

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ 2022

ΘΕΜΑ Α

A1. γ A2. γ A3. β A4. γ A5. α

ΘΕΜΑ Β

B1. Στο αρχικό διάλυμα: $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (1)

Σε καθεμιά απ' τις μεταβολές (α) και (β) η σταθερά ιονισμού K_a του HCOOH δεν μεταβάλλεται, αφού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

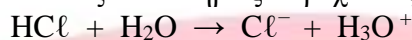
α) Με την προσθήκη νερού αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος, οπότε μειώνεται η συγκέντρωση ($c=n/V$), αφού η ποσότητα (n) του HCOOH παραμένει σταθερή.

-Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH υπολογίζεται από τον απλοποιημένο τύπο του *Ostwald*,

αφού $\alpha \leq 0,1$: $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$. Επομένως ο α αυξάνεται, αφού η c μειώνεται ενώ η K_a =σταθ.

-Η συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \cdot c = \sqrt{K_a c}$. Επομένως η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ μειώνεται, αφού η c μειώνεται ενώ η K_a =σταθ.

β) Όταν προστεθεί HCl , αυτό ιονίζεται πλήρως παρέχοντας κατιόντα H_3O^+ στο διάλυμα:



Έτσι:

- η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα αυξάνεται

- η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ προκαλεί, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, μετατόπιση της ισορροπίας (1) προς τα αριστερά, με συνέπεια να μειωθεί ο βαθμός ιοντισμού α του HCOOH . (επίδραση κοινού ιόντος)

B2.α)

${}_8\text{O}$:	$1s^2 2s^2 2p^4$	ή	$K^2 L^6$
${}_{15}\text{P}^{3-}$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	ή	$K^2 L^8 M^8$
${}_{16}\text{S}$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	ή	$K^2 L^8 M^6$
${}_{16}\text{S}^{2-}$:	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	ή	$K^2 L^8 M^8$

β) ${}_8\text{O} < {}_{16}\text{S} < {}_{16}\text{S}^{2-} < {}_{15}\text{P}^{3-}$

Το ${}_{16}\text{S}$ έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ${}_8\text{O}$, καθώς δομεί τα ηλεκτρόνια του σε 3 στιβάδες έναντι 2 του ${}_8\text{O}$, ενώ το δραστικό πυρηνικό τους φορτίο είναι κατά προσέγγιση το ίδιο (16-10 για το ${}_{16}\text{S}$ και 8-2 για το ${}_8\text{O}$): ${}_8\text{O} < {}_{16}\text{S}$

Το ιόν ${}_{16}\text{S}^{2-}$ και το άτομο ${}_{16}\text{S}$ έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων, το ίδιο πυρηνικό φορτίο και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (άρα ίδιο ΔΠΦ). Το ιόν ${}_{16}\text{S}^{2-}$, όμως, έχει περισσότερα ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, οπότε οι διηλεκτρονικές απώσεις είναι ισχυρότερες και τα ηλεκτρονιακά νέφη πιο διογκωμένα.

Επομένως: ${}_{16}\text{S} < {}_{16}\text{S}^{2-}$

Τέλος, τα ιόντα ${}_{16}\text{S}^{2-}$ και ${}_{15}\text{P}^{3-}$ έχουν την ίδια ηλεκτρονιακή δομή, το ${}_{16}\text{S}^{2-}$ όμως έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και ΔΠΦ), οπότε η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ισχυρότερη και το μέγεθος μικρότερο: ${}_{16}\text{S}^{2-} < {}_{15}\text{P}^{3-}$

B3. Τα μόρια του H_2O είναι πολικά (μη συμμετρική διάταξη στον χώρο των δύο όμοιων δεσμών H-O), ενώ τα μόρια του CCl_4 είναι μη πολικά (συμμετρική διάταξη στον χώρο των τεσσάρων όμοιων δεσμών C-Cl).

Γνωρίζουμε ότι «τα όμοια διαλύουν όμοια», δηλαδή σε πολικούς διαλύτες διαλύονται καλύτερα ουσίες με πολικά μόρια, καθώς και ιοντικές ουσίες, ενώ σε μη πολικούς διαλύτες διαλύονται καλύτερα ουσίες με μη πολικά μόρια, Επομένως:

- Η ουσία KCl (ιοντική ένωση) διαλύεται καλύτερα στον πολικό διαλύτη H₂O.
- Η ουσία C₆H₁₄ (ελάχιστα πολικά μόρια) διαλύεται καλύτερα στον μη πολικό διαλύτη CCl₄.
- Η ουσία CH₃OH (πολικά μόρια) διαλύεται καλύτερα στον πολικό διαλύτη H₂O.

B4.α) Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η απόδοση της αντίδρασης, υπό σταθερή πίεση, μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Γνωρίζουμε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη κατεύθυνση της αντίδρασης, δηλαδή αυξάνει την απόδοση μιας ενδόθερμης αντίδρασης, ενώ αντίθετα, μειώνει την απόδοση μιας εξώθερμης αντίδρασης.

Επομένως, η αντίδραση (προς τα δεξιά) είναι εξώθερμη.

β) Η αύξηση της πίεσης μετατοπίζει τη θέση της συγκεκριμένης Χ.Ι., σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, προς τα δεξιά, όπου μειώνονται τα mol των αερίων, άρα και η πίεση. Δηλαδή η αύξηση της πίεσης αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης αυτής, ενώ η μείωση της πίεσης, προφανώς, τη μειώνει.

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι η απόδοση της αντίδρασης, με σταθερή τη θερμοκρασία, είναι μεγαλύτερη υπό πίεση P₂, απ' ό,τι υπό πίεση P₁. Επομένως P₂ > P₁.

ΘΕΜΑ Γ

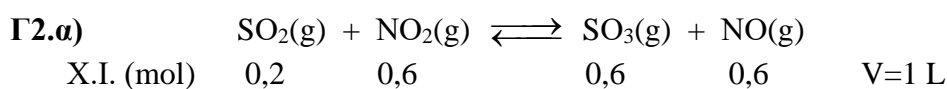


β) Στην αντίδραση (1): Αναγωγικό σώμα είναι ο χαλκός (Cu), καθώς ο Α.Ο. του αυξάνεται από 0, στη μορφή του καθαρού Cu, σε +2 στο άλας CuSO₄.

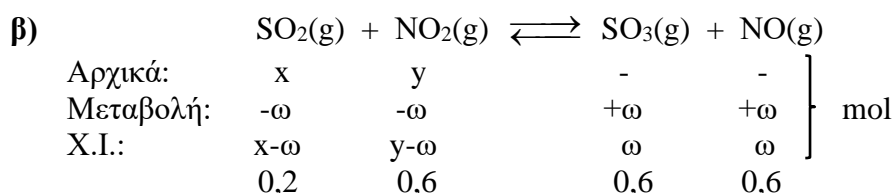
Οξειδωτικό σώμα είναι το H₂SO₄, καθώς το θείο (S) που περιέχει μειώνει τον Α.Ο. του από +6 (στο H₂SO₄), σε +4 (στο SO₂).

Στην αντίδραση (2): Αναγωγικό σώμα είναι ο σίδηρος (Fe), καθώς ο Α.Ο. του αυξάνεται από 0, στη μορφή του καθαρού Fe, σε +3 στο άλας Fe(NO₃)₃.

Οξειδωτικό σώμα είναι το HNO₃, καθώς το άζωτο (N) που περιέχει μειώνει τον Α.Ο. του από +5 (στο HNO₃), σε +4 (στο NO₂).



Στη Χ.Ι. ισχύει:
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{0,6 \cdot 0,6}{0,2 \cdot 0,6} = 3$$



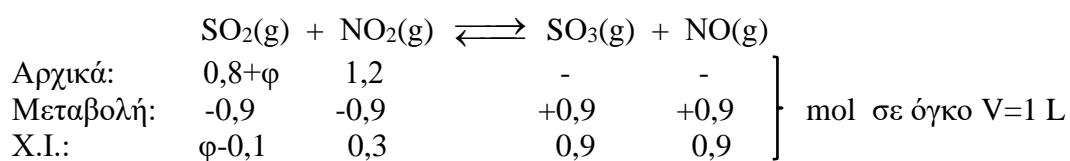
Επομένως: ω=0,6 / x-ω=0,2 ⇒ x=0,8 / y-ω=0,6 ⇒ y=1,2

Δηλαδή, αρχικά χρησιμοποιήθηκαν 0,8 mol SO₂ και 1,2 mol NO₂.

Το NO₂ βρίσκεται σε περίσσεια, επομένως η απόδοση α=α_{SO₂}= $\frac{0,6}{0,8}$ =0,75 ή 75%

γ) Έστω φ mol η επιπλέον ποσότητα SO₂. Εφόσον το SO₂ βρίσκεται πλέον σε περίσσεια, η απόδοση 75% εκφράζει το ποσοστό του NO₂ που αντιδρά.

Δηλαδή αντιδρούν $0,75 \cdot 1,2 = 0,9$ mol NO₂:



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} \Rightarrow 3 = \frac{0,9 \cdot 0,9}{0,3 \cdot (\varphi - 0,1)} \Rightarrow \dots \varphi = 1$$

Δηλαδή, πρέπει να προστεθεί επιπλέον 1 mol SO₂.

Γ3. Ο νόμος της ταχύτητας θα έχει τη μορφή: $v = k[\text{NO}]^x[\text{O}_2]^y$

Αν στη σχέση αυτή αντικαταστήσουμε τις τριάδες των πειραματικών μετρήσεων που δίνονται στην εκφώνηση, προκύπτουν οι αλγεβρικές εξισώσεις:

$$3,2 \cdot 10^{-3} = k \cdot (2 \cdot 10^{-2})^x \cdot (5 \cdot 10^{-3})^y$$

$$12,8 \cdot 10^{-3} = k \cdot (4 \cdot 10^{-2})^x \cdot (5 \cdot 10^{-3})^y$$

$$1,6 \cdot 10^{-3} = k \cdot (2 \cdot 10^{-2})^x \cdot (2,5 \cdot 10^{-3})^y$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις δύο πρώτες προκύπτει $x=2$, ενώ διαιρώντας την πρώτη με την τρίτη προκύπτει $y=1$.

α) Ο νόμος της ταχύτητας είναι: $v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

β) Από τη σχέση αυτή προκύπτει $k = \frac{v}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$ και με αντικατάσταση των τιμών της

1ης μέτρησης: $k = \frac{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M s}^{-1}}{(2 \cdot 10^{-2})^2 \text{ M}^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}} \quad \text{ή} \quad k = 1600 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. A: CH₃CHO

B: CH₃CHMgCl
|
CH₃

Γ: CH₃-CH-CH-CH₃
| |
OH CH₃

Δ: CH₃COCHCH₃
|
CH₃

E: CH≡CH

Z: CH₂=CH-CN

Θ: CH₃CH₂CH₂NH₂

I: $\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2 - \text{CH}- \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right)_v$

K: CH₃CH=CH₂

H: CH₃CHClCH₃

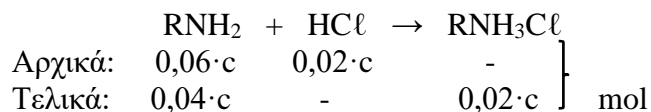
Δ2. Έστω x mol η ποσότητα της αμίνης στο διάλυμά της.

Για την πλήρη εξουδετέρωση αυτού του διαλύματος απαιτήθηκαν συνολικά 20+40=60 mL ή 0,06 L διαλύματος HCl, συγκέντρωσης έστω c M, δηλαδή n_{HCl}=0,06·c mol:



Στο Ι.Σ. είναι $n_{\text{αμίνης}} = n_{\text{HCl}}$, άρα $x = 0,06 \cdot c$

Όταν είχαν προστεθεί **20 mL** ή **0,02 L** διαλύματος HCl, δηλαδή $0,02 \cdot c$ mol HCl, εξουδετερώνεται μέρος της αμίνης από την αρχική ποσότητα των x mol ή $0,06 \cdot c$ mol:



Προκύπτει Ρ.Δ. RNH_2 $c_{\beta} = \frac{0,04 \cdot c}{V_{\text{ΡΔ}}}$ M και RNH_3^+ $c_{\alpha} = \frac{0,02 \cdot c}{V_{\text{ΡΔ}}}$ M με $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-4}$ M.

Είναι: $[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha}}$, άρα $8 \cdot 10^{-4} = K_b \cdot \frac{0,04 \cdot c}{0,02 \cdot c}$ και τελικά **$K_b = 4 \cdot 10^{-4}$** .

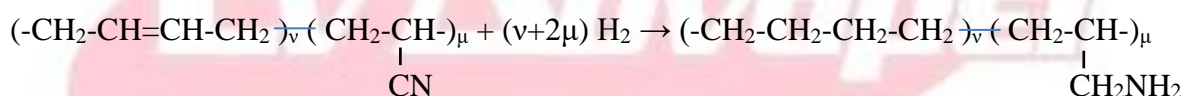
$$\Delta 3.1) \quad \Pi = \frac{n R T}{V} = \frac{m R T}{M V}, \text{ οπότε } M = \frac{m R T}{\Pi V}$$

Αντικαθιστώντας: $m = 53,8$ g, $V = 0,3$ L, $\Pi = 0,082$ atm, $T = 300$ K και $R = 0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$

προκύπτει $M = 53800$ g/mol. Επομένως, η ζητούμενη $M_r = 53800$.

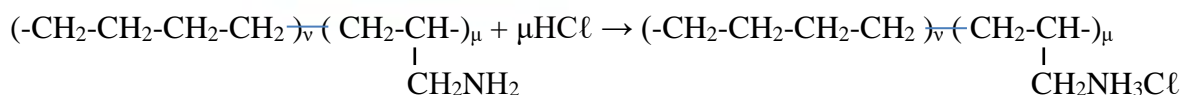
ii) Τα 5,38 g του συμπολυμερούς είναι $n = \frac{5,38}{53800} = 10^{-4}$ mol

Η αντίδραση με το H_2 :



Αντιδρούν 10^{-4} mol του Α με $(v+2\mu) \cdot 10^{-4}$ mol H_2 και παράγονται 10^{-4} mol προϊόντος.

Το προϊόν έχει μ αμινομάδες ($-\text{NH}_2$), οπότε αντιδρά με το HCl με αναλογία mol 1:μ.



Δηλαδή για την εξουδετέρωση των 10^{-4} mol της πολυαμίνης απαιτούνται $\mu \cdot 10^{-4}$ mol HCl. Όμως, η ποσότητα του HCl είναι $n = cV = 0,02$ mol, άρα $\mu \cdot 10^{-4} = 0,02$ ή **$\mu = 200$** .

Η σχετική μοριακή μάζα του συμπολυμερούς Α είναι $M_r = 53800$, επομένως θα ισχύει: $54v + 53\mu = 53800$ ή $54v + 10600 = 53800$ και τελικά **$v = 800$** .

Στην αντίδραση υδρογόνωσης του συμπολυμερούς καταναλώθηκαν $(v+2\mu) \cdot 10^{-4}$ mol H_2 , δηλαδή $(800+400) \cdot 10^{-4} = 0,12$ mol H_2 ($M_r = 2$) ή $0,12 \cdot 2 = 0,24$ g H_2 .