

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΕΣ 2023 - ΧΗΜΕΙΑ ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

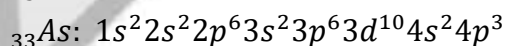
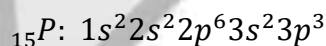
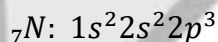
- A1. Σωστή απάντηση το γ.
A2. Σωστή απάντηση το δ.
A3. Σωστή απάντηση το β.
A4. Σωστή απάντηση το δ.
A5.

1. Σωστό
2. Λάθος
3. Σωστό
4. Λάθος
5. Λάθος

ΘΕΜΑ Β

B1.

α. Οι ηλεκτρονιακές κατανομές είναι:



Το As έχει 4 στοιβάδες, ο P έχει 3 και το N δύο στοιβάδες. Άρα, $R_N < R_P < R_{As}$ γεγονός που αιτιολογείται και από τη θέση στον Περιοδικό Πίνακα αφού τα 3 στοιχεία ανήκουν στην ομάδα 15 (VA).

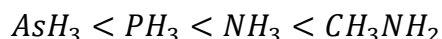
$\begin{matrix} N \\ P \\ As \end{matrix}$

 αύξηση ατομικής ακτίνας

β. Τα στοιχεία N, P, As όπως δείξαμε παραπάνω ανήκουν στην ίδια ομάδα του Π.Π. και κατά φθίνουσα ατομική ακτίνα έχουμε: $R_{As} > R_P > R_N$. Σε μια ομάδα ο βασικός χαρακτήρας των υδρογονούχων ενώσεων αυξάνεται από κάτω προς τα επάνω (Σχολικό Βιβλίο Τεύχος Β σελίδα 144). Άρα κατά σειρά αύξουσας ισχύος βασικού χαρακτήρα:

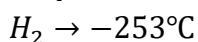
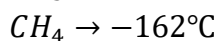
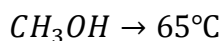
$AsH_3 < PH_3 < NH_3$ καθώς με αυτή τη σειρά μειώνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου X που ενώνεται με 20H. Επομένως διευκολύνεται η πρόσληψη H^+ . Όμως CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση της αμμωνίας λόγω ισχυρότερου +I φαινομένου του CH_3^- έναντι του H^- .

Γενικά οι υποκαταστάτες +I φαινομένου απωθούν το αρνητικό φορτίο οπότε προσδίδουν στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ . Άρα η σειρά ισχύων βάσεων είναι:



B2.

α.



Όσο ισχυρότερες οι διαμοριακές δυνάμεις τόσο υψηλότερο το σημείο ζέσεως μιας ουσίας. Μεταξύ των μορίων όλων των ουσιών αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς (*London*), όμως μεταξύ των μορίων της CH_3OH αναπτύσσεται δεσμός υδρογόνου. Επομένως, στη CH_3OH αντιστοιχεί το υψηλότερο σημείο ζέσεως, $65^\circ C$.

Η ισχύς των δυνάμεων διασποράς εξαρτάται από την τιμή Mr . Όσο υψηλότερη είναι η τιμή Mr , τόσο ισχυρότερες οι διαμοριακές δυνάμεις, άρα και υψηλότερο το σημείο ζέσεως της ουσίας. Επομένως, το CH_4 ($Mr = 16$) εμφανίζει υψηλότερο σημείο ζέσεως ($-162^\circ C$) από το H_2 ($-253^\circ C$).

β. Αύξηση του όγκου του δοχείου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της πίεσης. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier το σύστημα τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε, επομένως η Χημική ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση στην οποία παράγονται τα περισσότερα *mol* αερίων, δηλαδή αριστερά. Συνεπώς, η ποσότητα του H_2 θα αυξηθεί.

B3.

$$\text{Για } \Delta pH = 1 \Rightarrow \frac{[H_3O^+]_{\text{αραιωμένου}}}{[H_3O^+]_{\text{αρχικά}}} = \frac{1}{10}$$

α. Η αραιώση του διαλύματος σε δεκαπλάσιο τελικό όγκο έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση των δύο οξέων στα τελικά διαλύματα να είναι υποδεκαπλάσια. Στην περίπτωση του ισχυρού οξέος αυτό έχει ως συνέπεια να γίνεται υποδεκαπλάσια και η $[H_3O^+]$ σε σχέση με την αρχική, επομένως η τιμή pH να αυξάνεται κατά μία μονάδα. Άρα, το ισχυρό οξύ περιέχεται στο διάλυμα Δ2.

β. Σωστή απάντηση: **ι**

Τα αρχικά διαλύματα έχουν την ίδια τιμή pH , επομένως θα πρέπει η συγκέντρωση του ασθενούς οξέος να είναι μεγαλύτερη του ισχυρού ($C_{HB} > C_{HA}$).

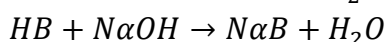
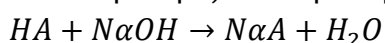
Στα ογκομετρούμενα διαλύματα περιέχονται:

$$\Delta 2: n_{HA} = C_{HA} \cdot V$$

$$\text{και } \Delta 1: n_{HB} = C_{HB} \cdot V, \text{ όπου } V \text{ ο όγκος του κάθε διαλύματος.}$$

$$\text{Άρα θα ισχύει } n_{HB} > n_{HA} \quad (1)$$

Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι:



Συνεπώς στο Ι.Σ. θα ισχύει και στις δύο ογκομετρήσεις $n_{ox} = n_{\beta}$

$$\text{Άρα, για το } \Delta 2 \quad n_{HA} = C \cdot V_2 \text{ και}$$

$$\text{για το } \Delta 1 \quad n_{HB} = C \cdot V_1$$



άρα από (1) $V_1 > V_2$

B4.

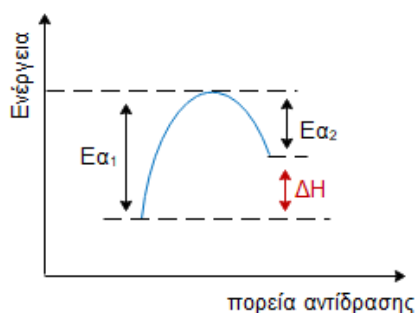
α.

- i. Σωστή
- ii. Λάθος
- iii. Λάθος

β.

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

ii. Σύμφωνα με το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα $E_{\alpha 1} = \Delta H + E_{\alpha 2}$



iii. Με δεδομένο πως η αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις ισχύει $k_c = \frac{k_1}{k_2}$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

α. Για τη ΔH^0 της αντίδρασης (1) ισχύει:

$$\begin{aligned}\Delta H^0 &= 2 \cdot \Delta H_f^0 (\text{NH}_3 (g)) + \Delta H_f^0 (\text{CO}_2 (g)) - \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{NCONH}_2 (aq)) - \Delta H_f^0 (\text{H}_2\text{O} (l)) \Rightarrow \\ \Delta H^0 &= 2 \cdot (-46) + (-394) - (-320) - (-286) \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \\ \Delta H^0 &= +120 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

Για την ουρία έχουμε $M_r = 60$ οπότε $n = \frac{6}{60} = 0,1 \text{ mol}$.

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της (1) έχουμε:

1 mol ουρίας απορροφά 120 kJ

0,1 mol ουρίας απορροφά ω

Τελικά, απορροφώνται στα 12 kJ και παράγονται 0,2 mol NH_3 .

β. Η αρχική συγκέντρωση της NH_3 είναι: $[\text{NH}_3]_{\text{αρχ}} = \frac{0,2}{0,5} = 0,4 \text{ M}$.

Σε 10 s έχει διασπαστεί το 20% δηλαδή έχουν διασπαστεί 0,08 M,

άρα $\Delta[\text{NH}_3] = -0,08 \text{ M}$

Οπότε, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης είναι:



$$\bar{v} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-0,08}{10} \right) = 0,004 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Όμως για τη μέση ταχύτητα κατανάλωσης της αμμωνίας στο ίδιο χρονικό διάστημα ισχύει:

$$\bar{v} = \frac{1}{2} \bar{v}_{NH_3} \Rightarrow \bar{v}_{NH_3} = 2\bar{v} = 0,008 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Γ2. Έχουμε:

<i>mol</i>	<i>FeO</i> _(s)	+	<i>CO</i> _(g)	$\rightleftharpoons$	<i>Fe</i> _(s)	+	<i>CO</i> _{2(g)}
<i>X.I.</i>	0,25		0,25		1,25		1,25

$$Kc = \frac{[CO_2]}{[CO]} = \frac{\frac{1,25}{V}}{\frac{0,25}{V}} = \frac{1,25}{0,25} \Rightarrow Kc = 5$$

Έστω $\kappa \text{ mol CO}_2$, η *X.I.* σύμφωνα με την Αρχή Le Chatelier μετατοπίζεται δεξιά.

<i>mol</i>	<i>FeO</i> _(s)	+	<i>CO</i> _(g)	$\rightleftharpoons$	<i>Fe</i> _(s)	+	<i>CO</i> _{2(g)}
<i>Αρχ.</i>	0,25		0,25		1,25		1,25 - κ
<i>Αντ./ Παρ.</i>	- x		- x		+ x		+ x
<i>X.I.</i> ₂	0,25 - x		0,25 - x		1,25 + x		1,25 - κ + x

$$n_{CO'} = \frac{1}{5} n_{CO} \Rightarrow 0,25 - x = \frac{1}{5} \cdot 0,25 \Rightarrow x = \frac{4}{5} \cdot 0,25 \Rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$$

Αφού η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η *Kc* παραμένει σταθερή.

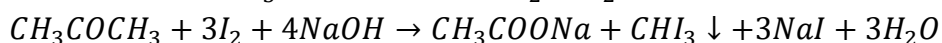
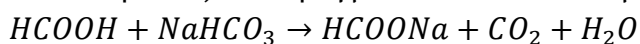
$$Kc = 5 \Rightarrow \frac{\frac{1,45 - \kappa}{V}}{\frac{0,05}{V}} = 5 \Rightarrow 1,45 - \kappa = 0,25 \Rightarrow \kappa = 1,2 \text{ mol}$$

Γ3.

Αρχικά πραγματοποιούμε δειγματοληψία 2 δειγμάτων από κάθε δοχείο. Επιδρούμε με διάλυμα Δ_A ($NaHCO_3$), σε 1 δείγμα από τα δύο που λάβαμε από κάθε δοχείο. Έπεται επίδραση διαλύματος Δ_B ($NaOH/I_2$) σε κάθε δείγμα που απέμενε από κάθε δοχείο. Έτσι για κάθε μείγμα που υπάρχει στο δοχείο έχουμε:

- Το δείγμα 1 θα αντιδρά με προσθήκη διαλύματος $NaHCO_3$ καθώς περιέχει καρβοξυλικό οξύ (παραγωγή αερίου CO_2). Όμως δεν αντιδρά με διάλυμα $NaOH/I_2$ καθώς καμία ένωση δεν 'δίνει' την αλογονοφορμική αντίδραση.
- Το μείγμα 2 θα αντιδρά με προσθήκη διαλύματος $NaHCO_3$ καθώς περιέχει καρβοξυλικό οξύ (παραγωγή αερίου CO_2) αλλά αντιδρά και με διάλυμα $NaOH/I_2$ (παραγωγή κίτρινου ιζήματος CHI_3).
- Τέλος το μείγμα 3 θα αντιδράσει με προσθήκη διαλύματος $NaOH/I_2$ (παραγωγή κίτρινου ιζήματος CHI_3) αλλά όχι με το διάλυμα $NaHCO_3$ (καθώς δεν περιέχει καρβοξυλικό οξύ)

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο μίγμα 2 θα είναι:



ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Γνωρίζουμε ότι στο διάλυμα Y_1 του οξέως Β η ποσότητα του $NaOH$ που περισσεύει απαιτεί για την πλήρη εξουδετέρωσή της 50ml διαλύματος HCl συγκέντρωσης 0,2M.



$$mol: \quad 0,01 \quad 0,01$$

$$\text{Συνεπώς } n_{HCl} = 0,05 L \cdot 0,2 M = 0,01 mol.$$

Δηλαδή τα mol του $NaOH$ που περίσσεψαν από την αρχική εξουδετέρωση είναι:

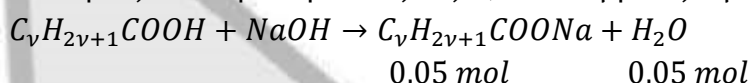
$$0,01 mol = n_2.$$

Άρα, $n_{NaOH/Y_1} = n_1 + n_2$, όπου n_1 τα mol που αντιδρούν στην αρχική εξουδετέρωση του οξέως Β.

$$\text{Όμως γνωρίζουμε: } n_{NaOH/Y_1} = 0,12 \cdot 0,5 = 0,06 mol.$$

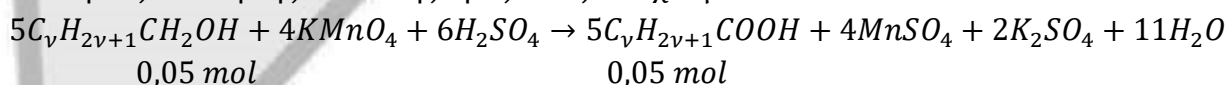
$$\text{Τελικά: } n_1 = n_{NaOH/Y_1} - n_2 = 0,06 - 0,01 = 0,05 mol.$$

Για την εξουδετέρωση του οξέως Β, που συμβολίζουμε $C_nH_{2n+1}COOH$ έχουμε:



Επομένως τα mol του οξέως Β είναι επίσης 0,05 mol .

Για την οξείδωση της αλκοόλης προς το οξύ Β έχουμε:



οπότε τα 0,05 mol οξέως έχουν προκύψει από 0,05 mol αλκοόλης.

Δηλαδή έχουμε:

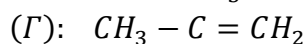
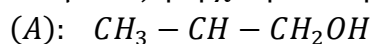
$$n_{C_nH_{2n+1}CH_2OH} = 0,05 \Leftrightarrow Mr_{(C_nH_{2n+1}CH_2OH)} = \frac{m}{n_{(C_nH_{2n+1}CH_2OH)}} \Leftrightarrow 14n + 32 = \frac{3,7}{0,05}$$

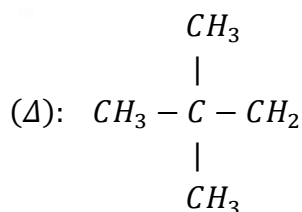
$$\Leftrightarrow 14n + 32 = 74 \Leftrightarrow n = 3$$

Άρα η αλκοόλη που δόθηκε είναι η $C_3H_7CH_2OH$.

Επειδή η ένωση (Δ) δεν οξειδώνεται με υδατικό διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία πυκνού H_2SO_4 χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας, συμπεραίνουμε ότι η αλκοόλη είναι **τριτοταγής**.

Επομένως η αρχική ένωση (Α) είναι μέθυλο-1-προπανόλη. Οπότε:





Δ2.

Τα ολικά mol της προπανόλης είναι: $n_3 = \frac{m}{Mr} = \frac{3}{60} = 0,05 \text{ mol}$. Έστω $x \text{ mol}$ της αλκοόλης μετατρέπονται σε αλδεΐδη και $(0,05 - x) \text{ mol}$ μετατρέπονται σε οξύ.

Τα ολικά mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ είναι $0,07 \cdot \frac{1}{3} \text{ mol}$.

Για τη οξείδωση της προπανόλης σε αλδεΐδη έχουμε:

mol	$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$		
Αρχ.	x	$\frac{0,07}{3}$	
Αντ.	x	$\frac{x}{3}$	
Παρ.			x
Τελ.		$\frac{0,07-x}{3}$	

Τα υπόλοιπα $(0,05 - x) \text{ mol}$ αντιδρούν προς οξύ:

mol	$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 11\text{H}_2\text{O}$		
Αρχ.	$0,05 - x$	$\frac{0,07-x}{3}$	
Τελ.	0	0	

$$\text{Άρα } 3 \frac{0,07-x}{3} = 2(0,05 - x) \Leftrightarrow x = 0,03$$

Δηλαδή:

- Από $0,05 \text{ mol}$ μετατρέπονται σε οξύ: $0,05 - x = 0,02 \text{ mol}$
- Από 100 mol μετατρέπονται σε οξύ: ω

Τελικά $\omega = 40 \text{ mol}$

Το ποσοστό μετατροπής είναι 40%.

Εναλλακτικά:

Τα ολικά mol της προπανόλης είναι: $n_3 = \frac{m}{Mr} = \frac{3}{60} = 0,05 \text{ mol}$.

Τα ολικά mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ είναι $0,07 \cdot \frac{1}{3} \text{ mol}$.

Για τη οξείδωση της προπανόλης έχουμε:

mol	$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$		
Αρχ.	0,05	$\frac{0,07}{3}$	
Αντ.	0,05	x	
Παρ.			0,05
Τελ.		$\frac{0,07}{3} - x$	0,05



Οπότε: $3x = 0,05 \Rightarrow x = \frac{0,05}{3} \text{ mol}$.

Επομένως, τα mol που περισσεύουν για να οξειδωθεί η αλδεϋδη προς οξύ είναι:

$$\frac{0,07}{3} - \frac{0,05}{3} = \frac{0,02}{3}$$

Η αντίδραση συνεχίζεται με την οξείδωση της αλδεϋδης προς το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ:

mol	$3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{O} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$		
Αρχ.	0,05	$\frac{0,02}{3}$	
Αντ.	y	$\frac{0,02}{3}$	
Παρ.			y
Τελ.	$0, -5 - y$		y

Άρα $y = 0,02 \text{ mol}$. Το ποσοστό μετατροπής προπανόλης σε οξύ είναι:

$$\pi\% = \frac{0,02}{0,05} = \frac{2}{5} = 40\%$$

Δ3. Έχουμε: $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \text{ mol}$ και $n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 0,05 \cdot V \text{ mol}$

Επειδή προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να περισσεύει το CH_3COOH (ασθενές οξύ)

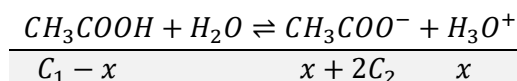
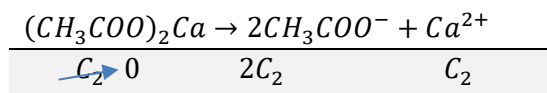
mol	$2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$		
Αρχ.	0,2	0,05 V	—
Α/Π	-0,1 V	-0,05 V	0,05 V
Τελ.	$0,2 - 0,1 V$	—	0,05 V

Τελικά:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = C_1 = \frac{0,2 - 0,1 V}{V + 2}$$

$$C_{(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}} = C_2 = \frac{0,05V}{V + 2}$$

Σε ισορροπία έχουμε:



Επομένως έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COO}^-$ με $C_{\text{ox}} = C_1$ και $C_{\text{b}} = 2C_2$

Αφού επιτρέπονται οι προσεγγίσεις: $x \ll C_{\text{ox}}$ και $x \ll C_{\text{b}}$.

Με χρήση της εξίσωσης Henderson-Hasselbalch:



$$pH = pK_a + \log \frac{C_\beta}{C_{\alpha\xi}} \Leftrightarrow \log \frac{C_\beta}{C_{\alpha\xi}} = 0 \Rightarrow$$

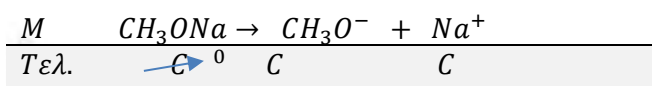
$$C_\beta = C_{\alpha\xi} \Rightarrow \frac{0,2 - 0,1V}{V + 2} = 2 \frac{0,05V}{V + 2} \Rightarrow$$

$$V = 1L$$

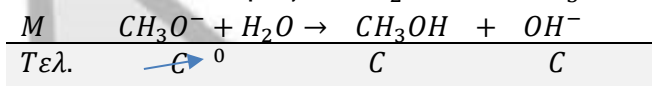
Δ4. Για τη συγκέντρωση του CH_3ONa έχουμε:

$$C_{CH_3ONa} = C = \frac{0,01}{0,1} = 0,1M$$

Είναι:



Το Na^+ δεν αντιδρά με το H_2O και το CH_3O^- είναι ισχυρή βάση:

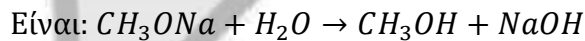


Οπότε: $[OH^-] = C = 0,1M$

$$pOH = -\log[OH^-] = 0,1M$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 13$$

Εναλλακτικά:



Η CH_3OH πρακτικά δεν ιοντίζεται και το pH μπορεί να υπολογιστεί από τη διάσταση του $NaOH$.