

ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ
ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α**A1.** γ**A2.** δ**A3.** β**A4.** δ**A5.** 1.Σ

2.Λ

3.Σ

4.Λ ($\text{pH} < \text{pK}_{\text{aHΔ}} - 1$, εφόσον $\text{pK}_{\text{a}} - 1 < \text{pH} < \text{pK}_{\text{a}} + 1$ σχολ. βιβλίο σελ. 165,

πλάγια μπλε)

5.Λ

ΘΕΜΑ Β**B1.****α)** $r_{\text{N}} < r_{\text{P}} < r_{\text{As}}$ ${}_{7}\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$ 2^η περίοδο / 15^η ομάδα ${}_{15}\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 3^η περίοδο / 15^η ομάδα ${}_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ 4^η περίοδο / 15^η ομάδα

Η ατομική ακτίνα κατά μήκος μίας ομάδας αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω στον Π.Π. Τα στοιχεία N, P, As βρίσκονται στην ίδια ομάδα αλλά σε διαφορετική περίοδο. Συνεπώς το As βρίσκεται πιο κάτω από το στοιχείο P και το στοιχείο N πιο πάνω από τον P.

β) $\text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$

Η ισχύς μιας βάσης επηρεάζεται από την ατομική ακτίνα. Όσο πιο μικρή ατομική ακτίνα έχει το στοιχείο που συγκρατεί τα άτομα H τόσο πιο ισχυρή είναι η βάση. Το +I επαγωγής φαινόμενο ενισχύει την ισχύ των βάσεων. Δεδομένου ότι $\text{H}-<\text{CH}_3-$ η CH_3NH_2 είναι πιο ισχυρή βάση από τον NH_3 . Επίσης ισχύει ότι $r_{\text{N}} < r_{\text{P}} < r_{\text{As}}$, συνεπώς η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από την PH_3 και εκείνη αντίστοιχα πιο ισχυρή από την AsH_3 .

B2.**α.** $\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 65^\circ\text{C}$ $\text{CH}_4 \longrightarrow -162^\circ\text{C}$ $\text{H}_2 \longrightarrow -253^\circ\text{C}$

Όσο μεγαλύτερη η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων τόσο μεγαλύτερο το σημείο ζέσεως. Μεταξύ των μορίων της CH_3OH αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου οι οποίοι είναι το πιο ισχυρό είδος διαμοριακών δυνάμεων .

Άρα η CH_3OH έχει το μεγαλύτερο σημείο ζέσεως.

Τόσο τα μόρια του CH_4 όσο και του H_2 ασκούν μεταξύ των μορίων τους δυνάμεις διασποράς (μη πολικά μόρια) όμως όσο πιο μεγάλη η σχετική μοριακή μάζα του μορίου τόσο αυξάνεται η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων διασποράς. Επειδή $M_{\text{rCH}_4} > M_{\text{rH}_2}$ τότε το σημείο ζέσεως του CH_4 θα είναι μεγαλύτερο από το σημείο ζέσεως του H_2 .

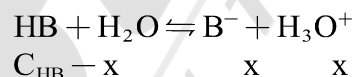
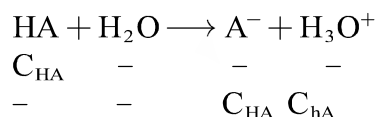
β. Αν ο όγκος του δοχείου αυξηθεί, τότε στιγμιαία η P θα μειωθεί όπως και οι συγκεντρώσεις όλων των αέριων σωμάτων CH_3OH , H_2 , CH_4 . Σύμφωνα με τον Le Chatelier όταν η πίεση μειώνεται (λόγω αύξησης του όγκου) η Θ.Χ.Ι θα πρέπει να μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη που παράγονται περισσότερα mol αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά . $n_{\text{αερ.}} = 2 \text{ mol}$ (αριστερά) και $n_{\text{αερ.}} = 1 \text{ mol}$ (δεξιά) .

Άρα τα mol του H_2 αυξάνονται

B3.

α. HA ισχυρό , C_{HA} $\text{pH}_{\text{HA}} = \text{pH}_{\text{B}} = 2$

HB ασθενές, C_{HB}



$$\text{pH}_{\text{HA}} = 2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} = 10^{-2} \text{M} \quad \text{pH}_{\text{HB}} = 2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HB}} = x = 10^{-2} \text{M}$$

Επειδή $C_{\text{HB}} > x$, συνεπώς $C_{\text{HB}} > C_{\text{HA}}$

$$\text{Για το } \Delta 1 \quad C_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}} = C_{\text{HA}'} \cdot V_{\text{HA}'} \Rightarrow 10^{-2} \cdot 0,01 = C_{\text{HA}'} \cdot 0,1 \Rightarrow C_{\text{HA}'} = 10^{-3} \text{M} .$$

$$\text{Άρα } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HA}'} = 10^{-3} \text{M} \Rightarrow \text{pH}'_{\text{HA}} = 3$$

Συνεπώς το διάλυμα $\Delta 2$ περιέχει το ισχυρό οξύ HA όπου μετά την αραιώση $\text{pH}_{\text{HA}'} = 3$.

β. V_1 ο όγκος για το διάλυμα HB , V_2 ο όγκος για το διάλυμα HA .

όπου $V_{\text{HA}} = V_{\text{HB}}$

$$\text{επειδή } C_{\text{HB}} > C_{\text{HA}} \Rightarrow n_{\text{HB}} \cdot \cancel{V_{\text{HB}}} > n_{\text{HA}} \cdot \cancel{V_{\text{HA}}} \Rightarrow n_{\text{HB}} > n_{\text{HA}} .$$

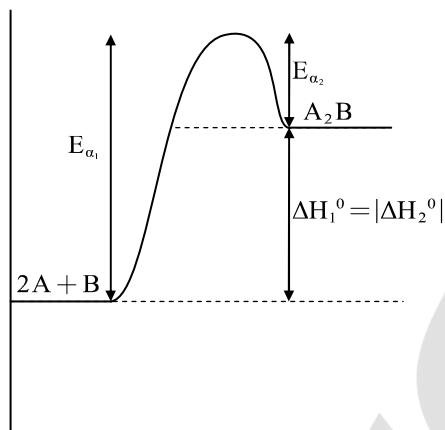
Συνεπώς το οξύ HB χρειάζεται περισσότερα n_{NaOH} για να εξουδετερωθεί σε σχέση με το HA και άρα απαιτείται μεγαλύτερος όγκος διαλύματος NaOH CM .

Ισχύει $V_1 > V_2$

Σωστή απάντηση η i .

- B4. α.**
- i. Σ
 - ii. Λ
 - iii. Λ

- β.**
- i. Νόμος Lavoisier- Laplace (ορισμός) (σελ. 54 σχολ. βιβλ. β' τεύχος).
 $\Delta H_2 = -\Delta H_1$ αφού $\Delta H_1^{\circ} > 0$ και $\Delta H_2^{\circ} < 0$ ή αλλιώς $\Delta H_1 = -\Delta H_2$
 - ii. Διάγραμμα $E_{a_2} = E_{a_1} - \Delta H_1$



ΝΟΜΟΙ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΔΥΟ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ

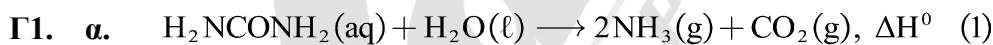
$$\text{iii. } v_1 = k_1 \cdot [A]^2 [B]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [A_2B]$$

Στην Χ.Ι $v_1 = v_2 \Rightarrow k_1 \cdot [A]^2 \cdot [B] = k_2 [A_2B]$ σχολ. βιβλίο σελ. 112

$$K_c = \frac{[A_2B]}{[A]^2 \cdot [B]} \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{[A_2B]}{[A]^2 \cdot [B]} = K_c \Rightarrow K_c = \frac{k_1}{k_2}$$

ΘΕΜΑ Γ



$$\Delta H^{\circ} = 2\Delta H_{f(NH_3)}^{\circ} + \Delta H_{f(CO_2(g))}^{\circ} - (\Delta H_{f(ουρίας)}^{\circ} + \Delta H_{f(H_2O)}^{\circ}) \Rightarrow$$

$$\Delta H^{\circ} = 2 \cdot (-46) - 394 - (-320 - 286) =$$

$$= -92 - 394 - (-606) = -486 + 606 = 120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{r(ουρίας)} = 2 \cdot 14 + 4 \cdot 1 + 16 + 12 = 60$$

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ mol ουρίας.}$$

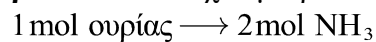
Από στοιχειομετρία κατά την αντίδραση

1 mol $NH_2CONH_2 \Rightarrow$ απορροφόνται 120 KJ θερμότητας

0,1 mol Q;

Q = 12 KJ θερμότητας απορροφόνται

β. Από στοιχειομετρία



$$0,1 \text{ mol} \quad \quad \quad x;$$

$$x = 0,2 \text{ mol NH}_3$$

	$2\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{CuO}(\text{s}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{Cu}(\text{s}) + 3\text{H}_2\text{O}(\ell)$	(2)
	$\begin{array}{ccccc} 2 & 3 & 1 & 3 & 3 \\ \text{αρχ.} & 0,2 & y & - & - \\ \text{αντ.} & 2\omega & 3\omega & - & - \\ \text{παρ.} & - & - & \omega & 3\omega & 3\omega \\ t=10 \text{ sec} & 0,2 - 2\omega & y - 3\omega & \omega & 3\omega & 3\omega \end{array}$	

$$t = 10 \text{ sec} \quad n_{\text{NH}_3(\text{διασποράς})} = \frac{20}{100} \cdot 0,2 = 0,04. \text{ Άρα } 2\omega = 0,04 \Rightarrow \omega = 0,02 \text{ mol}$$

$$t = 0 \text{ sec} \quad [\text{NH}_3]_0 = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ M}$$

$$t = 10 \text{ sec} \quad [\text{NH}_3]_t = \frac{0,2 - 2\omega}{0,5} = \frac{0,16}{0,5} = 0,32 \text{ M}$$

$$v_{\text{μέση}} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{t_{10} - t_0} = -\frac{1}{2} \left(\frac{0,32 - 0,4}{10 - 0} \right) = \frac{0,08}{20} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M/S}$$

$$v_{\text{μέση}} = \frac{v_{\text{NH}_3}}{2} \Rightarrow v_{\text{NH}_3} = 2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ M/S} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ M/S}$$



Στην Χ.Ι₁ 0,25 0,25 1,25 1,25

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{\frac{1,25}{\cancel{V}}}{\frac{0,25}{\cancel{V}}} = 5 \text{ στους } \theta^\circ\text{C}$$

Έστω x mol CO₂ πρέπει να απομακρυνθούν από το δοχείο.

Επειδή [CO₂] θα μειωθεί, συμφωνά με τον Le Chatelier η θ.ΧΙ θα πρέπει να μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη που το CO₂ παράγεται δηλαδή προς τα δεξιά. Άρα

	FeO(s)	+	CO(g)	\rightleftharpoons	Fe(s)	+	$\text{CO}_2\text{(g)}$
X.I ₁	0,25		0,25		1,25		1,25
μεταβολή				$\theta \cdot \text{XI}(\rightarrow)$			-x
	0,25		0,25		1,25		1,25 - x
αντ.	y		y		-		-
παρ.	-		-		y		y

$$\text{X.I}_2 \quad n_{\text{CO}} = \frac{1}{5} n_{\text{CO(αρχ)}} = \frac{1}{5} \cdot 0,25 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Άρα} \quad 0,25 - y = 0,05 \Rightarrow y = 0,2 \text{ mol}$$

Επειδή $\theta = \text{σταθερή}$ άρα και $K_c = \text{σταθερή} = 5$

$$\text{X.I}_2 \quad K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{\frac{1,25 - x + y}{x}}{\frac{0,25 - y}{y}} = \frac{1,45 - x}{0,05} \Rightarrow 5 = \frac{1,45 - x}{0,05} \Rightarrow x = 1,2 \text{ mol}$$

Άρα $x = 1,2 \text{ mol CO}_2$ πρέπει να αφαιρεθούν.

Γ3.



Τα καρβοξυλικά οξέα μπορούν να διασπούν τα ανθρακικά άλατα παράγοντας φυσαλίδες CO_2 .

Επίσης οι ενώσεις της μορφής $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{R}$

όπου $\text{R} = \text{H} - , \text{CH}_3 -$ κλπ και $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{R}$

μπορούν να δώσουν αντίδραση με το διάλυμα Δ_B σχηματίζοντας κίτρινο ίζημα CHI_3 .

Στο δοχείο το οποίο περιέχει $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{HCHO}$ χρησιμοποιώντας το διάλυμα Δ_A θα παρατηρηθεί σχηματισμός φυσαλίδων δηλαδή έκλυση αερίων CO_2 καθώς το CH_3COOH μπορεί και αντιδρά με το NaHCO_3 ενώ η HCHO όχι.

Στο δοχείο το οποίο περιέχει $\text{HCOOH} / \text{CH}_3\text{COCH}_3$ χρησιμοποιώντας το διάλυμα Δ_A θα παρατηρηθεί σχηματισμός φυσαλίδων (αέριο CO_2) αλλά επίσης με την χρήση διαλύματος Δ_B θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI_3 . Το HCOOH θα αντιδρά με το NaHCO_3 ενώ η CH_3COCH_3 θα αντιδράσει με το διάλυμα Δ_B $\text{I}_2(\text{NaOH})$

Το δοχείο εκείνο που περιέχει $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} / \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ με χρήση διαλύματος Δ_B μπορεί να σχηματίσει κίτρινο ίζημα CHI_3 .

Η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ είναι η μοναδική πρωτογενής αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.

Μίγμα 2

 με το διάλυμα Δ_A

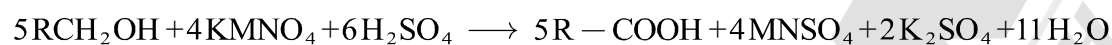
 με το διάλυμα Δ_B


κίτρινο ίζημα

ΘΕΜΑ Δ
Δ1.
α) Έστω $x \text{ mol A}$

(A)

(B)



5

5

x

x mol B

	R - COOH	+	NaOH	→	RCOONa	+	H ₂ O
αρχ.	x		0,06		-		-
αντ.	x		x		-		-
παρ.	-		-		x		-
τελ.	-		0,06-x		x		-

 Το NaOH σε περίσσεια: $n_{\text{NaOH}} = 0,5 \cdot 0,12 = 0,06 \text{ mol NaOH}$.

	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H ₂ O
αρχ.	0,06-x		0,01		-		-
αντ.	0,01		0,01		-		-
παρ.	-		-		0,01		-
τελ.	-		-		0,01		-

 $n_{\text{HCl}} = 0,2 \cdot 0,05 = 0,01 \text{ mol}$.

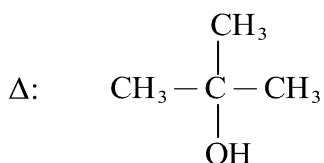
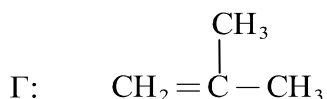
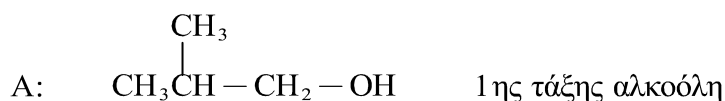
 Άρα $0,06 - x = 0,01 \Rightarrow x = 0,05 \text{ mol A}$.

$$n = \frac{m}{M_r_A} \Rightarrow 0,05 = 5 \frac{3,7}{M_r_A} \Rightarrow M_r_A = 74 \Rightarrow M_r_A = v \cdot R_A + (2v + 1)Ar_H + Ar_C + Ar_O + 3 \cdot Ar_H$$

$$\Rightarrow 74 = 12v + 2v + 1 + 12 + 16 + 3 \Rightarrow 74 = 14v + 32 \Rightarrow 14v = 42 \Rightarrow v = 3$$

 ΜT_A: C₃H₇CH₂OH ή C₄H₉OH.

β) Μόνο οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν οξειδώνονται άρα η Δ είναι τριτοταγής αλκοόλη. Συνεπώς:

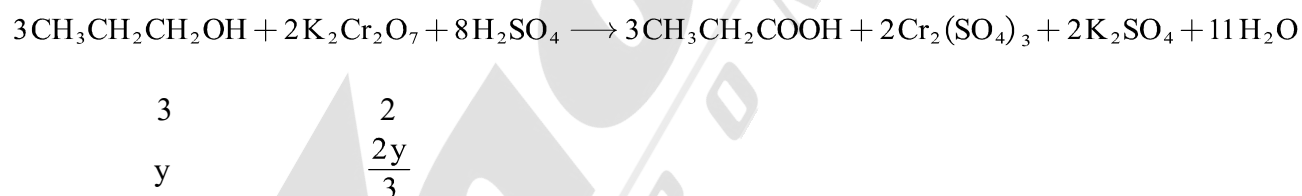
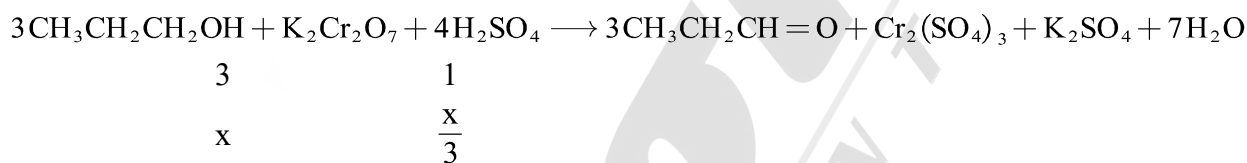


Δ2.

$$M_{r_{C_3H_7OH}} = 3 \cdot 12 + 7 + 16 + 1 = 60$$

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{3}{60} = 0,05 \text{ mol}, \text{ η αλκοόλη πρέπει να είναι πρωτοταγής.}$$

Έστω x mol προπανόλης οξειδώνονται προς αλδεΐδη και y mol προπανόλης προς οξύ. Συνεπώς $x + y = 0,05$ (1).



$$n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{x}{3} + \frac{2y}{3} = 0,07 \cdot \frac{1}{3} \Rightarrow x + 2y = 0,07 \quad (2)$$

Από λύση συστήματος σχέσεων (1) και (2) έχουμε:

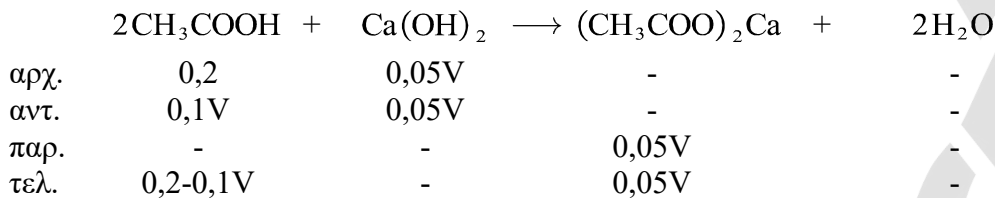
$$\left. \begin{array}{l} x + y = 0,05 \\ x + 2y = 0,07 \end{array} \right\} \ominus y = 0,02 \text{ mol και } x = 0,03 \text{ mol.}$$

Συνεπώς από τα 0,05mol προπανόλης οξειδώθηκαν σε οξύ τα 0,02mol, δηλαδή ένα ποσοστό 40%.

Δ3.

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,1 \cdot 2 = 0,2 \text{ mol}$$

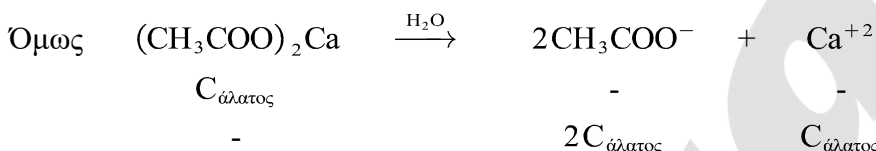
$$n_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,05 \cdot V \text{ mol}$$

 Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει το Ca(OH)_2 να είναι σε έλλειμμα.


$$V_{\text{τελ}} = (2 + V)L$$

$$C_{\text{οξ}} = [\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0,2 - 0,1V}{V_{\text{τελ}}}$$

$$C_{\text{αλατ}} = [(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}] = \frac{0,05V}{V_{\text{τελ}}}$$



$$\text{Άρα } C_{\beta} = 2C_{\text{αλατος}} = 2 \cdot \frac{0,05V}{V_{\text{τελ}}} = \frac{0,01V}{V_{\text{τελ}}}$$

$$\text{Εξίσωση Henderson-Hasselbalch: } \text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\beta}}{C_{\text{οξ}}} \Rightarrow$$

$$(\text{όπου } \text{pKa} = -\log \text{Ka} = -\log 10^{-5} = 5)$$

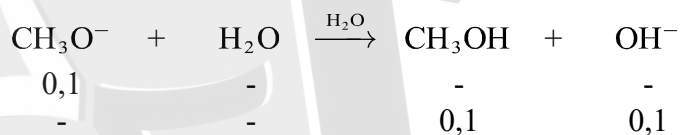
$$\Rightarrow 5 = 5 + \log \frac{C_{\beta}}{C_{\text{οξ}}} \Rightarrow \frac{C_{\beta}}{C_{\text{οξ}}} = 1 \Rightarrow \frac{0,01V}{\frac{0,2 - 0,1V}{V_{\text{τελ}}}} = \frac{0,2 - 0,1V}{V_{\text{τελ}}} \Rightarrow 0,01V = 0,2 - 0,1V \Rightarrow 0,2V = 0,2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V = 1 \text{ L διαλύματος } \text{Ca(OH)}_2.$$

Δ4.
$$[\text{CH}_3\text{ONa}] = \frac{0,01}{0,1} = 0,1 \text{ M}$$



Το CH_3O^- είναι ισχυρή βάση (συζυγής βάση του πολύ ασθενούς οξέος CH_3OH , σελ.148 του σχολικού βιβλίου)



$$[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-1} = 1$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \text{pH} = 14 - 1 \Rightarrow \text{pH} = 13.$$