι απαραίτητη για τη δράση αυτή.

B4.

- α. $RCOOH + RNH_2 \longrightarrow RCOO^- + RNH_3^+$.
- β. Από τις καμπύλες ογκομέτρησης που δίνονται μπορούμε να βρούμε την K_a του $RCOOH$ και την K_b της RNH_2 ως εξής:
 Παρατηρούμε ότι σε κάθε καμπύλη δίνεται το pH που αντιστοιχεί, όταν έχει προστεθεί ο μισός όγκος από τον απαιτούμενο όγκο του πρότυπου διαλύματος για να φτάσουμε στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης. Έτσι, σε αυτό το σημείο κάθε ογκομέτρησης υπάρχει ρυθμιστικό διάλυμα και ισχύει ότι $c_{οξέος}=c_{βάσης} \Rightarrow pH=pK_a$, σύμφωνα με την εξίσωση Henderson και Hasselbalch. Άρα για το $RCOOH$ από την πρώτη ογκομέτρηση προκύπτει $pH=pK_a=5 \Rightarrow K_a=10^{-5}$.
 Για το RNH_3^+ από την δεύτερη ογκομέτρηση προκύπτει $pH=pK_a=10 \Rightarrow K_a=10^{-10} \Rightarrow K_b=10^{-4}$ (για την βάση RNH_2).
- $RCOOH + RNH_2 \longrightarrow RCOO^- + RNH_3^+$
- | | | | |
|---------|---------|---------|---------|
| 0,02mol | 0,02mol | | |
| 0,02mol | 0,02mol | | |
| 0 | 0 | 0,02mol | 0,02mol |



Επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις των ιόντων είναι ίσες, θα συγκρίνουμε τις $K_a(\text{RNH}_3^+)$ και $K_b(\text{RCOO}^-)$ των ιόντων.

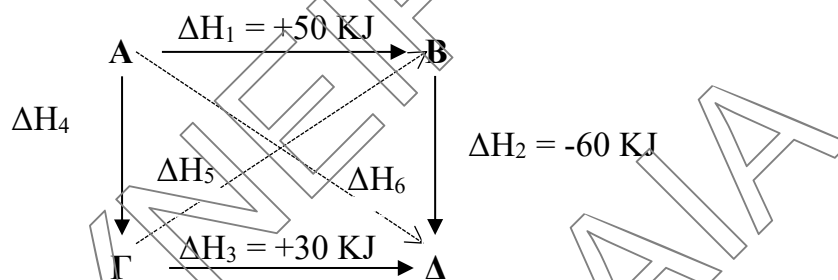
$$K_a(\text{RNH}_3^+) = 10^{-10} \quad \text{και} \quad K_b(\text{RCOO}^-) = K_w / K_a = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9}$$

Αφού $K_b(\text{RCOO}^-) > K_a(\text{RNH}_3^+) \Rightarrow [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow$ βασικό διάλυμα

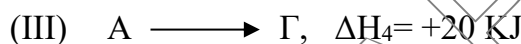
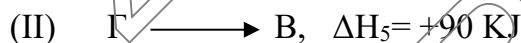
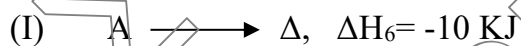
Άρα $\text{pH} > 7$ στους 25°C . **Σωστό το (iii).**

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.



Ποια ή ποιες από τις παρακάτω επιλογές είναι σωστή ή σωστές;



Από τον θερμοχημικό κύκλο ΑΒΔΓΑ προκύπτει:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 = 0 \Rightarrow \Delta H_4 = 50 - 60 - 30 = -40 \text{ KJ.}$$

Από τον θερμοχημικό κύκλο ΑΒΔΑ προκύπτει:

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_6 = 0 \Rightarrow \Delta H_6 = 50 - 60 = -10 \text{ KJ.}$$

Από τον θερμοχημικό κύκλο ΑΒΓΑ προκύπτει:

$$\Delta H_1 - \Delta H_5 - \Delta H_4 = 0 \Rightarrow \Delta H_5 = 50 + 40 = 90 \text{ KJ.}$$

Άρα σωστά είναι τα (I) και (II).

Γ2.

mol	$2A(g) + B(g) \rightarrow 2\Gamma(g)$		
Αρχικά	y	4	
Μεταβολή	-2x	x	2x
Τελικά	y-2x	4-x	2x

Στο τέλος της αντίδρασης έχουμε για το Γ:

$$c_{\Gamma} = \frac{2x}{V} \Rightarrow 0,2 = \frac{2x}{10} \Rightarrow 2x = 2 \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το Β βρίσκονταν σε περίσσεια και προφανώς το Α σε έλλειμμα. Άρα θα ισχύει:

$$y - 2x = 0 \Rightarrow y = 2x \Rightarrow y = 2 \cdot 1 \Rightarrow y = 2 \text{ mol}$$

β. Όταν η ενέργεια ενεργοποίησης είναι μεγάλη τότε στην ίδια θερμοκρασία λιγότερα μόρια μπορούν να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας ενεργοποίησης. Έτσι, ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων γίνεται μικρότερος και συνεπώς η ταχύτητα μειώνεται.

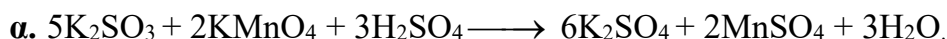
Έτσι συμπεραίνουμε ότι από τα δύο στάδια στα οποία πραγματοποιείται η αντίδραση το βραδύτερο στάδιο είναι το πρώτο κατά σειρά: $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$ αφού έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενεργοποίησης σε σχέση με το δεύτερο.

Ο νόμος της ταχύτητας καθορίζεται από το βραδύτερο αυτό στάδιο οπότε θα είναι:

$$v = k[A][B]$$

Η τιμή και οι μονάδες της k υπολογίζονται από σχέση (1):

$$k = \frac{v}{[A] \cdot [B]} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{(0,2) \cdot (0,4)} \cdot \frac{\frac{M}{s}}{M \cdot M} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{8 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{1}{M \cdot s} = 0,2 \cdot \frac{L}{\text{mol} \cdot s}$$

Γ3.


β. Βρίσκουμε την αναλογία moles K_2SO_3 και KMnO_4 , με την οποία αντιδρούν πλήρως οι δύο ουσίες κατα την ογκομέτρηση.

$$n(\text{K}_2\text{SO}_3) = cV = 0,25 \cdot 0,03 = 0,0075 \text{ mol}.$$

$$n(\text{KMnO}_4) = cV = 0,3 \cdot 0,05 = 0,015 \text{ mol}.$$

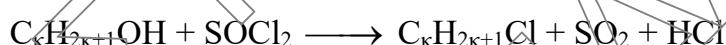
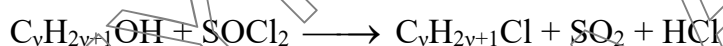
$$n(\text{K}_2\text{SO}_3) : n(\text{KMnO}_4) = 1 : 2 \Rightarrow \text{αντιστοιχεί η δεύτερη χημική εξίσωση}.$$

Άρα η αντίδραση έγινε σε βασικό περιβάλλον.

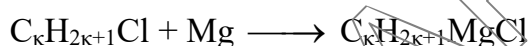
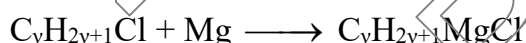
Γ4. Αφού το μίγμα είναι ισομοριακό κάθε αλκοόλη είναι 0,1 mol. Από την μάζα του μίγματος που είναι 14,8 g προκύπτει:

$$14,8 = m_1 + m_2 \Rightarrow 14,8 = 0,1M_{r1} + 0,1M_{r2} \Rightarrow \dots \Rightarrow \mathbf{v+k=8}.$$

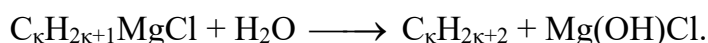
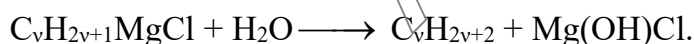
Στο 1^ο μέρος οι αντιδράσεις που γίνονται είναι:



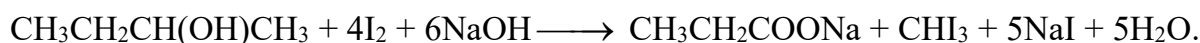
Στη συνέχεια με προσθήκη Mg:



Με υδρόλυση προκύπτει το ίδιο αλκάνιο (Γ) $\Rightarrow \mathbf{v=k=4}$.



Επειδή το δεύτερο μέρος δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση συμπεραίνουμε ότι η μια αλκοόλη είναι η 2-βουτανόλη. Επομένως η άλλη αλκοόλη θα είναι η 1-βουτανόλη για να προκύπτει στο 1^ο μέρος τελικά η ίδια ένωση Γ.

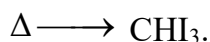
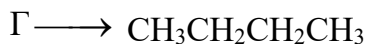


$$0,05 \text{ mol}$$

$$0,05 \text{ mol}$$

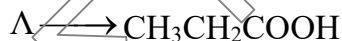
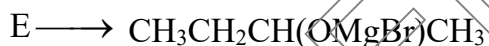
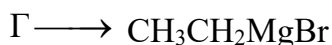
$$m(\text{CHI}_3) = n \cdot M_r = 0,05 \cdot 394 \text{ g} = \mathbf{19,7 \text{ g CHI}_3}.$$

Οι συντακτικοί τύποι των αλκοολών Α και Β είναι:



ΘΕΜΑ Δ

Δ1.



Δ2.

α.

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

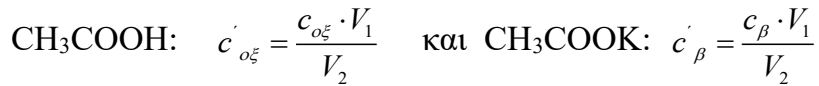
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \quad \text{Είναι } c_{\alpha\xi} = c_\beta = 0,2\text{M} \text{ οπότε } \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} = \log 1 = 0$$

$$\text{pK}_a = \text{pH} = 5 \Leftrightarrow K_a = 10^{-5}$$

β.

Έστω ότι προσθέτουμε VL H₂O.

Το διάλυμα που προκύπτει θα έχει όγκο $V_1 + V_{(\text{H}_2\text{O})} = V_2$ και οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού στο αραιωμένο διάλυμα, είναι:



Το CH_3COOK δίσταται ως εξής:

mol/L	CH_3COOK	\rightarrow	CH_3COO^-	+	K^+
Αρχικά	c'_{β}		-		-
τελικά	0		c'_{β}		c'_{β}

Το CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

mol/L	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$
Αρχικά	$c'_{\text{oξ}}$		c'_{β} -
Μεταβολή	$-\psi$		ψ ψ
ισορροπία	$c'_{\text{oξ}} - \psi$		$c'_{\beta} + \psi$ ψ

Το pH του ρυθμιστικού δε μεταβλήθηκε και είναι ίσο με 5.

Ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο αρχικό διάλυμα είναι: $\alpha_1 = \frac{x}{c_{\text{oξ}}}$ όπου

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 10^{-5} \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{\text{oξ}} = 0,2 \text{ M}. \quad \text{Άρα} \quad \alpha_1 = 5 \cdot 10^{-5}$$

Ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο αραιωμένο διάλυμα είναι: $\alpha_2 = \frac{\psi}{c'_{\text{oξ}}}$

(1) όπου $\psi = [\text{H}_3\text{O}^+]_2 = 10^{-5} \text{ M}$.

Δίνεται ότι $\alpha_2 = 3 \alpha_1$ οπότε $\alpha_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$

Από την (1) προκύπτει: $\psi = c'_{\text{oξ}} \cdot \alpha_2 \Leftrightarrow 10^{-5} = c'_{\text{oξ}} \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \Leftrightarrow c'_{\text{oξ}} = 1/15$

Λόγω της αραιώσης, θα ισχύει για τη συγκέντρωση του CH_3COOH :

$$c'_{\text{oξ}} = \frac{c_{\text{oξ}} \cdot V_1}{V_2} \Leftrightarrow V_2 = \frac{c_{\text{oξ}} \cdot V_1}{c'_{\text{oξ}}} = \frac{0,2 \cdot 0,05}{\frac{1}{15}} \Leftrightarrow V_2 = 0,15 \text{ L} \quad \text{ή} \quad 150 \text{ mL}$$

$$V_1 + V(\text{H}_2\text{O}) = V_2 \Leftrightarrow V(\text{H}_2\text{O}) = V_2 - V_1 = 150 - 50 \Leftrightarrow V(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ mL}.$$

γ.

Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH και CH_3COOK με αριθμό mol : $\eta = c \cdot V = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 1 \text{ L} = 0,2 \text{ mol}$ από κάθε συστατικό του

Έστω προσθέτουμε ω mol KOH , οπότε πραγματοποιείται χημική αντίδραση με τις παρακάτω αρχικές ποσότητες:

mol	CH_3COOH	+	KOH	\rightarrow	CH_3COOK	+	H_2O
Αρχικά	0,2		ω		0,2		

Το pH του ρυθμιστικού είναι ίσο με 5 και με την προσθήκη βάσης KOH θα αυξηθεί κατά μια μονάδα, οπότε το τελικό διάλυμα θα έχει $\text{pH}=6$.

1^η περίπτωση

Αν $\omega=0,2 \text{ mol}$ το διάλυμα CH_3COOK που προκύπτει θα είναι βασικό αφού το CH_3COO^- παράγει OH^- . $\text{pH}>7$ απορρίπτεται.

2^η περίπτωση

Αν $\omega > 0,2 \text{ mol}$ το διάλυμα που προκύπτει θα περιέχει εκτός από CH_3COOK και ισχυρή βάση KOH . $\text{pH}>7$ απορρίπτεται.

Άρα ισχύει $\omega < 0,2 \text{ mol}$

mol	CH_3COOH	+	KOH	\rightarrow	CH_3COOK	+	H_2O
Αρχικά	0,2		ω		0,2		
Μεταβολή	$-\omega$		$-\omega$		ω		
τελικά	$0,2-\omega$		0		$0,2+\omega$		

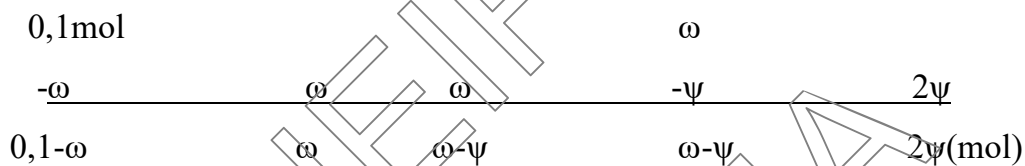
Προκύπτει ρυθμιστικό CH_3COOH και CH_3COOK και θα έχει $\text{pH}=6$.

Ο όγκος του τελικού διαλύματος είναι ίσος με 1 L.

Για το CH_3COOH : $c_{\alpha\xi} = 0,2 - \omega \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Για το CH_3COOK : $c_{\beta} = 0,2 + \omega \frac{\text{mol}}{\text{L}}$

β. Με την προσθήκη He, με σταθερό τον όγκο και την θερμοκρασία, δεν μεταβάλλεται κανείς από τους παράγοντες που επηρεάζουν την θέση χημικής ισορροπίας. Δηλαδή οι συγκεντρώσεις των ουσιών που συμμετέχουν στην ισορροπία, η θερμοκρασία κι η πίεση του **συστήματος** (που ισούται μόνο με την πίεση του CO₂), μένουν σταθερά. Έτσι, δεν μεταβάλλεται ούτε το πρακτικό, ούτε το θεωρητικό ποσό του CaCO₃ κι ο βαθμός διάσπασης του CaCO₃ μένει σταθερός ($\alpha = \frac{\text{πρακτικο}}{\text{θεωρητικο}}$).

γ.



$$K_c = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{CO}_2] = 0,01 \text{ M} \Rightarrow \omega - \psi / 1 = 0,01 \Rightarrow \omega - \psi = 0,01$$

$$K_c' = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow \frac{\left(\frac{2\psi}{1}\right)^2}{\frac{\omega - \psi}{1}} = 1 \Rightarrow (2\psi)^2 = 0,01 \Rightarrow \psi = 0,05$$

Τελικά είναι $\psi = 0,05$ και $\omega = 0,06$.

$$\alpha' = \frac{\omega}{0,1} = \frac{0,06}{0,1} = 0,6.$$

Ο νέος βαθμός διάσπασης του CaCO₃ παρατηρούμε ότι αυξήθηκε σημαντικά σε σχέση με τον αρχικό βαθμό διάσπασης γιατί: Η ποσότητα του άνθρακα γραφίτη που προστέθηκε στο δοχείο, αντέδρασε με το CO₂ που είχε παραχθεί από την διάσπαση του CaCO₃ κι έτσι η θέση ισορροπίας μετατοπίστηκε δεξιά κι αυξήθηκε ο βαθμός διάσπασης(αυξήθηκε το πρακτικό ποσό, ενώ το θεωρητικό ποσό του CaCO₃, παρέμεινε σταθερό).

δ. Επειδή η θερμοκρασία παραμένει σταθερή κι οι δύο σταθερές ισορροπίας θα παραμείνουν σταθερές.

$$K_c = 0,01 \text{ mol/L} \Rightarrow [\text{CO}_2] = K_c = \text{σταθερή.}$$

$$K_c' = 1 \text{ mol/L} \Rightarrow K_c' = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow K_c' = \frac{([\text{CO}]^2)}{K_c} \Rightarrow [\text{CO}] = \sqrt{K_c' \cdot K_c} = \text{σταθερή.}$$

Τελικά οι συγκεντρώσεις των αερίων CO και CO₂ θα παραμείνουν σταθερές, όπως αποδείξαμε παραπάνω. Έτσι, προκύπτει: $P = c_{\text{ολική}}RT = \text{σταθερή}$. Δηλαδή η πίεση στο δοχείο τελικά θα παραμείνει σταθερή κι η πρόταση είναι σωστή.

ΣΥΝΕΙΡΜΑΤΩΝ
ΑΡΙΘΜΑ