

## ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

### ΘΕΜΑ Α

A1. γ

A2. γ

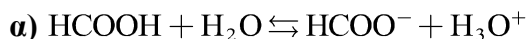
A3. β

A4. γ

A5. α

### ΘΕΜΑ Β

B1.



Με την προσθήκη  $\text{H}_2\text{O}$ , η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει την μεταβλητή, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier δηλαδή προς τα δεξιά.

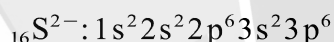
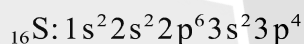
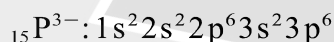
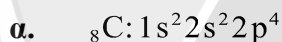
Ταυτόχρονα όμως λόγω της αραιώσης, οι συγκεντρώσεις των σωμάτων μειώνονται. Καθώς η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά τα  $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$  αυξάνονται αλλά όχι τόσο ώστε να αναιρεθεί πλήρως η μεταβολή. Συνεπώς η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  μειώνεται σε σχέση με την αρχική. Επίσης, επειδή τα  $n_{\text{HCOO}^-}$  αυξάνονται τότε ο βαθμός ιοντισμού (α) θα αυξηθεί.



Επίδραση κοινού ιόντος με κοινό ιόν τα  $\text{H}_3\text{O}^+$

Με την προσθήκη αέριο  $\text{HCl}$ , το οποίο είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης παράγονται  $\text{H}_3\text{O}^+$ , συνεπώς η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  αυξάνεται. Έτσι η ισορροπία (1) θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη που τείνει να αναιρέσει την μεταβολή, σύμφωνα με τον Le Chatelier, άρα προς τα αριστερά. Εφόσον ο όγκος του διαλύματος παραμένει σταθερός, τελικά η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  αυξάνεται σε σχέση με την αρχική καθώς δεν αναιρείται πλήρως η μεταβολή αφού τα  $n_{\text{HCOO}^-}$  μειώνεται, άρα μειώνεται ο βαθμός ιοντισμού (α)

B2.



β. Τα ανιόντα  $\text{P}^{3-}$  και  $\text{S}^{2-}$  είναι ισοηλεκτρονιακά. Συνεπώς αυτό που καθορίζει το μέγεθος των δύο σωματιδίων είναι το πυρηνικό φορτίο (Z). Το σωματίδιο  $\text{S}^{2-}$  έχει ένα επιπλέον πρωτόνιο στον πυρήνα, συνεπώς έλκει τα  $e^-$  της εξωτερικής στοιβάδας

πιο ισχυρά και πιο κοντά με αποτέλεσμα να έχει μικρότερο μέγεθος. Συνεπώς ισχύει  $r_{S^{2-}} < r_{P^{3-}}$ . Μεταξύ του ουδέτερου ατόμου  ${}_{16}S$  και του ανιόντος  ${}_{16}S^{2-}$ , το  $S^{2-}$  έχει δύο περισσότερα  $e^-$  στην εξωτερική στοιβάδα με αποτέλεσμα να αυξάνεται το ηλεκτρονικό νέφος και άρα το μέγεθός του. Συνεπώς ισχύει  $r_{16S} < r_{16S^{2-}}$ . Το άτομο του  ${}_8O$  έχει τα  $e^-$  του κατανεμημένα κατά μία στοιβάδα λιγότερη. Έχει το μικρότερο μέγεθος από όλα τα σωματίδια. Άρα ισχύει:  $r_{8O} < r_{16S} < r_{16S^{2-}} < r_{15P^{3-}}$

**B3.**

Το  $H_2O$  είναι ένας πολικός διαλύτης ενώ ο  $CCl_4$  είναι λόγω γεωμετρίας ένας μη πολικός διαλύτης. Σύμφωνα με την έκφραση «τα όμοια διαλύουν όμοια», το  $H_2O$  μπορεί να διαλύσει τις περισσότερες ιοντικές ενώσεις και τα πολικά μόρια ενώ ο  $CCl_4$  τα μη πολικά μόρια. Συνεπώς:

α. Το  $KCl$  είναι ιοντική ένωση και διαλύεται καλύτερα στο  $H_2O$ .

β. Το εξάνιο ( $C_6H_{14}$ ) είναι υδρογονάνθρακας, λόγω γεωμετρίας η συνισταμένη διπολική ροπή είναι  $\mu_{ολ} = 0$  και άρα μη πολικό μόριο, συνεπώς διαλύεται καλύτερα στον  $CCl_4$

γ. Η  $CH_3OH$  είναι ένα πολικό μόριο, το οποίο μπορεί και αναπτύσσει δεσμούς H μεταξύ των μορίων αλλά και με το  $H_2O$  άρα διαλύεται καλύτερα στο  $H_2O$

**B4.**  $2A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftharpoons 2\Gamma_{(g)}$  (1)

α. Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι, όταν η απόδοση είναι ίδια (και στις δύο πιέσεις), η θερμοκρασία είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει την χημική ισορροπία (1) αλλά ταυτόχρονα επηρεάζει και την απόδοση. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία αποκτά την ίδια απόδοση άρα η προς τα δεξιά αντίδραση ευνοείται από τη χαμηλή θερμοκρασία άρα σύμφωνα με τον Le Chatelier όταν η θερμοκρασία μειώνεται η ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που εκλύεται θερμότητα, προς την εξώθερμη, άρα η αντίδραση (προς τα δεξιά) είναι εξώθερμη.

β. Παρατηρούμε από το διάγραμμα ότι στην ίδια θερμοκρασία θ η απόδοση (α) σε πίεση  $P_2$  είναι μεγαλύτερη από ότι σε πίεση  $P_1$ . Για να αυξηθεί η απόδοση θα πρέπει η ισορροπία (1) να μετατοπιστεί προς τα δεξιά. Σύμφωνα με την Le Chatelier όταν η πίεση αυξάνεται λόγω μεταβολής του όγκου τότε, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη που παράγονται λιγότερα mol αερίων σωμάτων δηλαδή προς τα δεξιά (2 mol  $\Gamma$  έναντι 3 mol A και B, από την στοιχειομετρική αναλογία της ισορροπίας). Με την μείωση του όγκου του δοχείου, αυξάνεται στιγμιαία η πίεση, υπό σταθερή θερμοκρασία θ και επειδή δεν αναιρείται πλήρως η μεταβολή τελικά η  $P_2 > P_1$

**ΘΕΜΑ Γ**
**Γ1.**

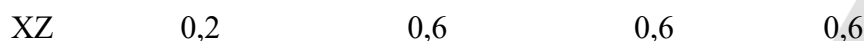
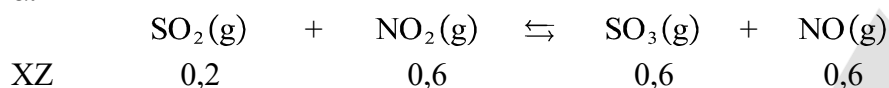

Αναγωγικό : ο Cu οξειδώνεται καθώς από  $\text{Cu}^0$  μεταβαίνει στην οξειδωτική κατάσταση  $\text{Cu}^{2+}$

Οξειδωτικό : Το S του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ανάγεται από +6 σε +4 επομένως είναι οξειδωτικό



Αναγωγικό: ο Fe οξειδώνεται καθώς από  $\text{Fe}^0$  μεταβαίνει στην οξειδωτική κατάσταση  $\text{Fe}^{3+}$

Οξειδωτικό: Το N του  $\text{HNO}_3$  καθώς ανάγεται από αριθμό οξείδωσης +5 σε +4

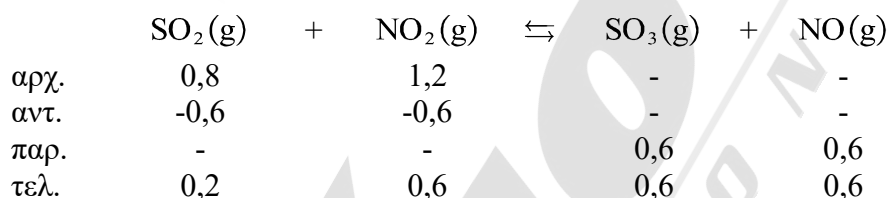
**Γ2.**
**α.**


$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{\frac{0,6}{1} \cdot \frac{0,6}{1}}{\frac{0,2}{1} \cdot \frac{0,6}{1}} = \frac{0,6}{0,2} = 3, \text{ άρα για την παραπάνω αντίδραση}$$

$$K_c = 3$$

**β.** Για την απόδοση της αντίδρασης παρατηρώ ότι εφόσον τα παραγόμενα mol προϊόντα είναι 0,6, τότε καταναλώνονται από τις αρχικές ποσότητες των αντιδρώντων 0,6 mol, καθώς με βάση τους στοιχειομετρικούς συντελεστές έχω 1:1 αντίδραση Άρα  $n_{\text{SO}_2(\text{αρχ})} = 0,6 + 0,2 = 0,8 \text{ mol}$

$$n_{\text{NO}_2(\text{αρχ})} = 0,6 + 0,6 = 1,2 \text{ mol}$$

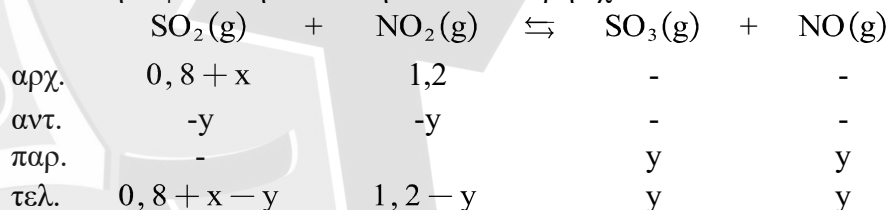


Σε έλλειμμα βρίσκεται το  $\text{SO}_2(\text{g})$  επομένως

$$\alpha = \frac{n_{\text{πρακ}}}{n_{\text{θεωρ}}} = \frac{0,6}{0,8} = \frac{6}{8} = 0,75 \text{ ή } 75\%$$

**γ.** Στα αρχικά mol με προσθήκη ποσότητας  $\text{SO}_2(\text{g})$  έτσι ώστε να είναι σε περίσσεια θα έχω  $n_{\text{SO}_2(\text{g})} = 0,8 + x \text{ mol}$  και  $n_{\text{NO}_2} = 1,2 \text{ mol}$

Εφόσον  $n_{\text{SO}_2} > n_{\text{NO}_2}$  (λόγω περίσσειας) θα έχω ότι το  $\text{NO}_2$  θα μου δώσει την απόδοση. Εφόσον η απόδοση είναι σταθερή έχω :



Η απόδοση είναι σταθερή και υπολογίζεται με βάση τα mol του  $\text{NO}_2$  (είναι πλέον σε έλλειμμα)

Άρα :  $\alpha = 75\%$  ή  $0,75$

$$0,75 = \frac{n_{\text{πρακ}}}{n_{\text{θεωρ}}} = \frac{y}{1,2} \Rightarrow y = 0,9$$

Επομένως

	$\text{SO}_2(\text{g})$	+	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{SO}_3(\text{g})$	+	$\text{NO}(\text{g})$
αρχ.	$0,8 + x$		$1,2$				
αντ.	$-0,9$		$-0,9$				
παρ.	-		-		$0,9$		$0,9$
τελ.	$0,8 + x - 0,9$		$0,9$		$0,9$		$0,9$

Ο όγκος είναι σταθερός και η Κc παραμένει σταθερή λόγω θερμοκρασίας. Άρα

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]} = \frac{\frac{0,9}{1} \cdot \frac{0,9^2}{1}}{\frac{x-0,1}{1} \cdot \frac{0,9}{1}} \Rightarrow \beta' = \frac{0,9 \cdot \beta'}{x-0,1} \Rightarrow x-0,1 = 0,9 \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

Άρα θα πρέπει να προστεθεί 1 mol ουσίας  $\text{SO}_2$

### Γ3.

α. Για την αντίδραση:  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

ο νόμος ταχύτητας θα είναι:  $v = k[\text{NO}]^x[\text{O}_2]^y$

$$\left. \begin{array}{l} \text{πείραμα 1: } | \quad 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} = k[2 \cdot 10^{-2}]^x [5 \cdot 10^{-3}]^y \\ \text{πείραμα 2: } | \quad 12,8 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} = k[4 \cdot 10^{-2}]^x [5 \cdot 10^{-3}]^y \end{array} \right\} \div$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-3}}{12,8 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{2 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}}\right)^x \Leftrightarrow \frac{1}{4} = \left(\frac{1}{2}\right)^x \Leftrightarrow x = 2$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{πείραμα 3: } | \quad 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} = k[2 \cdot 10^{-2}]^x [2,5 \cdot 10^{-3}]^y \\ \text{πείραμα 4: } | \quad 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} = k[2 \cdot 10^{-2}]^x [5 \cdot 10^{-3}]^y \end{array} \right\} \div$$

$$\frac{1,6 \cdot 10^{-3}}{3,2 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}}\right)^y \Leftrightarrow \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^y \Leftrightarrow y = 1$$

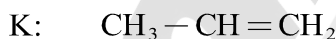
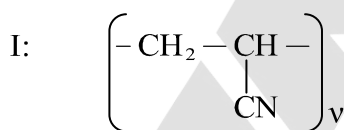
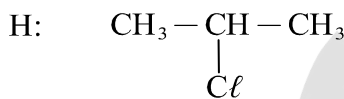
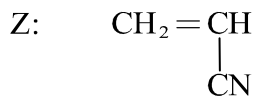
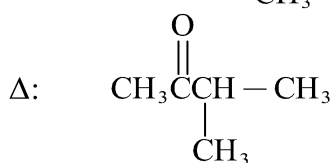
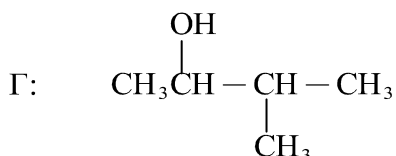
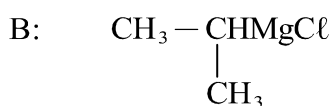
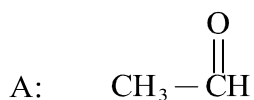
Επομένως :

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

β. Από πείραμα 1:  $k \cdot (2 \cdot 10^{-2} \text{ M})^2 (5 \cdot 10^{-3} \text{ M}) = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s}$

$$4 \cdot 10^{-4} \text{ M}^2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot k = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M/s} \Leftrightarrow 20 \cdot 10^{-4} \text{ M}^3 \cdot k = 3,2 \text{ M/s} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow k = \frac{3,2 \text{ M}^{-2}/\text{s}}{2 \cdot 10^{-3}} \Leftrightarrow k = 1,6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

**ΘΕΜΑ Δ**
**Δ1.**

**Δ2.**

 Έστω  $x$  Μ η  $[\text{HCl}]$ 

 Στο ισοδύναμο σημείο όπου  $V_{\text{προτ(στ)}} = 60 \text{ mL} = 0,06 \text{ L}$ 

 Στο σημείο όπου  $[\text{OH}^-] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  και  $V_{\text{προτ}} = 20 \text{ mL}$  ή  $0,02 \text{ L}$  τότε  $n_{\text{HCl}} = 0,02x$ 

	$\text{RNH}_2$	+	$\text{HCl}$	$\rightleftharpoons$	$\text{RNH}_3\text{Cl}$
αρχ.	$0,06x$		$0,02x$		-
αντ.	$0,02x$		$0,02x$		-
παρ.	-		-		$0,02x$
τελ.	$0,04x$		-		$0,02x$

$$V_{\text{τελ}} = V_{\text{προτ}} + V_{\text{ογκ}}$$

$$[\text{RNH}_2] = C_{\text{βάσης}} = \frac{0,04x}{V_{\text{τελ}}}$$

$$[\text{RNH}_3] = C_{\text{οξέος}} = \frac{0,02x}{V_{\text{τελ}}}$$



Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{RNH}_2/\text{RNH}_3^+$  και σύμφωνα με την εξίσωση Henderson-Hasselbalch

$$[\text{OH}] = K_b \cdot \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \Rightarrow 8 \cdot 10^{-4} = K_b \cdot \frac{\frac{0,04x}{y_{\text{τελ}}}}{\frac{0,02x}{y_{\text{τελ}}}} \Rightarrow 8 \cdot 10^{-4} = K_b \cdot 2 \Rightarrow K_b = 4 \cdot 10^{-4}$$

**Δ3.**

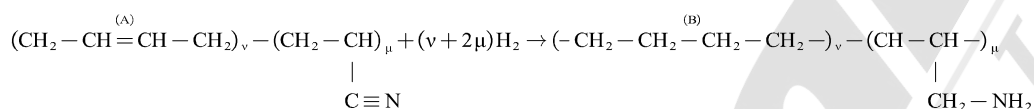
$$\text{i) } \Pi V = nRT \Rightarrow \Pi V = \frac{m}{M_{r_A}} RT \Rightarrow M_{r_A} = \frac{mRT}{\Pi V} = \frac{53,8 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,082 \cdot 0,3} \Rightarrow$$

$$M_{r_A} = 53.800$$

$$T = \theta^\circ\text{C} + 273 = 27 + 273 = 300 \text{ K}$$

$$\text{ii) } n_A = \frac{m}{M_r} = \frac{5,38}{53800} = 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{HCl}} = c \cdot v = 1 \cdot 0,02 = 0,02 \text{ mol}$$



$$1 \text{ mol A} \\ 10^{-4}$$

$$(v + 2\mu) \text{ mol H}_2 \\ (v + 2\mu) \cdot 10^{-4}$$

$$1 \text{ mol B} \\ 10^{-4}$$

Στο προϊόν Β περιέχονται  $\mu$  φορές η ομάδα  $-\text{NH}_2$  άρα

$$10^{-4} \cdot \mu = n_{\text{HCl}} \Rightarrow 10^{-4} \cdot \mu = 2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \mu = 200$$

Από το  $M_r$  του Α έχουμε:

$$M_{r_A} = v \cdot 54 + 200 \cdot 53 \Rightarrow 53800 = 54v + 10600 \Rightarrow 54v = 43200 \Rightarrow v = 800$$

$$n_{\text{H}_2} = (v + 2\mu) \cdot 10^{-4} = (800 + 2200) \cdot 10^{-4} = 0,12 \text{ mol}$$

$$M_{r_{\text{H}_2}} = 2 \cdot A_{r_{\text{H}}} = 2$$

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot M_{r_{\text{H}_2}} = 0,12 \cdot 2 = 0,24 \text{ g H}_2$$