

ΧΗΜΕΙΑ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

3^ο ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1: γ, A2: α, A3: β, A4: β, A5: γ.

ΘΕΜΑ Β

B1.

α. Σωστή.

Και για τα δύο ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η εξίσωση Henderson - Hasselbalch.

Στο πρώτο διάλυμα (Δ1) ισχύει:

$$\text{pH}_{\Delta 1} = \text{pK}_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 1}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}}$$

Στο δεύτερο διάλυμα (Δ2), λόγω της αραίωσης, ισχύει:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 2} = \frac{1}{10} [\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 1} \text{ και } [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 2} = \frac{1}{10} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}.$$

$$\text{Άρα } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 2}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 2}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 1}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}}.$$

Επομένως:

$$\text{pH}_{\Delta 2} = \text{pK}_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 2}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 2}} = \text{pK}_{a, \text{CH}_3\text{COOH}} + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\Delta 1}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}} = \text{pH}_{\Delta 1}.$$

Για τους βαθμούς ιοντισμού, δεδομένου ότι $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\Delta 1} = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\Delta 2} = [\text{H}_3\text{O}^+]$, θα ισχύει:

$$\alpha_{\Delta 2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 2}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}}{10}} = 10 \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\Delta 1}} = 10 \cdot \alpha_{\Delta 1}$$

β. Σωστή.

Τα διαλύματα NaOH και CH_3NH_2 έχουν ίδιο pH, άρα έχουν ίδια $[\text{OH}^-]$.

Η CH_3NH_2 είναι ασθενής βάση, άρα $C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} > [\text{OH}^-]$.

Το NaOH είναι ισχυρή βάση, άρα $C_{\text{NaOH}} = [\text{OH}^-]$.

Ός εκ τούτου, $C_{\text{CH}_3\text{NH}_2} > C_{\text{NaOH}}$.

Αφού οι όγκοι είναι ίσοι, με βάση τη σχέση $n = C \cdot V$ προκύπτει ότι $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2} > n_{\text{NaOH}}$.

Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης των δύο βάσεων με το HCl είναι μονόδρομες με στοιχειομετρική αναλογία 1:1, επομένως το διάλυμα που θα απαιτήσει μεγαλύτερο

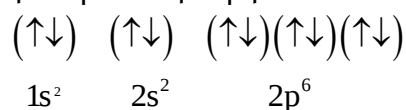
όγκο διαλύματος HCl για να εξουδετερωθεί πλήρως, είναι αυτό με τα περισσότερα mol βάσης, δηλαδή αυτό της μεθυλαμίνης.

γ. Λανθασμένη.

Η αντίδραση είναι αμφίδρομη. Η ταχύτητα v_1 ελαττώνεται σταδιακά, επειδή ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων H_2 και I_2 . Η ταχύτητα v_2 από μηδέν, αυξάνεται σταδιακά, επειδή αυξάνεται η συγκέντρωση του προϊόντος HI. Το σύστημα φθάνει σε χημική ισορροπία όταν οι ταχύτητες v_1 και v_2 εξισωθούν, δηλαδή αποκτήσουν την ίδια τιμή. Με άλλα λόγια, η v_1 ελαττώνεται μέχρι να σταθεροποιηθεί σε μία τιμή, η οποία είναι διάφορη του μηδενός.

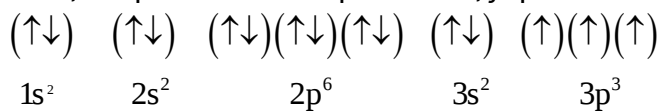
B2.

α. Το στοιχείο Σ_1 είναι ευγενές αέριο με ηλεκτρόνια σε p υποστιβάδα και έχει τον ελάχιστο ατομικό αριθμό, άρα υποχρεωτικά ανήκει στην 2^η περίοδο και έχει ηλεκτρονιακή δομή:



Οπότε, $Z_{\Sigma_1} = 10$.

Το στοιχείο Σ_2 ανήκει στην 3^η περίοδο όπου δεν υπάρχουν στοιχεία με d ηλεκτρόνια. Για να έχει το μέγιστο δυνατό αριθμό μονήρων ηλεκτρονίων θα πρέπει να έχει από ένα ηλεκτρόνιο σε κάθε τροχιακό της 3p υποστιβάδας.



Οπότε: $Z_{\Sigma_2} = 15$

β. Τα στοιχεία Σ_1 και Σ_2 δεν ανήκουν ούτε στην ίδια ομάδα ούτε στην ίδια περίοδο.

Παρατηρούμε ότι για το ευγενές αέριο Σ_3 , το οποίο ανήκει στην 3^η περίοδο και στην 18^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, ισχύουν τα εξής:

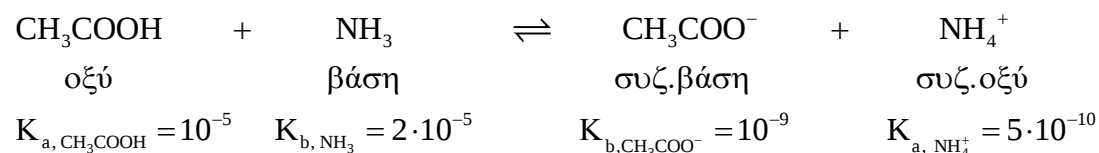
Έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Σ_1 , επειδή η ατομική ακτίνα σε στοιχεία της ίδιας ομάδας αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω. Οπότε $AA_{\Sigma_3} > AA_{\Sigma_1}$ (1).

Έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από το Σ_2 , επειδή η ατομική ακτίνα σε στοιχεία της ίδιας περιόδου αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά. Οπότε $AA_{\Sigma_3} < AA_{\Sigma_2}$ (2).

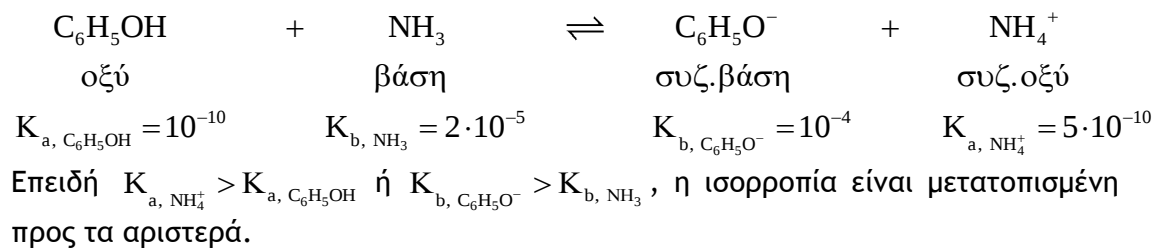
Από (1) και (2) καταλήγουμε ότι $AA_{\Sigma_2} > AA_{\Sigma_1}$.

B3. Γνωρίζουμε ότι οι ισορροπίες είναι μετατοπισμένες προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Επίσης ότι, για συζυγές ζεύγος οξέος- βάσης ισχύει η

$$\text{σχέση: } K_{a, \text{οξέος}} = \frac{K_w}{K_{b, \text{συζ. βάση}}}$$



Επειδή $K_{a, \text{NH}_4^+} < K_{a, \text{CH}_3\text{COOH}}$ ή $K_{b, \text{CH}_3\text{COO}^-} < K_{b, \text{NH}_3}$, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.



ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

α. Έστω n mol η αρχική ποσότητα της γλυκόζης. Έχουμε τον παρακάτω πίνακα μεταβολών:

mol Γλυκόζη $\rightleftharpoons$ Φρουκτόζη

Αρχ. n —

Αντ. x —

Παρ. — x

Χ.Ι. $(n - x)$ x

Στην ισορροπία, στο μοριακό διάλυμα έχουμε

$n_{\text{ολ.}} = n_{\text{Γ}} + n_{\text{Φ}} = [(n - x) + x] \text{ mol} = n \text{ mol}$. Οπότε

$$\Pi \cdot V = n_{\text{ολ.}} \cdot R \cdot T \Rightarrow n_{\text{ολ.}} = \frac{\Pi \cdot V}{R \cdot T} \Rightarrow n_{\text{ολ.}} = \frac{4,92 \text{ atm} \cdot 0,5 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}} \Rightarrow n_{\text{ολ.}} = 0,1 \text{ mol}.$$

$$\text{Άρα για τη γλυκόζη έχουμε: } Mr_{\text{γλυκόζης}} = \frac{m_{\text{γλυκόζης}}}{n} \Rightarrow Mr_{\text{γλυκόζης}} = \frac{18}{0,1} = 180.$$

β) Για τη χημική ισορροπία ισχύει:

$$K_c = \frac{[\text{φρουκτόζη}]}{[\text{γλυκόζη}]} \Rightarrow K_c = \frac{\frac{x}{V}}{\left(\frac{n-x}{V}\right)} \Rightarrow \frac{2}{3} = \frac{x}{0,1-x} \Rightarrow 0,2 - 2x = 3x \Rightarrow x = 0,04.$$

$$\text{Άρα το ποσοστό μετατροπής της γλυκόζης ήταν: } \alpha = \frac{0,04}{0,1} \cdot 100\% = 40\%.$$

Γ2.

α. Γράφουμε το νόμο της ταχύτητας $v = k[\text{CH}_3\text{Cl}]^x[\text{H}_2\text{O}]^y$.

Οι σχέσεις που προκύπτουν όταν αντικαταστήσουμε τα πειραματικά δεδομένα είναι:

$$2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = k \cdot 0,1^x \text{ M}^x \cdot 0,1^y \text{ M}^y \quad (1)$$

$$4 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = k \cdot 0,2^x \text{ M}^x \cdot 0,1^y \text{ M}^y \quad (2)$$

$$16 \cdot 10^{-5} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1} = k \cdot 0,2^x \text{ M}^x \cdot 0,2^y \text{ M}^y \quad (3)$$

$$\text{Από (1) : (2) έχουμε: } \frac{4}{2} = \frac{k \cdot 0,2^x \cdot 0,1^y}{k \cdot 0,1^x \cdot 0,1^y} \Rightarrow 2^1 = 2^x \Rightarrow x = 1.$$

$$\text{Από (2) : (3) έχουμε: } \frac{16}{4} = \frac{k \cdot 0,2^x \cdot 0,2^y}{k \cdot 0,2^x \cdot 0,1^y} \Rightarrow 2^2 = 2^y \Rightarrow y = 2.$$

Άρα ο νόμος της ταχύτητας είναι $v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2$.

β. Η τάξη της αντίδρασης είναι το άθροισμα των εκθετών των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων στο νόμο ταχύτητας, άρα η αντίδραση είναι τρίτης τάξης.

γ. Για τον υπολογισμό της k επιλέγουμε το 1^ο πείραμα που έχει απλούστερα δεδομένα.

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{H}_2\text{O}]^2 \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{min}} = k \cdot 0,1 \text{ M} \cdot 0,1^2 \text{ M}^2 \Rightarrow k = 0,02 \text{ M}^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

δ. $\Delta t = 300 \text{ min}$ και $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\alpha\pi\chi} = 0 \text{ M}$.

$$-v = \frac{\Delta C_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\Delta t} \Rightarrow 6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{M}}{\text{min}} = \frac{C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{τελ.}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\alpha\pi\chi}}{300 \text{ min}} \Rightarrow C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{τελ.}} - 0 = 0,018 \text{ M}.$$

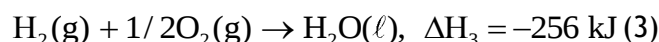
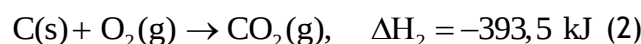
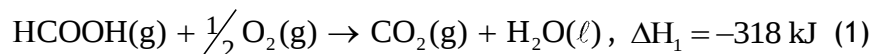
Άρα: $C_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{τελ.}} = 0,018 \text{ M}$.

Γ3.

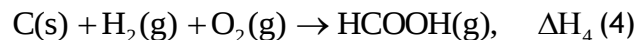
α. Για την αντίδραση: $\text{HCOOH}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$, ΔH_1 έχουμε:

$$n_{\text{HCOOH}} = \frac{4,6}{46} = 0,1 \text{ mol}, \quad Q = \frac{31,8 \text{ kJ}}{0,1 \text{ mol}} = 318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \Rightarrow \Delta H_1 = -318 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

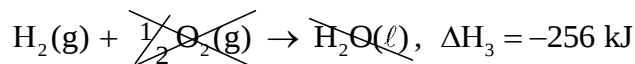
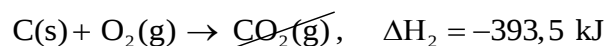
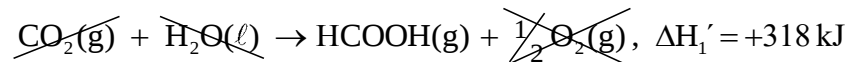
Οπότε γνωρίζουμε τις θερμοχημικές εξισώσεις



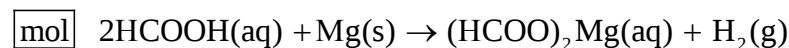
και ζητούμενη είναι η



Η (4) θα προκύψει, αντιστρέφοντας την (1) και προσθέτοντάς την στις (2) και (3):



β. i. Έστω ότι προσθέσαμε $n \text{ mol}$ Mg και έστω $C \text{ M}$ η συγκέντρωση του HCOOH .



Από τον εκλυόμενο όγκο του αερίου H_2 έχουμε: $n_{\text{H}_2} = \frac{1,12}{22,4} \text{ mol} \Rightarrow n = 0,05$.

Άρα, $n_{\text{Mg}} = 0,05 \text{ mol}$.

ii. Διερεύνηση

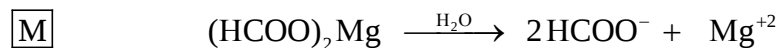
Έστω ότι τα αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία. Τότε μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης στο διάλυμα θα υπάρχει μόνο το άλας $(\text{HCOO})_2\text{Mg}$,

το οποίο λόγω του ιόντος HCOO^- θα δημιουργήσει βασικό διάλυμα. Βασικό όμως είναι και το ζητούμενο διάλυμα.

Επομένως, απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση για να ελέγξουμε αν το διάλυμα αυτό θα έχει $\text{pH} = 9$.

Η συγκέντρωση του άλατος θα είναι $C_{(\text{HCOO})_2\text{Mg}} = \frac{n}{V} = \frac{0,05}{0,1} \text{ M} = 0,5 \text{ M}.$

Κάνουμε τη διάστασή του:



Δίστ./ Παρ.	0,5	1	0,5
-------------	-----	---	-----

Στη συνέχεια το ανιόν του άλατος αντιδρά με το νερό:



Ap χ .	1	—	—
-------------	---	---	---

Αντ. y — —

Παρ.	—	Υ	Υ
------	---	---	---

Τελ.	1-y	y	y
------	-----	---	---

$$K_{b, \text{HCOO}^-} = \frac{K_w}{K_{a, \text{HCOOH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10} \quad \text{και επειδή} \quad \frac{K_{b, \text{HCOO}^-}}{C} = \frac{10^{-10}}{1} = 10^{-10} < 10^{-2},$$

επιτρέπεται να θεωρήσουμε ότι $1-\gamma \approx 1$, οπότε:

$$K_{b, \text{HCOO}^-} = \frac{y^2}{1-y} \Rightarrow 10^{-10} \approx \frac{y^2}{1} \Rightarrow y = 10^{-5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5 \Rightarrow \text{pH} = 9.$$

Αφού επαληθεύτηκε η υπόθεση, πράγματι τα αντιδρώντα είναι σε στοιχειομετρική αναλογία, οπότε $0,1 \cdot C - 2n = 0 \Rightarrow C = 1$ ^{n=0,05}. Συνεπώς, το αρχικό διάλυμα HCOOH είχε συγκέντρωση 1 M.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

α. Η αρχική ταχύτητα οποιασδήποτε αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Επομένως μεγαλύτερη αρχική ταχύτητα αντίδρασης θα έχουμε στο δοχείο Β, επειδή η θερμοκρασία του είναι μεγαλύτερη.

Στη συγκεκριμένη αντίδραση με αύξηση της θερμοκρασίας η K_c ελαττώνεται, άρα μειώνεται και η απόδοσή της. Επομένως, με βάση τα δεδομένα η απόδοση της αντίδρασης θα είναι μεγαλύτερη στο δοχείο Α.

Β. Σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier, στον μικρότερο όγκο (στη μεγαλύτερη πίεση), ευνοείται η κατεύθυνση που δημιουργούνται λιγότερα mol αερίων σωμάτων. Επειδή $V_B < V_A$ ($P_B > P_A$) στη συγκεκριμένη αντίδραση ευνοείται ο σχηματισμός NH_3 στο δοχείο Β.

Η ταχύτητα της αντίδρασης αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης, εφόσον στα αντιδρώντα συμπεριλαμβάνονται αέρια.

Επομένως, τόσο η ταχύτητα, όσο και η απόδοση της αντίδρασης θα είναι μεγαλύτερες στο δοχείο μικρότερου όγκου, δηλαδή στο δοχείο Β.

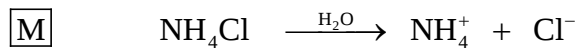
γ.

ι. Η κατάλυση είναι ετερογενής, γιατί ο καταλύτης είναι στερεός και τα αντιδρώντα είναι αέρια. Τις ετερογενείς καταλύσεις ερμηνεύει με ικανοποιητικό τρόπο η θεωρία της προσρόφησης.

Παρατηρούμε ότι τα δύο μόρια διαφέρουν κατά το ότι η αμμωνία φέρει H^- , που εμφανίζει +I επαγωγικό φαινόμενο, ενώ η υδροξυλαμίνη φέρει $-OH$, που εμφανίζει -I επαγωγικό φαινόμενο. Η παρουσία υποκαταστάτη με +I προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης αυξάνεται. Αντίθετα, παρουσία υποκαταστάτη με -I περιορίζει την ικανότητα της βάσης να έλκει H^+ , οπότε η ισχύς της βάσης μειώνεται. Συνεπώς, ισχυρότερη βάση είναι η αμμωνία NH_3 .

$$\text{Οπότε : } C_{\text{NH}_3}' = \frac{n}{3V'} M \quad \text{και} \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}}' = \frac{2n}{3V'} M$$

Το χλωριούχο αμμώνιο διίσταται:



$$\text{Δίστ. / Παρ.} \quad \frac{2n}{3V'} \quad \frac{2n}{3V'} \quad \frac{2n}{3V'}$$

Έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα ($\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$) και ισχύει η σχέση:

$$K_{b, \text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+]' \cdot [\text{OH}^-]'}{[\text{NH}_3]'} = \frac{\frac{2n}{3V'}}{\frac{n}{3V'}} \cdot [\text{OH}^-]^{pH=9} \Rightarrow K_{b, \text{NH}_3} = 2 \cdot 10^{-5}.$$

Επιμέλεια: Βατούγιος Πέτρος - Χαρίτος Κωνσταντίνος

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς