ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ 18 6 2021

ΘΕΜΑ Α

Α1: β

Α2: γ

Α3: α

Α4: β

Α5: δ

ΘΕΜΑ Β

Β1. α) $11Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$: 3η Περίοδος
1η Ομάδα

$16S: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: 3η Περίοδος
16η Ομάδα

$19K: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$: 4η Περίοδος
1η Ομάδα

Η ατομική ακτίνα στον Περιοδικό Πίνακα αυξάνεται κατά μήκος μιας περιόδου από τα δεξιά προς τα αριστερά και σε μια ομάδα από πάνω προς τα κάτω.
Επομένως, $r_s < r_{Na} < r_K$

β) $r_{Na} > r_s$ άρα το Na αποβάλει ευκολότερα e^-
Επίσης, αύξηση του δραστικού πυρηνικού φορτίου Z^* συνεπάγεται αύξηση της ελκτικής δύναμης του πυρήνα στο e^- της εξωτερικής στοιβάδας που αποσπάται, άρα χρειάζεται μεγαλύτερη ενέργεια 1ου ιοντισμού για να αποσπαστεί.

- $Z_{Na} = Z - S = 11 - 10 = 1$ όπου S:σταθερά προασπίσης
- $Z_s = Z - S = 16 - 10 = 6$

Επομένως: $Ei_{1s} > Ei_{1Na}$

Β2. **α)** $2C_rO_{4(aq)}^{2-} + 2H_3O^+{}_{(aq)} \rightleftarrows Cr_2O_{7(aq)}^{2-} + 3H_2O_{(\ell)}$

κίτρινο πορτοκαλί

$$\boldsymbol{H_2SO_4 + H_20 \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-}$$

Προσθέτοντας $H_2SO_{4(aq)}$ δηλαδή H_3O^+ αυξάνεται η $[H_3O^+]$ οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, οπότε θα μειωθεί η $[CrO_4^{2-}]$, θα αυξηθεί η $[Cr_2O_7^{2-}]$και το διάλυμα θα χρωματιστεί **πορτοκαλί**.

β) $NaOH \rightarrow Na^+ + {}^-OH$

Προσθέτοντας τη βάση $NaOH_{(aq)}$ ουσιαστικά προσθέτουμε ^-OH τα οποία θα αντιδράσουν με τα H_3O^+ ($H_3O^+ + {}^-OH \rightarrow 2\,H_2O$) της ισορροπίας και θα μειωθεί η $[H_3O^+]$ οπότε η Χ.Ι. θα μετατοπιστεί σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier προς τα αριστερά μειώνοντας τη $[Cr_2O_7^{2-}]$και αυξάνοντας τη $[CrO_4^{2-}]$ και το διάλυμα θα χρωματιστεί **κίτρινο**.

Β3. Σύμφωνα με Planck και Bohr ισχύει :

$$\mathbf{\Delta E = [E_f - E_i] = E_{\varphi\omega\tau.} = h * f}$$

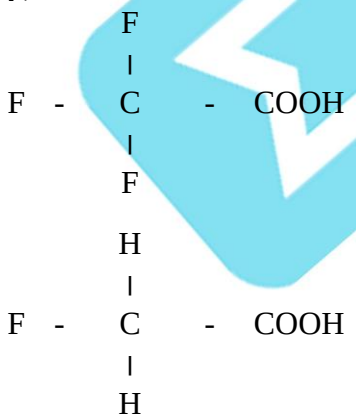
Δεδομένου ότι το $_2He^+$ είναι υδρογονοειδές, οπότε δεν υπάρχουν απώσεις ηλεκτρονίων και η ενέργεια υποστοιβάδας καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n, ισχύει ότι $E_{3s} = E_{3d}$ οπότε η ΔΕ θα είναι ίδια και για τις 2 μεταπτώσεις επομένως θα είναι ίσες και οι συχνότητες μετάπτωσης.

Β4. α) Ισχύει ότι **↓pKa→↑Ka→↑** ισχύς οξέος

Όσο πιο ισχυρό -Ι επαγωγικό φαινόμενο τόσο περισσότερο απομακρύνεται το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού μεταξύ του Ο και του Η του καρβοξυλίου του οξέος από το Η οπότε, ο δεσμός αυτός γίνεται ασθενέστερος και το οξύ χάνει ευκολότερα το H^+ του (ισχυρότερο οξύ).

Επομένως: **C_6H_5 - < HO - < F - < NO_2 -**

β)



pKa = - 0,25

pKa = 2,7

Το pKa του CF_3COOH είναι πολύ μικρότερο από το pKa του CFH_2COOH οπότε το Ka του CF_3COOH θα είναι μεγαλύτερο του Ka του CFH_2COOH λόγω της σχέσης pKa = - logKa

Το CF_3COOHέχει 3 υποκατάστατες (F) με ισχυρό - Iεπαγωγικό φαινόμενο ενώ το CFH_2COOHμόνο 1 οπότε το CF_3COOHαπελευθερώνει πιο εύκολα H^+ άρα είναι και ισχυρότερο οξύ.

Β5. Η δομή Α λόγω συμμετρίας των υποκατάστατων (οι όμοιοι δεσμοί είναι σε ευθύγραμμη διάταξη και η ένωση είναι επίπεδη) έχει συνολική διπολική ροπή μηδέν (μ=0) σε αντίθεση με τη δομή Β η οποία λόγω μη συμμετρίας θα έχει συνολική διπολική ροπή διαφορετική του μηδενός (μ≠0). Επομένως, η δομή Β ως πολική θα διαλύεται περισσότερο σε έναν πολικό διαλυτή όπως το νερό.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1) $a) Y_1: HA, Ka = 10^{-6}, V = 20ml = 0{,}02L$

Πρότυπο δ/μα: NaOH $\left.\begin{matrix} C = O,2M \\ V_{IΣ} = 20ml \end{matrix}\right\} \rightarrow \quad n = 4 \cdot 10^{-3} mol$

Στο Ι.Σ έχουμε πλήρη εξουδετέρωση:

$$\begin{matrix} HA & + & NaOH & \rightarrow & NaA & + & H_2O \\ = 4 \cdot 10^{-3} mol & & 4 - 10^{-3} mol & & & & \end{matrix}$$

Άρα : HA: $\left.\begin{matrix} V = 0{,}02L \\ n = 4 \cdot 10^{-3} mol \end{matrix}\right\} \rightarrow C_{HA} = \frac{4 \cdot 10^{-3} mol}{0{,}02L} = 0{,}2$ M

$$C_{HA} = 0{,}2M$$

β)

Γενικά

$$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$$

αρχ. $xmol$ $\frac{x}{2} mol$ -

τελ. $\frac{x}{2} mol$ - - $\frac{x}{2} mol$

Πριν το Ι.Σ. έχουμε ρυθμιστικό, άρα ισχύει η εξ. Heiderson-Hasslbolch

pH = $pK_α + \log \frac{C_β}{C_o}$

όμως όταν $V_{NaOH} = \frac{V_{IΣ}}{2}$ έχουμε Cβ=Co οπότε pH=$pK_α$

Οπότε ισχύει ότι : $V_{NaoH} = \frac{V_{IΣ}}{2}$ τότε $pH = pKa$

$$V = \frac{20ml}{2} = 10ml \rightarrow pH = pKa \rightarrow pH = -\log 1\,0^{-6}$$

pH= 6

Γ2. α) Y_2 : B , $K_b=10^{-6}$, V = 20 mL
C = 0,2 M

Πρότυπο διάλυμα: HCl: C = 0,2M
$V_{IΣ}$ = ;

Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει:
$n_B = n_{HCl}$
$C_B \cdot V_B = C_{HCl} \cdot V_{IΣ}$

$$V_{IΣ} = \frac{\boxed{0,2M} \cdot 0,02L}{\boxed{0,2M}}$$

$V_{IΣ}$= 0,02 L ή 20mL

β)

$$\left.\begin{matrix} B: V = 20mL \\ C = 0,2m \end{matrix}\right\} \Rightarrow n_B = 4 \cdot 10^{-3} mol$$

$$\left.\begin{matrix} HCl: V_{IΣ} = 20mL \\ C = 0,2m \end{matrix}\right\} \Rightarrow n_{HCl} = 4 \cdot 10^{-3} mol$$

Επομένως:

n(mol)	B	+	HCl	⟶	BHCl
$\alpha\rho\chi.$	$4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		–
$\alpha/\pi.$	$-4 \cdot 10^{-3}$		$-4 \cdot 10^{-3}$		$+4 \cdot 10^{-3}$
$\tau\varepsilon\lambda.$	–		–		$4 \cdot 10^{-3}$

Τελικά στο ΙΣ:

$$\left.\begin{matrix} BHCl : n = 4 \cdot 10^{-3}\ mol \\ V_{OΛ} = 40mL = 0,04L \end{matrix}\right\} C_{BHCl} = \frac{n}{V}$$

$$C_{BHCl} = \frac{\boxed{4} \cdot 10^{\boxed{-3}} ml}{\boxed{4} \cdot 10^{\boxed{-2}} L} = 0,1M$$

Το άλας BHCl διίσταται:

BHCl	→	BH^+	+	Cl^-
0,1 M		0,1 M		0,1 M

Το ιον BH^+ ιοντίζεται οπότε:

C	BH^+	+	H_2O	⇌	B	+	H_3O^+
αρχ.	0,1				-		-
α/π.	– x				+ x		+ x
Ι.Ι.	0,1-x				x		x

$$Ka_{BH^+} = \frac{[B]\cdot[H_3O^+]}{[BH^+]}$$
$$\frac{Kw}{Kb_B} = \frac{x\cdot x}{0,1-x}$$

Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις οπότε 0,1-x ≈ 0,1

$$\frac{10^{-14}}{10^{-6}} = \frac{x^2}{0,1}$$
$$10^{-8} = \frac{x^2}{10^{-1}}$$
$$x^2 = 10^{-9}$$
$$x = 10^{-4,5}$$
$$[H_3O^+] = 10^{-4,5}M$$
$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 1\,0^{-4,5}$$

$\boldsymbol{pH_{I\Sigma} = 4,5}$

Γ3. Ογκομέτρηση Υ1

$HA: C = 0,2m, V = 20ml,\ n = 4\cdot10^{-3}mol$

$NaOH: C = 0,2m, V = 20mL,\ n = 4\cdot10^{-3}mol$

Στο Ι.Σ έχουμε:

n	HA	$+$	$NaOH$	$\rightarrow$	NaA	$+$	H_2O
αρχ	$4\cdot10^{-3}$		$4\cdot10^{-3}$				
α/π	$-4\cdot10^{-3}$		$-4\cdot10^{-3}$		$+4\cdot10^{-3}$		
τελ.	-		-		$4\cdot10^{-3}$		

Τελικά: $NaA: n = 4\cdot10^{-3}mol$

στο Ι.Σ. $Vo\lambda = 40ml = 40\cdot10^{-3}L$

$$C_{NaA} = \frac{n}{V} = \frac{4\cdot\cancel{10^{-3}}mol}{40\cdot\cancel{10^{-3}}L}$$
$$C_{NaA} = 0,1M$$

Διάσταση NaA:

$NaA \rightarrow Na + + A^-$

$0,1m \quad 0,1m \quad 0,1m$

Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό επειδή προέρχεται από ισχυρή βάση ($NaOH$)

Επομένως

C	$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH$		
αρχ	0,1	-	-
α/π	- x	+ x	+ x
II	0,1-x	x	x

$$Kb_{A-} = \frac{[HA]\cdot[QA]}{[A^-]}$$

$$\frac{K_W}{K_{aHA}} = \frac{x\cdot x}{0{,}1-x}$$

$$\frac{10^{-14}}{10^{-6}} = \frac{x^2}{0{,}1}$$

Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις οπότε 0,1-x=0,1

$$x^2 = 10^{-9}$$
$$x = 10^{-4,5}$$
$$[-OH] = 10^{-4,5}m$$
$$POH = -log.[-OH] = -log\,1\,0^{-4,5} = 4{,}5$$
$$PH = 14 - POH = 14 - 4{,}5 \rightarrow \boldsymbol{pH_{I.I} = 9,5}$$

Περιοχή pHαλλαγής χρώματος των δεικτών: $pKa - 1 \leq pH \leq pKa + 1$

i) κίτρινο της αλιζαρίνης pKa =11
άρα: $10 \leq pH \leq 12$

ii) πορφυρό της βρωμοκρεσόλης $pKa = 6{,}4$
άρα: $5{,}4 \leq pH \leq 7{,}4$

iii) ηλιανθίνη, pKa =3,5
άρα $2{,}5 \leq pH \leq 4{,}5$

Για να είναι ένας δείκτης κατάλληλος για μια ογκομέτρηση θα πρέπει η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης και ιδανικά να περιλαμβάνει το pH του ισοδύναμου σημείου (Ι.Σ.)

Επομένως,
Ογκομέτρηση Y_1:$pH_{I\Sigma} = 9{,}5$
Οπότε ο καταλληλότερος δείκτης είναι ο i , το κίτρινο της αλιζαρίνης γιατί η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης

Ογκομέτρηση Y_2:$pH_{I\Sigma} = 4{,}5$

Οπότε ο καταλληλότερος δείκτης είναι ο iii, η ηλιανθίνη γιατί η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης και περιλαμβάνει και το pH του ισοδύναμου σημείου (Ι.Σ.)

Γ4.

HA	**B**
V	V
C_{HA}= 0,2 M	C_B = 0,2 M
n_{HA} =0,2 V mol	n_B =0,2 V mol
$Ka_{HA} = 10^{-6}$	$Kb_B = 10^{-6}$

α) n	HA	+ B	→	BHA
αρχ	0,2V	0,2V		-
α/π	-0,2V	-0,2V		+0,2V
τελ.	-	-		0,2V

Επομένως θα έχουμε :

$$\left.\begin{array}{l} BHA : n=0,2\ V\ mol \\ V_{OL} : 2V \end{array}\right\} \Rightarrow C_{BHA} = 0,1M$$

Διάσταση άλατος

$BHA \rightarrow BH^+ + A^-$

0,1 M 0,1 M 0,1 M

Αφού $Ka_{HA} = Kp_B = 10^{-6}$ τότε

$Kb_{A-} = Ka_{BH+} = \frac{Kw}{10^{-6}} = 10^{-8}$

Επομένως, αφού είναι ίσες και οι συγκεντρώσεις τους το pH = 7 οπότε είναι ουδέτερο

Γ5.

Αυτοϊοντισμός νερού

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + {}^-OH, \Delta H > 0$$

Οπότε η εξουδετέρωση είναι σύμφωνα με την αρχή του Lavoisier-Laplace εξώθερμη.

$$H_3O^+ + {}^-OH \rightleftharpoons 2H_2O, \Delta H < 0$$

Κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης έχουμε εξουδετέρωση δηλαδή εξώθερμη αντίδραση οπότε η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

	N_2	+ $3H_2$	$\rightleftarrows$ $2NH_3$	
Αρχ.	x mol	x mol	-	
Αντ.	ψ mol	3 ψ mol	-	
Παρ.	-	-	2 ψ mol	
Χ.Ι.	(x-ψ) mol	(x – 3ψ) mol	2 ψ mol	$\Rightarrow n_{ολικά} = 2x - 2\psi$ (1)

$$\frac{n_{NH_3}}{n_{ολικά}} = \frac{V_{NH_3}}{V_{ολικά}} \overset{(1)}{\Leftrightarrow} \frac{2\psi}{2x-2\psi} = \frac{20}{100} \Leftrightarrow \frac{\psi}{x-\psi} = \frac{1}{5} \Leftrightarrow 5\psi = x - \psi \Leftrightarrow x = 6\psi \quad (2)$$

<u>Απόδοση</u>

$$\alpha\% = \frac{2\psi}{\frac{2x}{3}} \cdot 100 \Leftrightarrow \alpha\% = \frac{3\psi}{x} \cdot 100 \overset{(2)}{\Leftrightarrow} \alpha\% = \frac{3\psi}{6\psi} \cdot 100 \Leftrightarrow \alpha\% = 50\%$$

Δ2. $n_{ολικά} = 10 \overset{(1)}{\Leftrightarrow} 2x - 2\psi = 10 \overset{(2)}{\Leftrightarrow} 12\psi - 2\psi = 10 \Leftrightarrow \psi = 1 \quad και \quad x = 6$

Άρα στην ΧΙ έχω: 5 mol N_2
3 mol H_2
2 mol NH_3

$$k_C = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \Leftrightarrow \frac{20}{27} = \frac{\left(\frac{2}{v_1}\right)^2}{\left(\frac{5}{v_1}\right)\left(\frac{3}{v_1}\right)^3} \Leftrightarrow \frac{20}{\cancel{27}} = \frac{2 \cdot 2 \ v_1^2}{5 \cdot \cancel{3} \cdot \cancel{3} \cdot \cancel{3}} \Leftrightarrow v_1^2 = \frac{20 \cdot 5}{4} \Leftrightarrow v_1^2 = 25 \Leftrightarrow v_1 = 5L$$

Δ3. $V_2 = 1$ L

$$CaCO_{3(s)} \underset{u_2}{\overset{u_1}{\rightleftarrows}} CaO_{(s)} + CO_2(g)$$

	$CaCO_{3(s)}$	$CaO_{(s)}$	$CO_2(g)$
Αρχ.	2 mol	-	-
Αντ.	-x mol	-	-
Παρ.	-	x mol	x mol
Χ.Ι.	(2-x) mol	x mol	x mol
	1 mol	1 mol	1 mol

$$a_{CaCO_3} = \frac{x}{2} \Leftrightarrow 0,5 = \frac{x}{2} \Leftrightarrow x = 1$$

$$\boxed{u_{\underset{max}{CO_2}} = 0,4 \frac{M}{min}}$$

α) $u_1 = k_1 \quad (1)$
$u_2 = k_2[CO_2] \quad (2)$

β) $u_{\underset{max}{CO_2}} = -\dfrac{d[CO_2]}{dt} = 0,4\dfrac{M}{\min}$

$u_2 = -\dfrac{d[CO_2]}{dt} = u_{\underset{max}{CO_2}}$

$u_2 = k_2[CO_2]_{XI} \Leftrightarrow 0,4\dfrac{\cancel{M}}{\min} = k_2\left(\dfrac{1}{1}\right)\cancel{M} \Leftrightarrow k_2 = 0,4\min^{-1}$

Στη θέση XI: $u_1 = u_2 \Leftrightarrow u_1 = 0,4\dfrac{\mathrm{M}}{\min} \overset{(1)}{\Leftrightarrow} k_1 = 0,4\,\mathrm{M}\cdot\min^{-1}$

γ)

$$CaCO_{3(s)} \rightleftarrows CaO_{(s)} + CO_2(g)$$

Αρχ. XI	1mol	1mol	1mol

θ=σταθερή $\quad k_c = [CO_2] \Leftrightarrow k_c = \dfrac{1mol}{1L} \Leftrightarrow k_c = 1$

Όσο αφαιρώ CO_2, η θέση XI θα πηγαίνει δεξιά, αλλά όσο έχω XI η $[CO_2]$ θα είναι ίση με την k_c, δηλαδή $[CO_2]$ =1 και mol CO_2=1. Άρα η πίεση θα είναι σταθερή. Για να γίνει η $P_{\delta o\chi} = \dfrac{1}{2}PxI$, θα πρέπει να έχω τελικά στο δοχείο: $n_{CO_2} = \dfrac{1}{2}n_{CO_2\,XI} \Leftrightarrow n_{CO_2} = 0,5mol$

Άρα θα αφαιρέσω CO_2, τόσο ώστε το σύστημα να μην είναι σε XI, η αντίδραση να γίνει μονόδρομη προς τα δεξιά και στο δοχείο να μείνουν 0,5 mol CO_2. Επειδή το 1 mol $CaCO_3$ μπορεί να παράγει ακόμα 1 mol CO_2 θα αφαιρέσω συνολικά 1,5 mol CO_2.

ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ