

## ΧΗΜΕΙΑ

18 ΙΟΥΝΙΟΥ 2021

### ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

#### Θέμα Α΄

#### Θέμα Α΄

A.1 β

A.2 γ

A.3 α

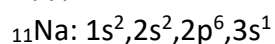
A.4 β

A.5 δ

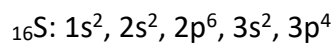
#### Θέμα Β΄

##### B.1

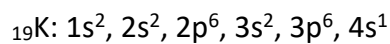
α) Οι κατανομές των ηλεκτρονίων στα τροχιακά για τα στοιχεία που δίνονται είναι οι εξής:



Το στοιχείο αυτό ανήκει στην 1<sup>η</sup> ομάδα και 3<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα.



Το στοιχείο αυτό ανήκει στην 16<sup>η</sup> ομάδα και 3<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα.



Το στοιχείο αυτό ανήκει στην 1<sup>η</sup> ομάδα και 4<sup>η</sup> περίοδο του περιοδικού πίνακα.

Η ατομική ακτίνα αυξάνεται στον περιοδικό πίνακα από τα δεξιά προς τα αριστερά και από πάνω προς τα κάτω.

	1η	...	16 <sup>η</sup>	...
3η	Na		S	
4η	K			

Η σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας είναι:  $S < \text{Na} < \text{K}$ .

**β)** Το S έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα από τα στοιχεία που δίνονται και το μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο σε σχέση με το Na που είναι στην ίδια περίοδο. Στην ίδια περίοδο όσο αυξάνεται το Z αυξάνει και το δραστικό πυρηνικό φορτίο και μειώνεται η ατομική ακτίνα. Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από τα αριστερά προς τα δεξιά και από κάτω προς τα πάνω στον περιοδικό πίνακα, δηλαδή αντίθετα προς την αύξηση της ατομικής ακτίνας. Άρα το στοιχείο με τη μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού είναι το S.

## B.2

**α.** Η προσθήκη ποσότητας  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{H}_3\text{O}^+$ , λόγω ιοντισμού του  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Αυτό συνεπάγεται (αρχή Le Chatelier) τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα δεξιά οπότε παράγονται ιόντα  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  πορτοκαλί χρώματος. Η μετατόπιση της ισορροπίας είναι έντονη γιατί το  $\text{H}_2\text{SO}_4$  στο πρώτο στάδιο ιοντίζεται πλήρως και παράγεται μεγάλη ποσότητα  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

**β.** Η προσθήκη  $\text{NaOH}(\text{aq})$  σημαίνει παραγωγή  $\text{OH}^-$ , λόγω διάστασης του  $\text{NaOH}$ . Τα παραγόμενα  $\text{OH}^-$  δεσμεύουν τα  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Αυτό συνεπάγεται (αρχή Le Chatelier) τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά οπότε παράγονται ιόντα  $\text{CrO}_4^{2-}$  κίτρινου χρώματος.

## B3.

Οι συχνότητες μετάπτωσης στις περιπτώσεις i και ii είναι ίσες.

Από τη δεύτερη συνθήκη του ατομικού προτύπου του Bohr:  $\Delta E = |E_f - E_i| = h \cdot \nu$ .

Για τις μεταπτώσεις i. και ii. :  $E_f = E_3$  και  $E_i = E_4$  και οι συχνότητες μετάπτωσης είναι  $\nu_i$  και  $\nu_{ii}$ , αντίστοιχα.

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{(i)} &= |E_3 - E_4| = E_4 - E_3 = \frac{E_1}{16} - \frac{E_1}{9} = \frac{-7E_1}{144} = h \cdot \nu_i \Rightarrow \nu_i = \frac{7E_1}{144h} \\ \Delta E_{(ii)} &= |E_3 - E_4| = E_4 - E_3 = \frac{E_1}{16} - \frac{E_1}{9} = \frac{-7E_1}{144} = h \cdot \nu_{ii} \Rightarrow \nu_{ii} = \frac{7E_1}{144h} \end{aligned} \right\} \longrightarrow \nu_i = \nu_{ii}$$

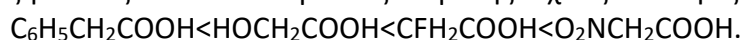
## B.4

**α)** Η κατάταξη των υποκαταστατών X κατά σειρά αυξανόμενου -I επαγωγικού φαινομένου είναι η ακόλουθη:  $\text{C}_6\text{H}_5 < \text{HO} < \text{F} < \text{NO}_2$ .

Η τιμή της  $K_a$  είναι ένα μέτρο της ισχύος του οξέος, για μία ορισμένη θερμοκρασία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ.

$\text{p}K_a = -\log K_a$ . Συνεπώς όσο μικρότερη η  $\text{p}K_a$  τόσο μεγαλύτερη η  $K_a$  του οξέος.

Άρα, η κατάταξη των οξέων κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος είναι η εξής:

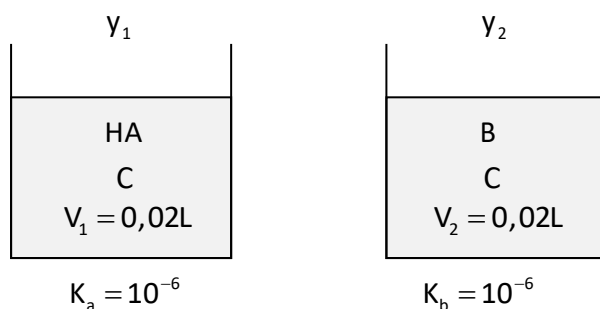


Όσο πιο έντονο είναι το -I επαγωγικό φαινόμενο, ο δεσμός O-H της καρβοξυλομάδας γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του πρωτονίου γίνεται ευκολότερα, καθιστώντας έτσι ισχυρότερο το οξύ.

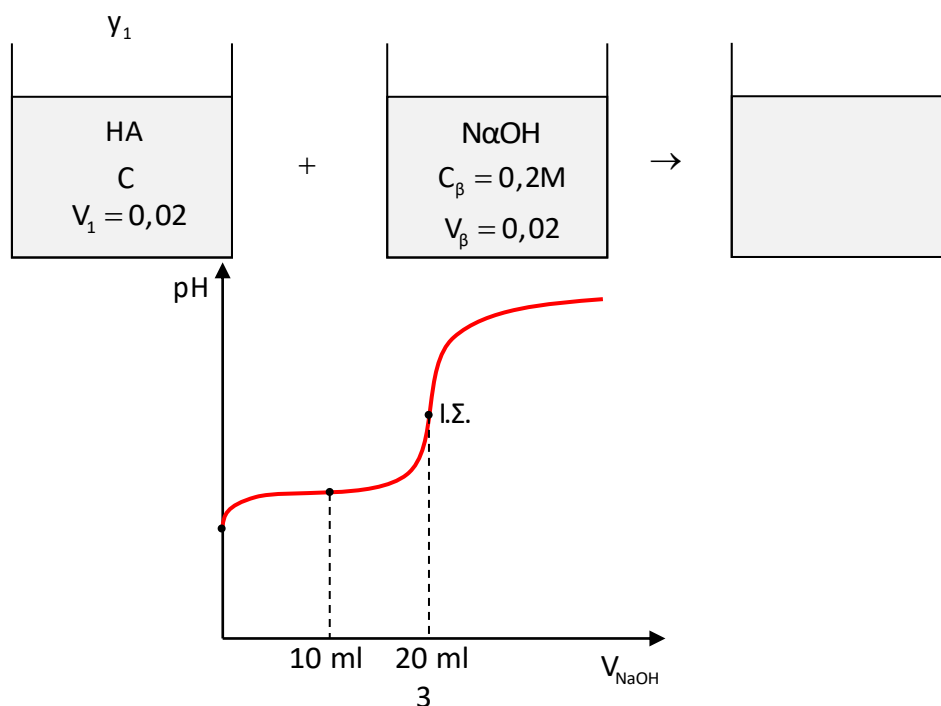
β) Στην ένωση  $\text{CF}_3\text{COOH}$  περιέχονται τρία άτομα φθορίου με έντονο  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να έλκει εντονότερα το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων μεταξύ οξυγόνου και υδρογόνου στην καρβοξυλική ομάδα αποπροστατεύοντας το άτομο του υδρογόνου. Με αυτό τον τρόπο το πρωτόνιο αποχωρεί εύκολα αυξάνοντας την οξύτητα στην ένωση. Το φαινόμενο αυτό δρα αθροιστικά έχοντας δυο φθόρια περισσότερα από την επόμενη ένωση. Αυτό το καθιστά πιο ισχυρό οξύ από το άλλο.

B.5 Με βάση τα σχήματα, στη δομή A η συνολική διπολική ροπή είναι μηδέν γιατί αναιρούνται αναμεταξύ τους οι διπολικές ροπές με αποτέλεσμα η συνολική ροπή να είναι μηδέν και η ένωση να είναι άπολη ( $\vec{\mu} = \vec{0}$ ). Στη δομή B η συνολική διπολική ροπή είναι διάφορη του μηδενός γιατί αν παρατηρήσουμε στο σχήμα από τη σύνθεση των επιμέρους διπολικών ροπών η ένωση προκύπτει ότι είναι δίπολο ( $\vec{\mu} \neq \vec{0}$ ). Γνωρίζουμε ότι οι άπολες ενώσεις διαλύονται σε άπολους διαλύτες και οι πολικές σε πολικούς διαλύτες. Άρα εφόσον τα όμοια διαλύουν όμοια η δομή B έχει μεγαλύτερη διαλυτότητα στο νερό.

### Θέμα Γ'



### Γ.1



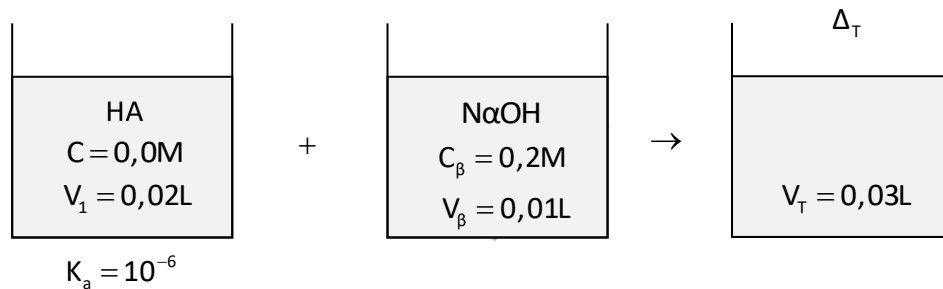
α)  $n_{\text{HA}} = 0,02 \cdot C$   
 $n_{\beta\alpha\sigma} = 0,02 \cdot 0,2 = 0,004 \text{ mol}$

	mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
αρχ.		$C \cdot 0,02$		0,004				
		-0,004		-0,004		0,004		
τελ.		$(C \cdot 0,002 - 0,004)$		-		0,004		

Στο ΙΣ.  $n_{\text{HA}} = n_{\beta} \Rightarrow 0,02C = 0,004 \Rightarrow C = \frac{0,004}{0,02} = 0,2\text{M}$ .

Άρα,  $C = 0,2\text{M}$ .

β)



Όταν  $n_{\beta} = 0,002$ ,  $n_{\text{HA}} = 0,004$ .

	mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
αρχ.		0,004		0,002				
		-0,002		-0,002		0,002		
τελ.		0,002		0		0,002		

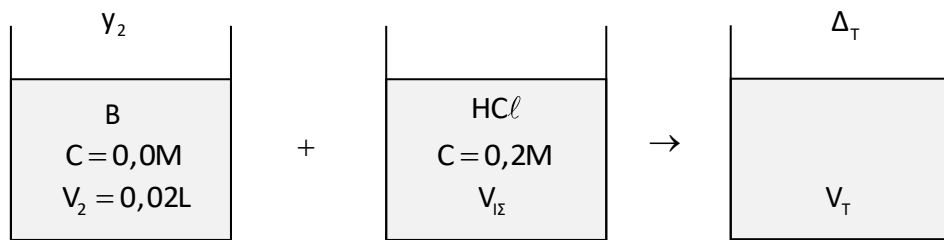
Άρα, στο  $\Delta_T$  έχουμε  $[\text{NaA}] = \frac{0,002}{0,03}\text{M}$

$$[\text{HA}] = \frac{0,002}{0,03}\text{M}$$

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό, άρα

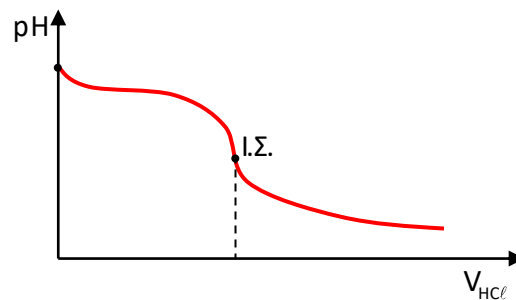
$$\text{pH} = \text{p}_{K_a} + \log \frac{C_{\text{NaA}}}{C_{\text{HA}}} = 6.$$

Γ.2



$$n_B = 0,004 \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = 0,02 V_{\text{HCl}}$$



α)

mol	B	+	HCl	→	HB <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
αρχ.	0,004		0,02V <sub>HCl</sub>				
	-0,004		-0,004		0,004		0,004
τελ.	0		0,2V <sub>HCl</sub> - 0,004		0,004		0,004

$$\text{Στο I.Σ. } 0,2V_{\text{HCl}} - 0,004 = 0 \Rightarrow V_{\text{HCl}} = \frac{0,004}{0,2} = 0,02\text{L}.$$

$$\text{Άρα, } V_{\text{HCl}} = 0,02\text{L} \text{ άρα } V_T = 0,02 + 0,02 = \underline{0,04\text{L}}.$$

β) Στο τελικό διάλυμα έχουμε  $[\text{HB}^+] = \frac{0,004}{0,04} = 0,1\text{M}$

$$[\text{Cl}^-] = 0,1\text{M}.$$

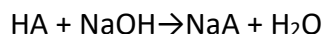
Τα ιόντα Cl<sup>-</sup> προέρχονται από ισχυρό HCl δεν αντιδρούν με το νερό.

M	HB <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	B	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
II	0,1 - x				x		x

$$\left. \begin{array}{l} K_{\text{HB}^+} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \\ K_{\text{HB}^+} = \frac{x \cdot x}{0,1 - x} \approx \frac{x^2}{0,1} \end{array} \right\} \Rightarrow x^2 = 0,1 \cdot 10^{-8} = 10^{-9} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5}$$

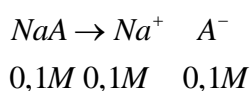
$$\text{Άρα, } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5.$$

**Γ3.** Θα υπολογίσω το pH στο ισοδύναμο σημείο του Y1, για την επιλογή του καταλληλότερου δείκτη. Στο ισοδύναμο σημείο έχει εξουδετερωθεί πλήρως το ασθενές οξύ HA οπότε  $n_{\text{NaOH}} = n_{\text{HA}}$  ή  $c_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HA}}V_{\text{HA}} = 0,004\text{mol}$  οπότε μετά την αντίδραση:



όπου υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ των αντιδρώντων, το διάλυμα περιέχει 0,004mol NaA με συγκέντρωση  $c = n/V_{\text{ισ}} = 0,004/0,04 = 0,1\text{M}$ .

Στη συνέχεια το άλας NaA που παράγεται δίσταται πλήρως



Το ιόν  $\text{A}^-$  είναι ασθενής βάση και αντιδρά με το νερό σύμφωνα με την αντίδραση ιοντισμού:

(M)	$\text{A}^-$	$+\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	HA	OH
Αρχ	0,1			-	
Ιοντ / Π	x			x	x
I.I.	$0,1 - x$			x	x

Από την  $K_b = 10^{-8} = x^2/0,1$  βρίσκεται  $x = 10^{-4,5}$  οπότε  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log x = 4,5$  συνεπώς  $\text{pH} = 9,5$  και επιλέγεται ως καταλληλότερος δείκτης το κίτρινο της αλιζαρίνης που έχει περιοχή αλλαγής χρώματος  $10 < \text{pH} < 12$ .

Για το διάλυμα Y2 το  $\text{pH} = 4,5$  βρέθηκε στο ερώτημα Γ2β. Οπότε καταλληλότερος δείκτης είναι η ηλιανθίνη που έχει περιοχή αλλαγής χρώματος  $2,5 < \text{pH} < 4,5$ .

**Γ4.** Υπολογίζουμε τις ποσότητες των ηλεκτρολυτών πριν από την ανάμειξη:

$$n_{\text{HA}} = c \cdot V = 0,2 \cdot V \quad n_{\text{B}} = c \cdot V = 0,2 \cdot V$$

Κατά την ανάμειξη οι ηλεκτρολύτες αντιδρούν μεταξύ τους:

(mol)	HA	+	B	$\longrightarrow$	BHA
Αρχ	$0,2 \cdot V$		$0,2 \cdot V$		-
Αντ / Π	$0,2 \cdot V$		$0,2 \cdot V$		$0,2 \cdot V$
Ιτελικά	-		-		$0,2 \cdot V$

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του άλατος BHA:  $c = \frac{0,2 \cdot V}{2V} = 0,1\text{M}$

Το άλας δίσταται:

(M)	BHA	→	BH <sup>+</sup>	+ A <sup>-</sup>
Αρχ	c		—	
Δίιστ	c		c	c
Τελικά	—		c	c

Από τα ιόντα του άλατος, το BH<sup>+</sup> προέρχεται από ασθενή ηλεκτρολύτη (είναι το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης B) και το A<sup>-</sup> προέρχεται από ασθενή ηλεκτρολύτη (είναι η συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HA). Συνεπώς υδρολύονται και τα δύο ιόντα:

(M)	BH	+H <sub>2</sub> O	⇌	B	H O <sup>+</sup>
Αρχ	c			—	
Ιοντ/Π	x			x	x
Ι.Ι.	c-x			x	x

(M)	A <sup>-</sup>	+H <sub>2</sub> O	⇌	HA	OH
Αρχ	c			—	
Ιοντ/Π	y			y	y
Ι.Ι.	c-y			y	y

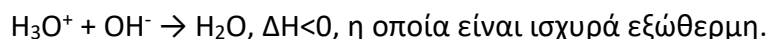
$$K_{a(\text{BH}^+)} \cdot K_{b(\text{B})} = K_w \Rightarrow K_{a(\text{BH}^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{B})}} \Rightarrow K_{a(\text{BH}^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} \Rightarrow K_{a(\text{BH}^+)} = 10^{-8}$$

$$K_{a(\text{HA})} \cdot K_{b(\text{A}^-)} = K_w \Rightarrow K_{b(\text{A}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HA})}} \Rightarrow K_{b(\text{A}^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} \Rightarrow K_{b(\text{A}^-)} = 10^{-8}$$

$$K_{a(\text{BH}^+)} = K_{b(\text{A}^-)}$$

Δηλαδή οι ισορροπίες υδρόλυσης των ιόντων BH<sup>+</sup> και A<sup>-</sup> είναι στον ίδιο βαθμό μετατοπισμένες προς τα δεξιά. Συνεπώς [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]=[OH<sup>-</sup>]. Άρα το διάλυμα είναι ουδέτερο.

**Γ.5** Από τις δύο ογκομετρήσεις προκύπτει η γενική αντίδραση εξουδετέρωσης:



Η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού, H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>, ΔH > 0, είναι ενδόθερμη.

Σύμφωνα με το σχολικό βιβλίο κατά τον αυτοϊοντισμό του νερού ελάχιστα μόρια νερού ιοντίζονται άρα η ισορροπία είναι ελάχιστα μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Συνεπώς, το ποσό της θερμότητας που απορροφά είναι ελάχιστο σε σχέση με την θερμότητα που εκλύεται από την αντίδραση εξουδετέρωσης κατά την ογκομέτρηση. Άρα, τελικά η θερμοκρασία του διαλύματος θα αυξηθεί.

### Θέμα Δ'

Δ.1 Η αντίδραση σε χημική ισορροπία είναι η εξής:

	$N_2(g)$	+	$3H_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3(g)$
Αρχικά(mol)	$\omega$		$\omega$		
Αντιδρούν	$x$		$3x$		
Παράγονται					$2x$
Χημική ισορροπία(mol)	$\omega-x$		$\omega-3x$		$2x$

$$n_{ολ.(g)} = n_{N_2} + n_{H_2} + n_{NH_3} = \omega - x + \omega - 3x + 2x = (2\omega - 2x) \text{ mol (1)}$$

$$n_{NH_3} = 2x \text{ mol}$$

Ισχύει:

$$\frac{V_{NH_3}}{V_{ολ.}} = \frac{20}{100} \rightarrow \frac{n_{NH_3}}{n_{ολ.}} = \frac{20}{100} \rightarrow \frac{2x}{2\omega - 2x} = \frac{20}{100} \rightarrow x = \frac{\omega}{6}$$

$$\alpha = \alpha_{H_2} = \frac{3x}{\omega} = \frac{3 \times \frac{\omega}{6}}{\omega} \rightarrow \alpha = 0,5 \text{ ή } 50\%$$

### Δ.2

$$n_{ολ.(g)} = 10 \rightarrow 2\omega - 2x = 10 \xrightarrow{(1)} \omega = 6 \text{ και } x = 1$$

Οπότε, στη χημική ισορροπία:  $n_{N_2} = \omega - x = 5 \text{ mols}$

$$n_{H_2} = \omega - 3x = 3 \text{ mols}$$

$$n_{NH_3} = 2x = 2 \text{ mols}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \Rightarrow \frac{20}{27} = \frac{\left(\frac{2}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{5}{V_1}\right)\left(-\right)^3} \Rightarrow V = 5L$$

### Δ.3α

$$u_1 = k_1$$
$$u_2 = k_2[CO_2]$$

### Δ.3β

Η αντίδραση σε χημική ισορροπία:

	$CaCO_3(g)$	$\rightleftharpoons$	$CaO(s)$	$\rightleftharpoons$	$CO_2(g)$
Αρχικά(mol)	2		-		-
Αντιδρούν	$y$				
Παράγονται			$y$		$y$
Χημική ισορροπία(mol)	$2-y$		$y$		$y$

$$\text{Όμως } \alpha_{CaCO_3} = 0,5 \rightarrow \frac{y}{2} = 0,5 \rightarrow y = 1$$



Οπότε στη χημική ισορροπία:

$$n_{CaCO_3(s)} = 2 - y = 1 \text{ mol}$$

$$n_{CaO(s)} = y = 1 \text{ mol}$$

$$n_{CO_2(g)} = y = 1 \text{ mol}$$

$$CO_2 = \frac{n}{V} = \frac{1}{1} = 1 \text{ M}$$

Επίσης  $K_c = [CO_2] \rightarrow K_c = 1$

Για τον ρυθμό μεταβολής του  $CO_2$ :

$$v_{CO_2} = -\frac{1}{2} \frac{d[CO_2]}{dt}$$

$$0,4 \frac{M}{min} = K_2 \cdot 1 \text{ M} \rightarrow K_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$$

Στην χημική ισορροπία  $v_1 = v_2 \rightarrow$

$$K_1 = K_2 [CO_2] \rightarrow K_1 = 0,4 \text{ min}^{-1} \cdot 1 \text{ M} \rightarrow K_1 = 0,4 \text{ M min}^{-1}$$

**Δ.3γ** Αν το σύστημα βρίσκεται στην ισορροπία τότε  $K_c = [CO_2] = \text{σταθερή}$ ,  $\theta = \text{σταθερή}$ . Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πίεση να παραμένει σταθερή  $P = c_{CO_2} RT \rightarrow RT = K_c RT$ .

Οπότε συμπεραίνουμε ότι αυτό το σύστημα θα κατασταθεί μονόδρομο έτσι ώστε να μεταβληθεί η πίεση.

	CaCO <sub>3</sub> (s)	→	CaO (s) +	CO <sub>2</sub> (g)
Αρχικά(mol)	1		1	1
	1		1	1
	-		2	2

Κατά τη μονόδρομη αντίδραση καταναλώνεται όλη η ποσότητα του CaCO<sub>3</sub> και παράγεται ακόμη 1 mol CO<sub>2</sub>.

$$P_{\alpha\rho\chi.} = \frac{n_{CO_2}}{V} RT$$

$$P_{\tau\epsilon\lambda.} = \frac{P_{\alpha\rho\chi.}}{2} = \frac{0,5}{V} RT \rightarrow$$

$$n_{\tau\epsilon\lambda.CO_2} = 0,5 \text{ mol}$$

Άρα αφαιρούμε 1.5 mol CO<sub>2</sub>.