

ΠΟΛΥΤΡΟΠΗ ΑΡΜΟΝΙΑ
ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ
Γ' ΤΑΞΗΣ ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ 20-5-2021
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ
ΣΥΝΟΛΟ ΣΕΛΙΔΩΝ: ΔΕΚΑ (10)
ΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ

ΘΕΜΑ Α

1-Γ, 2-Γ, 3- Α και Δ, 4-Γ, 5- Γ

ΘΕΜΑ

1. Τα διαλύματα των οξέων έχουν ίδια συγκέντρωση και θερμοκρασία. Το διάλυμα με το μικρότερο pH θα έχει τη μεγαλύτερη $[H_3O^+]$, άρα θα ιοντίζεται περισσότερο και επομένως θα είναι το ισχυρότερο οξύ. Επομένως η σειρά των οξέων κατά αύξουσα ισχύ είναι: H_2O , H_2SO , HNO

Τα οξέα είναι οξυγονούχα. Επομένως η ισχύς τους θα καθορίζεται από την ισχύ του -I επαγωγικού φαινομένου που εμφανίζει ο κάθε υποκαταστάτης X, Ψ, Z. Όσο ισχυρότερο -I επαγωγικό φαινόμενο προκαλεί ο υποκαταστάτης, δηλαδή όσο πιο ηλεκτραρνητικός είναι, τόσο ισχυρότερο θα είναι το οξύ. Έτσι από την σειρά ισχύος των οξέων έχουμε ότι η σειρά των υποκαταστατών κατά αύξουσα ηλεκτραρνητικότητα είναι: Z, Ψ, X.

1. Κατά μήκος μιας ομάδας η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται προς τα πάνω, ενώ η ατομική ακτίνα προς τα κάτω λόγω αύξησης του πλήθους κατειλημμένων στιβάδων. Άρα (δ).

2. Κατά μήκος μιας ομάδας η πρώτη ενέργεια ιοντισμού αυξάνεται προς τα πάνω. Άρα (α).

2.α. i. Το H_2O είναι ένα δίπολο μόριο. Έτσι μεταξύ των μορίων του ασκούνται δυνάμεις διασποράς, δυνάμεις διπόλου-διπόλου και επίσης δημιουργούνται δεσμοί υδρογόνου λόγω της παρουσίας -O-H.

Το μόριο του CH_4 είναι μη δίπολο, επομένως μεταξύ των μορίων του ασκούνται δυνάμεις διασποράς. Έτσι οι δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ μορίων H_2O και μεταξύ μορίων CCl_4 είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ μορίων H_2O και CCl_4 (δυνάμεις διπόλου-μη διπόλου) και επομένως οι ουσίες δεν αναμειγνύονται.

ii. Ισχύει ότι οι πολικές ενώσεις διαλύονται σε πολικούς διαλύτες και οι μη πολικές σε μη πολικούς.

Το HCl είναι δίπολο μόριο και επομένως διαλύεται στο H_2O (πολικός διαλύτης). Το C_2H_6 είναι μη δίπολο μόριο και επομένως διαλύεται στον CCl_4 (μη πολικός διαλύτης). Έτσι δημιουργούνται δύο διαλύματα: HCl στο H_2O και C_2H_6 στον CCl_4 .

β. Το HBr ($M_r=81$) είναι δίπολο μόριο και έτσι μεταξύ μορίων HBr ασκούνται δυνάμεις διασποράς και διπόλου-διπόλου.

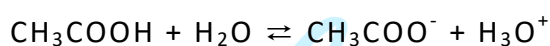
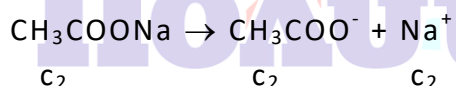
Το Br_2 ($M_r=160$) είναι μη δίπολο και μεταξύ των μορίων ασκούνται δυνάμεις διασποράς.

Όμως το Br_2 έχει πολύ μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα από το HBr (σχεδόν διπλάσια) με αποτέλεσμα να αυξάνεται σημαντικά η ισχύς των δυνάμεων διασποράς μεταξύ των μορίων του. Οπότε τελικά μεταξύ των μορίων Br_2 ασκούνται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις, και γι αυτό το σημείο βρασμού του είναι μεγαλύτερο.

γ. Το μόριο του N_2 ($M_r=28$) είναι μη δίπολο, οπότε μεταξύ των μεταξύ των μορίων του ασκούνται δυνάμεις διασποράς. Ομοίως και μεταξύ των μορίων O_2 ($M_r=32$). Επειδή όμως $M_r(\text{O}_2) > M_r(\text{N}_2)$, οι δυνάμεις διασποράς μεταξύ των μορίων O_2 είναι ισχυρότερες και επομένως το O_2 υγροποιείται ευκολότερα.

3. Έστω c_1 , c_2 οι συγκεντρώσεις του CH_3COOH και του CH_3COONa στο διάλυμα πριν την αραίωση.

Το CH_3COONa διίσταται και το CH_3COOH ιοντίζεται:



Ιον-Π $\quad \quad \quad x$

$\quad \quad \quad x$

$\quad \quad \quad x$

Και ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH είναι: $\alpha = \frac{x}{c_1}$ ή $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1}$ (1)

Για την αραίωση ισχύει: $n_{\alpha\rho\chi} = n_{\tau\epsilon\lambda} \Rightarrow c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi} = c_{\tau\epsilon\lambda} \cdot V_{\tau\epsilon\lambda}$

Στο αραιωμένο διάλυμα

Για το CH_3COOH : $c_1 \cdot V_{\alpha\rho\chi} = c_1' \cdot 10V_{\alpha\rho\chi} \Rightarrow c_1' = \frac{c_1}{10}$ (2)

Ομοίως για το CH_3COONa $c_2' = \frac{c_2}{10}$

Με την αραίωση το pH του ρυθμιστικού διαλύματος δεν μεταβάλλεται (ισχύουν οι προσεγγίσεις), άρα δεν μεταβάλλεται και η $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

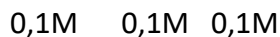
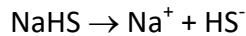
Άρα στο αραιωμένο διάλυμα ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH είναι:

$$\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1'}$$

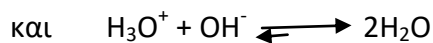
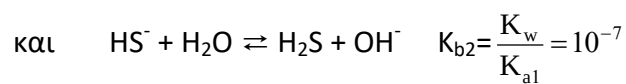
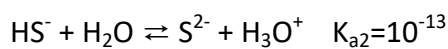
Και από (2): $\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{c_1}{10}} = \frac{10 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1}$

Άρα από (1): $\alpha' = 10\alpha$

β. Το NaHS διίσταται:



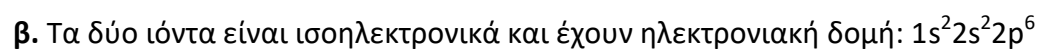
Το HS^- είναι αμφολύτης:



Και αφού $K_{b2} \gg K_{a2} \Rightarrow [\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ και επομένως το διάλυμα είναι βασικό.



Έχουν και τα δύο ίδιο πλήθος κατειλημμένων στιβάδων και ίδιο ατομικό αριθμό. Όμως το S^{2-} έχει δύο περισσότερα ηλεκτρόνια, επομένως είναι ισχυρότερες οι απώσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων, ασθενέστερο το δραστικό πυρηνικό φορτίο και επομένως ασθενέστερη η ελκτική δύναμη που ασκείται στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Άρα το S^{2-} έχει μεγαλύτερο μέγεθος.

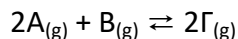


Όμως το Na έχει μικρότερο ατομικό αριθμό, άρα ασθενέστερο δραστικό πυρηνικό φορτίο και επομένως θα είναι ασθενέστερη η ελκτική δύναμη που ασκείται στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Και άρα το Na^+ έχει μεγαλύτερο μέγεθος.

5. Στο δοχείο εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των αερίων A και B, επομένως οι αρχικές συγκεντρώσεις τους θα είναι ίσες (c_1). Η καμπύλη αντιστοιχεί σίγουρα σε αντιδρών.

Έστω ότι το διάγραμμα αντιστοιχεί στη μεταβολή της [B].

Τότε από την καμπύλη που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία θ_2 έχουμε:



Αρχ c_1 c_1M

A-Π c_1 $c_1/2$ c_1

X.I $-$ $c_1/2$ c_1

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα συγκεντρώσεων θα έπρεπε τελικά η $[A]=0$. Όμως αυτό είναι αδύνατο αφού αποκαθίσταται χημική ισορροπία.

Ή από την καμπύλη που αντιστοιχεί σε θερμοκρασία $\theta_1^{\circ}C$.

Έστω ότι c_2 η συγκέντρωση του B στη χημική ισορροπία.

Τότε $c_2 < c_1/2 \Rightarrow c_1 > 2c_2$ (1)

Θα αντιδρούν $(c_1 - c_2)M$ B με $2(c_1 - c_2)M$ A

Και στη XI $[A] = c_1 - 2(c_1 - c_2) = 2c_2 - c_1 < 0$ από τη σχέση (1). Αδύνατο

Άρα το διάγραμμα αυτό αντιστοιχεί στη μεταβολή της $[A]$.

Παρατηρούμε ότι σε θερμοκρασία θ_2 η ισορροπία αποκαθίσταται σε λιγότερο χρόνο, άρα η αντίδραση πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ταχύτητα. Η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, άρα $\theta_2 > \theta_1$

Ακόμα σε θερμοκρασία θ_1 η ποσότητα του A που αντιδρά είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα του A που αντιδρά στους θ_2 . Επομένως στους θ_1 είναι και μεγαλύτερη η ποσότητα του Γ που παράγεται. Γνωρίζουμε ότι με μείωση θερμοκρασίας ευνοούνται οι εξώθερμες και επειδή $\theta_1 < \theta_2$, η αντίδραση είναι εξώθερμη προς τα δεξιά.

ΘΕΜΑ Γ

1.α. Αφού διπλασιάζοντας μόνο τη $[A]$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης τετραπλασιάζεται, η ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι ανάλογη της $[A]^2$.

Αφού διπλασιάζοντας μόνο τη $[B]$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης δεν μεταβάλλεται, η ταχύτητα θα είναι ανεξάρτητη της $[B]$.

Αφού διπλασιάζοντας τις $[A]$ και $[\Gamma]$ η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης οκταπλασιάζεται και προηγουμένως έχουμε βρει ότι η ταχύτητα εξαρτάται από τη $[A]^2$, τότε η ταχύτητα θα είναι και ανάλογη της $[\Gamma]$.

Επομένως ο νόμος της ταχύτητας είναι: $v = k \cdot [A]^2 \cdot [\Gamma]$ (1)

β. Αφού ο νόμος της ταχύτητας δεν προκύπτει από τη στοιχειομετρία της χημικής εξίσωσης, η αντίδραση είναι πολύπλοκη.

γ. Η τάξη της αντίδρασης είναι $2+1=3$, δηλαδή είναι τρίτης τάξης.

δ. Από (1) έχω: $k = \frac{v}{[A]^2 \cdot [Γ]} \quad (2)$

Αντικαθιστώντας στη (2) τις μονάδες των μεγεθών έχω:

Μονάδες k: $\frac{M \cdot s^{-1}}{M^2 \cdot M}$ ή k σε $M^{-2} \cdot s^{-1}$

ε. Από $c = \frac{n}{V}$, με διπλασιασμό του όγκου (V) οι συγκεντρώσεις υποδιπλασιάζονται.

Από (1) για το νέο όγκο θα έχω:

$$v' = k \left(\frac{[A]}{2} \right)^2 \cdot \frac{[Γ]}{2} \Rightarrow v' = k \frac{[A]^2 \cdot [Γ]}{8} \quad (2)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (3) και (1) έχω:

$$\frac{v'}{v} = \frac{k \cdot \frac{[A]^2 \cdot [Γ]}{8}}{k \cdot [A]^2 \cdot [Γ]} \Rightarrow \frac{v'}{v} = \frac{1}{8}$$

Δηλαδή η ταχύτητα υποοκταπλασιάζεται.

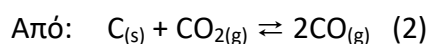
2. Δημιουργώ ένα ενιαίο πίνακα mol όλων των ουσιών που μετέχουν στις δύο ισορροπίες.

	CaCO ₃	C	CaO	CO ₂	CO
Αρχικά	10	10			
Αντιδρούν	x	y		y	
Παράγονται			x	x	2y
Χημ. Ισορ	10-x	10-y	x	x-y	2y

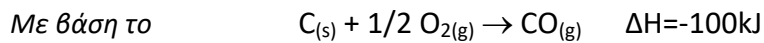
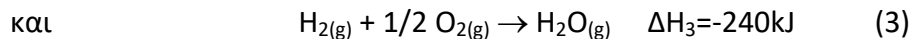
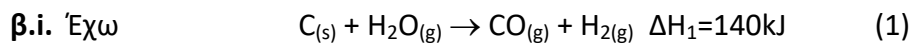
Έστω x mol CaCO₃ και y mol C έχουν αντιδράσει μέχρι να αποκατασταθούν και οι δύο ισορροπίες.



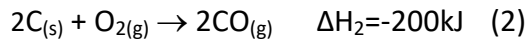
θα παραχθούν x mol CaO και x mol CO₂



$q=560\text{kJ}$ απορροφήθηκαν



νόμο του Hess ή



ii. $\Delta H_3 = H_{H_2O_{(g)}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$

$\Delta H_4 = H_{H_2O_{(l)}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$

Όμως $H_{H_2O_{(g)}} > H_{H_2O_{(l)}}$ και άρα $\Delta H_3 > \Delta H_4$.

Και σωστή απάντηση η (2)

ΘΕΜΑ Δ

1. Για το $FeTiO_3$ ($Mr=152$): $n = \frac{380 \cdot 10^3}{152} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ mol}$

Από αυτά το $\frac{90}{100} \cdot 2,5 \cdot 10^3 = 2,25 \cdot 10^3 \text{ mol } FeTiO_3$ αντιδρούν σύμφωνα με την (1) και παράγονται $2,25 \cdot 10^3 \text{ mol } TiCl_4$.

Από αυτά το $\frac{80}{100} \cdot 2,25 \cdot 10^3 = 1,8 \cdot 10^3 \text{ mol } TiCl_4$ αντιδρούν σύμφωνα με τη (2) και παράγονται $1,8 \cdot 10^3 \text{ mol } Ti$.

2. ii. Για την ισορροπία $2A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons 2\Gamma_{(aq)} \quad (3)$

έχω $K_c = \frac{[\Gamma]^2}{[A]^2 \cdot [B]} \quad (4)$

Αν V ο όγκος του διαλύματος, τότε για την (3) έχω:

$K_c = \frac{\left(\frac{3}{V}\right)^2}{\left(\frac{1}{V}\right)^2 \cdot \frac{2}{V}} \Rightarrow K_c = \frac{9 \cdot V}{2} \quad (5)$

Αν αραιώσω αυξάνεται ο όγκος V.

Επειδή η θερμοκρασία μένει σταθερή και η K_c μένει σταθερή.

Από τη σχέση (5) φαίνεται ότι για να συμβεί αυτό πρέπει να αυξηθεί ο παρονομαστής (τα mol των Α και Β) και να μειωθεί ο αριθμητής, δηλαδή τα mol του Γ. Επομένως η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά.

ii.

	A	B	Γ
XI	1mol	2mol	3mol
Αντιδ.			x
Παρ.	x	x/2	
N.X.I	1+x	2+x/2	3-x

Η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά.

Έστω ότι αντιδρούν x mol Γ και παράγονται x mol Α και x/2 mol Β.

Θα ισχύει $x < 3$.

Η ωσμωτική πίεση δίνεται από τη σχέση: $\Pi = \frac{n \cdot R \cdot T}{V}$ (6)

όπου n=ολικά mol στην ισορροπία

Θα δείξω ότι $n_{ολ(NXI)} < 2n_{ολ(1η XI)}$

Ή $1+x+2+x/2+3-x < 2(1+2+3) \Rightarrow 6+\frac{x}{2} < 12 \Rightarrow x < 12$ που ισχύει

Άρα από (6) προκύπτει ότι $\Pi' < \Pi$

Άρα σωστή απάντηση η 2.

3. α. Διάλυμα Δ₁



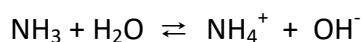
Ιον-Παρ $\alpha_1 \cdot c$ $\alpha_1 \cdot c$ $\alpha_1 \cdot c$

$$K_{b1} = \frac{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+][\text{OH}^-]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]} \quad (1)$$

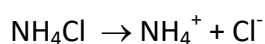
Αλλά pH=12 $\Rightarrow$ pOH=2 ή $[\text{OH}^-] = \alpha_1 \cdot c = 10^{-2} \text{M}$ ή $c = \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,2 \text{M}$

Όμως $K_{b1} = \alpha_1^2 \cdot c = (5 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,2 = 5 \cdot 10^{-4}$

Διάλυμα Δ₂



Ιον-Παρ 0,1.α₂ 0,1.α₂ 0,1.α₂



0,2M 0,2M

$$K_{b2} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{0,2 \cdot 0,15 \cdot 10^{-5}}{0,1} \Rightarrow K_{b2} = 10^{-5}$$

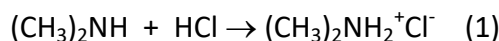
Αφού $K_{b1} > K_{b2}$ (στην ίδια θερμοκρασία) η διμεθυλαμίνη θα είναι ισχυρότερη βάση από την αμμωνία.

β. i. Έστω ότι αραιώνω V_1 L από το διάλυμα Δ_1 .

Τότε το διάλυμα Δ_3 έχει όγκο 100mL και η συγκέντρωση της $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ σε αυτό είναι

$$c_{\text{διμεθυλ}} = \frac{0,2V_1}{0,1} = 2V_1$$

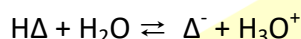
Στο ισοδύναμο σημείο έχω προσθέσει 25mL διαλύματος HCl 0,25M και έχει γίνει πλήρης εξουδετέρωση της αμίνης από το HCl.



όπου $n_{\text{διμεθυλ}} = n_{\text{HCl}} = n_{\text{άλατος}}$ στο ισοδύναμο σημείο (2)

$$\text{Άρα: } 2V_1 \cdot 0,1 = 0,25 \cdot 0,025 \Rightarrow V_1 = \frac{1}{32} \text{ L ή } 31,25\text{mL}$$

ii. Στο ογκομετρούμενο διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία για τον δείκτη:



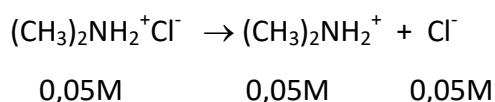
$$K_{\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_{\text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-6}}{10^{-8}} = 100$$

iii. Στο ισοδύναμο σημείο το ογκομετρούμενο διάλυμα έχει όγκο $100+25=125\text{mL}$ ή 0,125L

$$\text{και περιέχει } 0,25 \cdot 0,025 = \frac{1}{4} \cdot \frac{0,1}{4} = \frac{0,1}{16} \text{ mol } (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{Cl}^-.$$

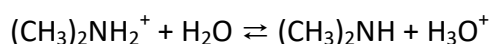
$$\text{Η συγκέντρωση του άλατος είναι } c_{\text{άλατος}} = \frac{\frac{0,1}{16}}{0,125} = 0,05\text{M}$$

Το άλας διίσταται:



Το Cl^- δεν αντιδρά πρακτικά με το H_2O ως συζυγής βάση ισχυρού οξέος.

Το $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ αντιδρά με το H_2O ως συζυγές οξύ ασθενούς βάσης.



Αν-Παρ ϕ ϕ ϕ

$$K_a = \frac{\phi \cdot \phi}{0,05} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{b1}} = \frac{\phi^2}{0,05} \Rightarrow \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-4}} = \frac{\phi^2}{5 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \phi = 10^{-6} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Άρα $\text{pH}_{\text{I.S.}} = 6$

Για τον δείκτη ΗΔ ισχύει:

Το διάλυμα αποκτά το χρώμα της όξινης μορφής, δηλαδή κόκκινο, όταν $\text{pH} < \text{pK}_{\text{HΔ}} - 1$, δηλαδή όταν $\text{pH} < 5$, ενώ αποκτά το χρώμα της βασικής μορφής, δηλαδή μπλε, όταν $\text{pH} > \text{pK}_{\text{HΔ}} + 1$, δηλαδή όταν $\text{pH} > 7$.

Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι 6, άρα στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα αποκτά ενδιάμεσο χρώμα, δηλαδή μωβ.

γ. Διαθέτω διάλυμα NH_3 0,1M και NH_4Cl 0,2M που είναι ρυθμιστικό.

Προσθέτοντας NaOH θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση:



Έστω ότι προσθέτω x mol NaOH.

Υπάρχουν τρεις περιπτώσεις:

Ή να περισσέψει NH_4Cl , ή να αντιδράσει πλήρως το NH_4Cl ή να περισσέψει NaOH.

Έστω ότι αντιδρά όλο το NH_4Cl

Στα 100mL του διαλύματος Δ₂ είχα αρχικά:

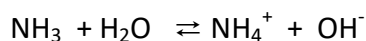
$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,1 = 0,02 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NH}_3} = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol}$$

Από (4) θα αντιδρούσαν $x = 0,02 \text{ mol}$ NH_4Cl και θα παράγονταν 0,02mol NH_3 .

Έτσι το τελικό διάλυμα θα είχε $0,02 + 0,01 = 0,03 \text{ mol}$ NH_3 με $c_{\text{NH}_3} = \frac{0,03}{0,1} = 0,3 \text{ M}$

Θα υπολογίσω σε αυτή την περίπτωση τη $[\text{H}_3\text{O}^+]$ στο διάλυμα.



Ion-Π ω ω ω

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\omega \cdot \omega}{0,3} \Rightarrow \omega^2 = 3 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \omega = 10^{-3} \sqrt{3} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{Άρα: } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3} \sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 10^{-11} \text{ M}$$

Πράγματι αυτό το διάλυμα έχει $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 10^{-11} \text{ M}$, άρα θα έπρεπε να προσθέσω

$x = 0,02 \text{ mol}$ NaOH.