

## ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ 2023

### ΘΕΜΑ Α

A1.  $\gamma$       A2.  $\delta$       A3.  $\beta$       A4.  $\delta$       A5.  $\Sigma - \Lambda - \Sigma - \Lambda - \Lambda$

### ΘΕΜΑ Β

**B1.**  ${}_{7}\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$       2<sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 15  
 ${}_{15}\text{P}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$       3<sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 15  
 ${}_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$       4<sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 15

**α) Ατομική ακτίνα:**  ${}_{7}\text{N} < {}_{15}\text{P} < {}_{33}\text{As}$

Σε μια ομάδα του Π.Π. η ατομική ακτίνα των στοιχείων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω. (Προστίθενται ηλεκτρονιακές στιβάδες στο άτομο, ενώ το δραστικό πυρηνικό φορτίο πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Έτσι, η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας μειώνεται και συνεπώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται.)

**β) Ισχύς βάσεων:**  $\text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2$

Ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων των στοιχείων μιας ομάδας του Π.Π. αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω, οπότε για τα στοιχεία N, P και As η ισχύς των βάσεων αυξάνεται κατά τη σειρά:  $\text{AsH}_3 < \text{PH}_3 < \text{NH}_3$

Για τις βάσεις  $\text{NH}_3$  (ή  $\text{H}-\text{NH}_2$ ) και  $\text{CH}_3-\text{NH}_2$ : Οι υποκαταστάτες H- και  $\text{CH}_3-$  προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, που προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει  $\text{H}^+$ , δηλαδή αυξάνει την ισχύ της βάσης. Ο υποκαταστάτης  $\text{CH}_3-$  προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο, επομένως η βάση  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  είναι ισχυρότερη από την  $\text{NH}_3$ .

**B2.α)**  $\text{CH}_3\text{OH}$  ( $M_r=32$ ):  $\sigma.\beta.=65^\circ\text{C}$  //  $\text{H}_2$  ( $M_r=2$ ):  $\sigma.\beta.=-253^\circ\text{C}$  //  $\text{CH}_4$  ( $M_r=16$ ):  $\sigma.\beta.=-162^\circ\text{C}$

Τα μόρια του υδρογόνου ( $\text{H}_2$ ) και τα μόρια του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) είναι μη πολικά, οπότε σε καθεμιά από τις ουσίες αυτές αναπτύσσονται διαμοριακές δυνάμεις διασποράς (London), οι οποίες είναι ισχυρότερες, όσο μεγαλύτερη είναι η  $M_r$ . Επομένως, οι διαμοριακές δυνάμεις στο μεθάνιο είναι ισχυρότερες από αυτές στο υδρογόνο, με συνέπεια το  $\sigma.\beta.(\text{CH}_4) > \sigma.\beta.(\text{H}_2)$ .

Τα μόρια της μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) είναι πολικά και μάλιστα, επειδή στο μόριο της μεθανόλης υπάρχει δεσμός H-O, μεταξύ των μορίων της αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, πολύ ισχυρότεροι από της δυνάμεις διασποράς στις άλλες δύο ουσίες -και η  $M_r$  της μεθανόλης είναι μεγαλύτερη από τις  $M_r$  των άλλων δύο.

Έτσι, τελικά:  $\sigma.\beta.(\text{CH}_3\text{OH}) > \sigma.\beta.(\text{CH}_4) > \sigma.\beta.(\text{H}_2)$

**β)**  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Με την αύξηση του όγκου του δοχείου πρακτικά μειώνουμε την πίεση. Έτσι, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που αυξάνονται τα ολικά mol των αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά, οπότε θα παραχθεί  $\text{H}_2$  και, συνεπώς, θα αυξηθεί η ποσότητά του.

**B3.α)** Σε υδατικό διάλυμα μονοπρωτικού οξέος, ο βαθμός ιοντισμού του οξέος υπολογίζεται

από το πηλίκο  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c}$

Επίσης, με την αραιώση σε δεκαπλάσιο όγκο, η συγκέντρωση κάθε διαλύματος υποδεκαπλασιάζεται.

Στο διάλυμα Δ1: Αρχικά η συγκέντρωση είναι  $c_1$ , ενώ το  $\text{pH}=2$ , δηλαδή  $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-2}$  M, οπότε

ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha = \frac{10^{-2}}{c_1}$ .

Μετά την αραιώση, η συγκέντρωση είναι  $c_1/10$ , ενώ το  $pH=2,5$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-2,5}$  M, οπότε ο νέος βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha' = \frac{10^{-2,5}}{c_1/10} = \frac{10^{-1,5}}{c_1} > \alpha$

Συμπέρασμα: Το διάλυμα Δ1 περιέχει το ασθενές οξύ HB, του οποίου ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται με την αραιώση σύμφωνα με τον απλοποιημένο τύπο του *Ostwald*  $K_a = \alpha^2 \cdot c$ . (Η  $K_a = \text{σταθ.}$  αφού  $\theta = \text{σταθ.}$ , επομένως με τη μείωση της  $c$  ο  $\alpha$  αυξάνεται)  
Αν το οξύ ήταν ισχυρό, θα είχε  $\alpha=1$  ανεξαρτήτως  $c$ .

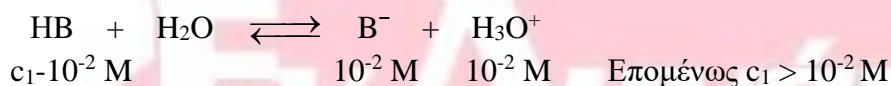
Στο διάλυμα Δ2: Αρχικά η συγκέντρωση είναι  $c_2$ , ενώ το  $pH=2$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M, οπότε ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha = \frac{10^{-2}}{c_2}$ .

Μετά την αραιώση, η συγκέντρωση είναι  $c_2/10$ , ενώ το  $pH=3$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-3}$  M, οπότε ο νέος βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha' = \frac{10^{-3}}{c_2/10} = \frac{10^{-2}}{c_2} = \alpha$

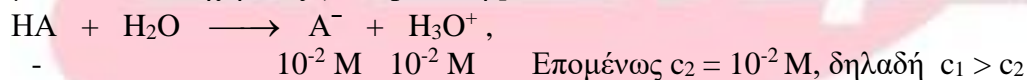
Συμπέρασμα: Το διάλυμα Δ2 περιέχει το ισχυρό οξύ HA, του οποίου ο βαθμός ιοντισμού δεν μεταβάλλεται με την αραιώση, καθώς είναι  $\alpha=1$  ανεξαρτήτως  $c$ . Αν το οξύ ήταν ασθενές, ο  $\alpha$  θα αυξανόταν με τη μείωση της  $c$ , καθώς θα ίσχυε  $K_a = \alpha^2 \cdot c$ .

**β)** Σωστό το i)  $V_1 > V_2$

Διάλυμα Δ1: HB (ασθενές οξύ)  $c_1$ ,  $pH=2$  ή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M



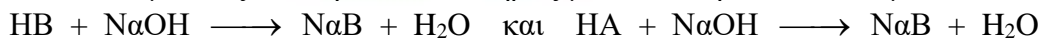
Διάλυμα Δ2: HA (ισχυρό οξύ)  $c_2$ ,  $pH=2$  ή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M



Σε όγκο  $V$  L του Δ1 περιέχονται  $n_{\text{HB}} = c_1 \cdot V$  mol

Σε όγκο  $V$  L του Δ2 περιέχονται  $n_{\text{HA}} = c_2 \cdot V$  mol

Τα δύο διαλύματα εξουδετερώνονται πλήρως με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH:



Σύμφωνα με την πρώτη εξίσωση, τα  $c_1 \cdot V$  mol HB απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση  $n_1 = c_1 \cdot V$  mol NaOH, ενώ σύμφωνα με τη δεύτερη τα  $c_2 \cdot V$  mol HA απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση  $n_2 = c_2 \cdot V$  mol NaOH,

Είναι  $c_1 > c_2$ , δηλαδή  $n_1 > n_2$ . Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα NaOH, άρα και όγκος πρότυπου διαλύματος NaOH, για την πλήρη εξουδετέρωση του Δ1:  $V_1 > V_2$

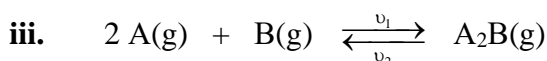
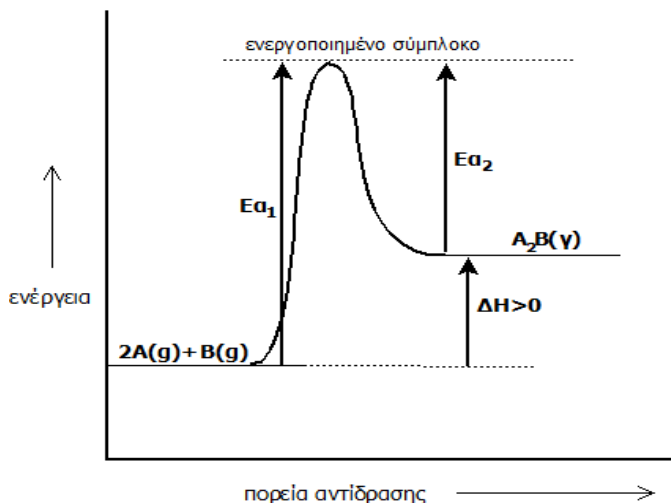
**B4.α) i.** Σωστό **ii.** Λάθος **iii.** Λάθος

**β) i.** Σύμφωνα με τον νόμο *Lavoisier-Laplace*: Το ποσό της θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά τη σύνθεση 1 mol μιας χημικής ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία, είναι ίσο με το ποσό της θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ένωσης στα συστατικά της στοιχεία.

Ή αλλιώς: Αν κατά τον σχηματισμό 1 mol μιας ουσίας παρατηρείται μεταβολή ενθαλπίας  $\Delta H_1$ , κατά τη διάσπαση 1 mol της ίδιας ουσίας στα στοιχεία της παρατηρείται  $\Delta H_2 = -\Delta H_1$ .

ii. Με βάση το διάγραμμα «ενέργεια-πορεία αντίδρασης» για μια ενδόθερμη αντίδραση, προκύπτει ότι η σχέση που συνδέει τα μεγέθη  $\Delta H_1^0$ ,  $E_{a1}$  και  $E_{a2}$  είναι:

$$E_{a1} = E_{a2} + \Delta H_1^0$$

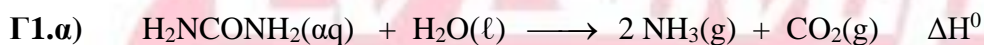


Εφόσον η αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις, ο νόμος ταχύτητας της προς τα δεξιά αντίδρασης είναι  $v_1=k_1[A]^2[B]$  και αντίστοιχα της προς τα αριστερά  $v_2=k_2[A_2B]$

Στην ισορροπία, όμως, έχουμε  $v_1=v_2$ , οπότε:  $k_1[A]^2[B]=k_2[A_2B]$  ή  $\frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} = \frac{k_1}{k_2} = \text{σταθ.}$

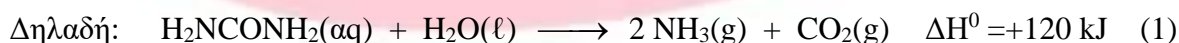
Όμως, η σταθερά ισορροπίας  $K_c = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]}$ , επομένως  $K_c = \frac{k_1}{k_2}$ .

## ΘΕΜΑ Γ



Είναι  $\Delta H^0 = \Delta H_f^0(\text{προϊόντων}) - \Delta H_f^0(\text{αντιδρώντων})$

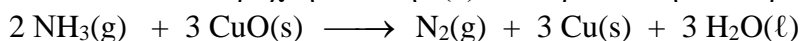
$$\text{Άρα: } \Delta H^0 = [2 \cdot \Delta H_f^0(NH_3(g)) + \Delta H_f^0(CO_2(g))] - [\Delta H_f^0(H_2NCONH_2(aq)) + \Delta H_f^0(H_2O(l))] = [2 \cdot (-46) + (-394)] - [(-320) + (-286)] = +120 \text{ kJ}$$



$M_r(\text{ουρίας})=60$ , οπότε  $n_{\text{ουρίας}} = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ mol}$

Σύμφωνα με την (1), όταν αντιδρούν 0,1 mol ουρίας, απορροφώνται  $0,1 \cdot 120 = 12 \text{ kJ}$ . Παράλληλα, παράγονται και  $2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ mol NH}_3$ .

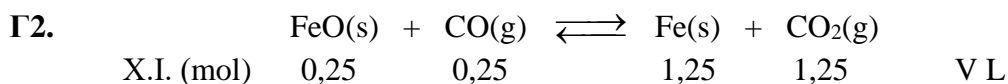
**β)** Τα 0,2 mol  $NH_3$  που παράχθηκαν στην (1), αντιδρούν στην αντίδραση (2):



Μέχρι τη χρονική στιγμή  $t=10 \text{ s}$  έχουν αντιδράσει  $0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol NH}_3$ .

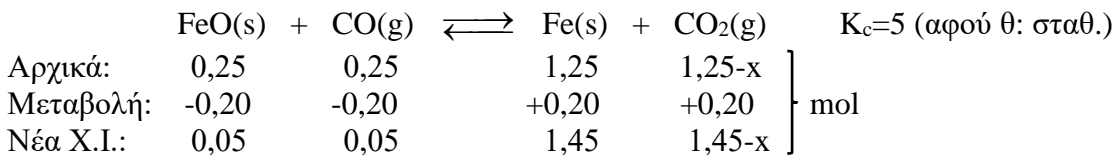
$$\text{Επομένως, για το χρονικό διάστημα } 0-10 \text{ s: } v = -\frac{\Delta[NH_3]}{2 \cdot \Delta t} = -\frac{-0,04 \text{ mol}}{2 \cdot 10 \text{ s}} = 0,004 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Ισχύει  $v = \frac{1}{2} v_{NH_3}$ , άρα για το ίδιο διάστημα:  $v_{NH_3} = 2v = 0,008 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$



$$\text{Στη Χ.Ι. ισχύει: } K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} = \frac{\frac{1,25}{V}}{\frac{0,25}{V}} = 5$$

Με την απομάκρυνση ποσότητας, έστω  $x$  mol,  $\text{CO}_2$  η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η ποσότητα του  $\text{CO}$  τελικά μειώνεται στο  $1/5$  της αρχικής, δηλαδή γίνεται  $0,05$  mol. Επομένως, αντιδρούν  $0,2$  mol  $\text{CO}$ :



$$\text{Στη νέα Χ.Ι. ισχύει: } K_c = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \Rightarrow \dots 5 = \frac{1,45-x}{0,05} \text{ και τελικά } x=1,2.$$

**Γ3.** (Δ<sub>A</sub>) Υδατικό διάλυμα  $\text{NaHCO}_3$  (Δ<sub>B</sub>) Υδατικό διάλυμα  $\text{I}_2+\text{NaOH}$

**ΜΙΓΜΑ (1):** Το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  αντιδρά με το Δ<sub>A</sub> ελευθερώνοντας αέριο  $\text{CO}_2$  με τη μορφή φουσαλίδων. // Κανένα συστατικό του (1) δεν αντιδρά με το Δ<sub>B</sub>.

**ΜΙΓΜΑ (2):** Το  $\text{HCOOH}$  αντιδρά με το Δ<sub>A</sub> ελευθερώνοντας αέριο  $\text{CO}_2$  με τη μορφή φουσαλίδων. // Η  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  αντιδρά με το Δ<sub>B</sub> (αλογονοφορμική αντίδραση) προκαλώντας την καταβύθιση κίτρινου στερεού ( $\text{CHI}_3$ ).

**ΜΙΓΜΑ (3):** Κανένα συστατικό δεν αντιδρά με το Δ<sub>A</sub>. // Η  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  αντιδρά με το Δ<sub>B</sub> (αλογονοφορμική αντίδραση) προκαλώντας την καταβύθιση κίτρινου στερεού ( $\text{CHI}_3$ ).

Επομένως:

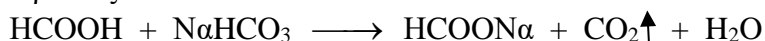
Παίρνουμε από κάθε μίγμα δύο δείγματα και προσθέτουμε το 1<sup>ο</sup> σε μέρος του διαλύματος Δ<sub>A</sub> και το 2<sup>ο</sup> σε μέρος του Δ<sub>B</sub>.

Αν στο Δ<sub>A</sub> παρατηρηθεί έκλυση αερίου ενώ στο Δ<sub>B</sub> δεν παρατηρηθεί μεταβολή, τότε πρόκειται για το μίγμα (1).

Αν στο Δ<sub>A</sub> παρατηρηθεί έκλυση αερίου και στο Δ<sub>B</sub> καταβύθιση κίτρινου στερεού, τότε πρόκειται για το μίγμα (2).

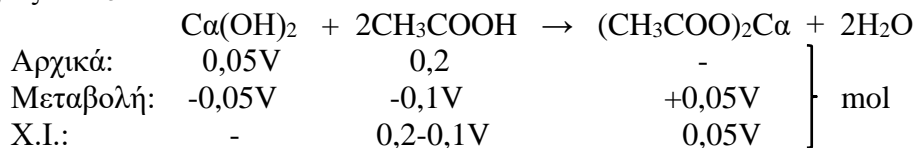
Αν στο Δ<sub>A</sub> δεν παρατηρηθεί μεταβολή ενώ στο Δ<sub>B</sub> παρατηρηθεί καταβύθιση κίτρινου ιζήματος, τότε πρόκειται για το μίγμα (3).

Οι ζητούμενες αντιδράσεις είναι:



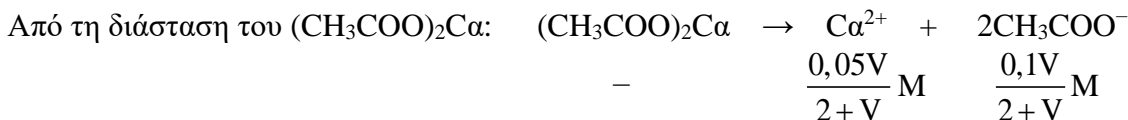


**Δ3.** Είναι  $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}=0,1 \cdot 2=0,2 \text{ mol}$  και  $n_{\text{Ca(OH)}_2}=0,05 \cdot V \text{ mol}$  (V L: ο όγκος του διαλύματος)  
 Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει κατά την αντίδραση εξουδετέρωσης που πραγματοποιείται, να εξουδετερωθεί πλήρως η ισχυρή βάση  $\text{Ca(OH)}_2$  και να περισσέψει το ασθενές οξύ  $\text{CH}_3\text{COOH}$ :



Το τελικό διάλυμα όγκου  $(2+V) \text{ L}$  περιέχει  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$  με συγκεντρώσεις:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(0,2 - 0,1V) \text{ mol}}{(2+V) \text{ L}} = \frac{0,2 - 0,1V}{2+V} \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}} = \frac{0,05V}{2+V} \text{ M}$$



Δηλαδή το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό αφού περιέχει:

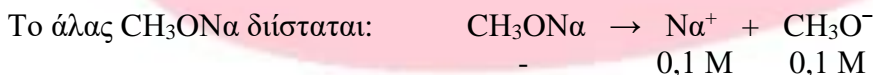
- το ασθενές οξύ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  σε συγκέντρωση  $c_{\alpha} = \frac{0,2 - 0,1V}{2+V} \text{ M}$  και

- τη συζυγή του βάση  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  σε συγκέντρωση  $c_{\beta} = \frac{0,1V}{2+V} \text{ M}$

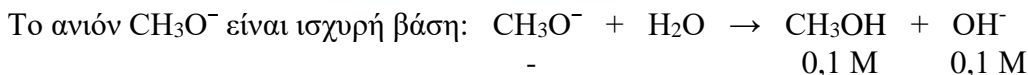
Είναι  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{0,2 - 0,1V}{0,1V}$  και τελικά  $V=1$ .

Δηλαδή, ο όγκος του διαλύματος  $\text{Ca(OH)}_2$  ήταν 1 L.

**Δ4.** Το διάλυμα Y3 έχει συγκέντρωση  $c = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$ .



Το κατιόν  $\text{Na}^+$  δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από την ισχυρή βάση  $\text{NaOH}$ .



Δηλαδή, στο διάλυμα Y3 η συγκέντρωση  $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M}$ , οπότε  $\text{pOH}=1$  και επομένως  $\text{pH}=13$ .