

**ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ
ΗΜΕΡΗΣΙΩΝ & ΕΣΠΕΡΙΝΩΝ ΓΕΝΙΚΩΝ ΛΥΚΕΙΩΝ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 18 ΙΟΥΝΙΟΥ 2021
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ**

ΘΕΜΑ Α

A1. β

A2. γ

A3. α

A4. β

A5. δ

ΘΕΜΑ Β

B1. α.

${}_{11}\text{Na} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 3^η περίοδος, 1^η ομάδα

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 3^η περίοδος, 16^η ομάδα

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 4^η περίοδος, 1^η ομάδα

Το Κ έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα (για στιβάδα περισσότερη από τα Na και S που έχουν 3 στιβάδες).

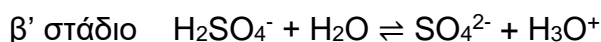
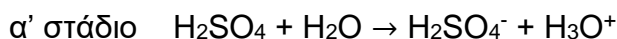
Ανάμεσα στα Na και S, το S έχει μικρότερη ατομική ακτίνα, λόγω μεγαλύτερου δραστικού πυρηνικού φορτίου (πιο δεξιά από το Na).

$Z^* \text{Na} = 11 - 10 = +1$, $Z^* \text{S} = 16 - 10 = +6$

Άρα τελικά $R_S < R_{\text{Na}} < R_K$

β. Μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού έχει το S, αφού έχουν ίδιο αριθμό στιβάδων, αλλά το S έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο και μικρότερη ατομική ακτίνα από το Na.

B2. α. Από τις εξισώσεις αντιδράσεων ιοντισμού του H_2SO_4



Η αύξηση της $[H_3O^+]$ στο διάλυμα, μετατοπίζει την ισορροπία των CrO_4^{2-} ιόντων προς τα δεξιά, όπου τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή, λόγω αρχής Le Chatelier. Έτσι αυξάνεται η $[Cr_2O_7^{2-}]$ και το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί.

β. Η προσθήκη $NaOH$, δηλαδή ιόντων OH^- σύμφωνα με την $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ δεσμεύει H_3O^+ από την προηγούμενη ισορροπία.

$2CrO_4^{2-} (aq) + 2H_3O^+ (aq) \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O(l)$ μετατοπίζοντάς την αριστερά.

Έτσι αυξάνεται η $[CrO_4^{2-}]$ και το διάλυμα ξαναγίνεται κίτρινο.

B3. Το $2He^+ 1s^1$ είναι υδρογονοειδές $[1e^-]$ άρα οι υποστιβάδες $3s$ και $3d$ έχουν την ίδια ενέργεια. (δεν εξαρτάται από τον αζιμουθιακό αριθμό l , αφού δεν υπάρχει άπωση ηλεκτρονίων).

Έτσι και οι δύο μεταπτώσεις έχουν ίδια μεταβολή ενέργειας, οπότε από τη 2^η συνθήκη του Bohr, $\Delta E = hf$, και οι δύο μεταπτώσεις θα έχουν **ίδια συχνότητα**.

B4. α. Αφού $pK_a = -\log K_a$, όσο μικρότερη η τιμή pK_a , τόσο μεγαλύτερη η K_a (ισχυρότερο οξύ).

Η επίδραση $-I$ επαγωγικού φαινομένου, αυξάνει τον όξινο χαρακτήρα. Άρα όσο πιο έντονο το $-I$ επαγωγικό φαινόμενο ενός υποκαταστάτη, τόσο πιο ισχυρό το οξύ, πιο μεγάλη η K_a και πιο μικρή η pK_a . Έτσι η σειρά είναι:

$C_6H_5^- < HO^- < F^- < NO_2^-$

β. Το CF_3COOH έχει τρία άτομα φθορίου συνδεδεμένα με τον 2^ο άνθρακα. Λόγω του $-I$ επαγωγικού χαρακτήρα τους, ασκούν εντονότερη έλξη στα ηλεκτρόνια του δεσμού $C - COOH$, άρα ενισχύουν τον όξινο χαρακτήρα περισσότερο, απ' ό,τι στο CFH_2COOH που διαθέτει ένα μόνο άτομο φθορίου.

B5. Στη δομή A οι όμοιοι υποκαταστάτες είναι αντιδιαμετρικά και οι διπολικές ροπές τους αλληλοαναιρούνται ($\mu_{ολ} \cong 0$). Στη δομή B δεν ισχύει κάτι τέτοιο, οπότε το μόριο B εμφανίζει συνισταμένη διπολική ροπή ($\vec{\mu} \neq 0$).

Επειδή λοιπόν το νερό είναι πολικός διαλύτης και τα όμοια διαλύουν όμοια, το μόριο B (πολικό) διαλύεται περισσότερο στο νερό απ' ό,τι το A.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. α. Από τη στοιχειομετρική εξίσωση $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$ στο Ι.Σ.

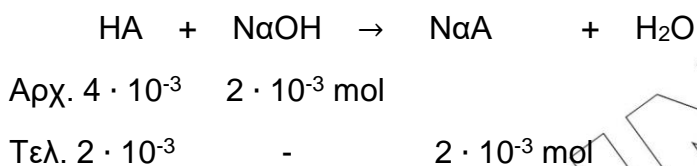
$$n_{\text{ox}} = n_{\text{β}} \Rightarrow C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = C_{\text{β}} \cdot V_{\text{β}} \Rightarrow C_{\text{ox}} = 0,2 \text{ M}$$

(στο Ι. Σ $V_{\text{β}} = 20 \text{ mL}$).

β. $n_{\text{HA}} = C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol HA}$

Όταν έχουν προστεθεί 10 mL από το πρότυπο διάλυμα NaOH

$$n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$



Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα όγκου $20 + 10 = 30 \text{ mL}$ στη μέση της ογκομέτρησης. Τότε:

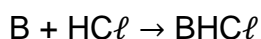
Για το HA $C'_{\text{ox}} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{15} \text{ M}$

Για το NaA $C_{\text{β}}' = \frac{1}{15} \text{ M}$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{C_{\text{β}}'}{C'_{\text{ox}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{pKa} = 6$$

Γ2.α. Αφού τα διαλύματα Y_1 και Y_2 έχουν ίσες συγκεντρώσεις, η συγκέντρωση της ασθενούς βάσης B θα είναι επίσης 0,2 M.

Από την εξίσωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης



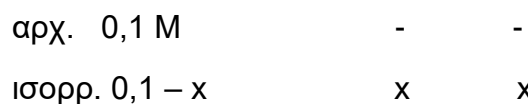
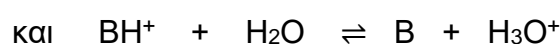
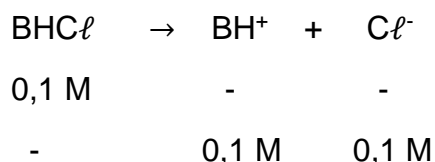
στο Ι.Σ. θα είναι $n_{\text{ox}} = n_{\text{β}} \Rightarrow C_{\text{ox}} \cdot V_{\text{ox}} = C_{\text{β}} \cdot V_{\text{β}} \Rightarrow$

$$V_{\text{ox}} = \frac{0,2 \cdot 0,02}{0,2} = 0,02 \text{ L} \text{ άρα } 20 \text{ mL HCl} \text{ στο Ι.Σ.}$$

β. Στο ισοδύναμο σημείο, σε όγκο $20 + 20 = 40 \text{ mL}$ υπάρχουν μόνο τα $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ του άλατος $\text{BHC}\ell$ (όσα του οξέος $\text{HC}\ell$ που αντέδρασαν).

$$\text{Άρα } C_{\alpha\lambda} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ M BHC}\ell$$

Το άλας δίσταται πλήρως και από τα ιόντα του αντιδρά με H_2O μόνο το BH^+ , ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης B, σύμφωνα με την εξίσωση:



$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{x^2}{0,1} \xrightarrow{x \ll 0,1} 10^{-8} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-4,5} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

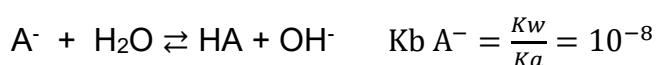
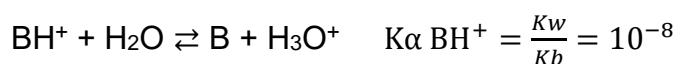
$$\text{Άρα } \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = 4,5$$

Γ3. Αφού η αλλαγή χρώματος του δείκτη γίνεται σε ένα εύρος τιμών pH από $\text{p}K_a - 1$ έως $\text{p}K_a + 1$, με παρόμοιο τρόπο για το Ι.Σ της 1ης ογκομέτρησης προκύπτει $C_{\text{NaA}} = 0,1 \text{ M}$, οπότε $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b \cdot C} = 10^{-4,5}$

$$\text{Άρα } \text{pOH} = 4,5 \text{ και } \text{pH} = 9,5.$$

Έτσι για την 1η ογκομέτρηση καταλληλότερος δείκτης είναι ο (i) κίτρινο της αλιζαρίνης, ενώ στην ογκομέτρηση του Y_2 ο (iii) ηλιανθίνη, έτσι ώστε οι περιοχές pH αλλαγής χρώματος (9 έως 11 για τον πρώτο και 2,5 έως 4,5 για τον τρίτο) να περιέχουν τα $\text{pH} = 9,5$ και $\text{pH} = 4,5$ αντίστοιχα των Ι.Σ.

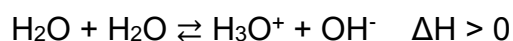
Γ4. Τα Y_1 και Y_2 περιέχουν αντίστοιχα HA και B με ίσες συγκεντρώσεις και ε ίσους όγκους. Άρα έχουν ίσα mol, οπότε γίνεται πλήρης εξουδετέρωση. Στο Ι.Σ. θα περιέχεται τελικά στο διάλυμα μόνο το άλας BHA, από το οποίο και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το H_2O .



Άρα το διάλυμα ουδέτερο αφού $K_a \text{ BH}^+ = K_b \text{ A}^-$

(τα μόνα H_3O^+ προέρχονται από τον αυτοϊοντισμό του H_2O).

Γ5. Αφού η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού είναι ενδόθερμη

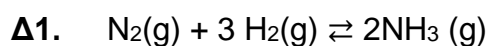


Η αντίθετή της αντίδραση (εξουδετέρωση) θα είναι εξώθερμη, λόγω της αρχής Lavoisier – Laplace



Έτσι στη διάρκεια της ογκομέτρησης οξέος από πρότυπο διάλυμα βάσης ή το αντίστροφο, η θερμοκρασία συνεχώς αυξάνεται, μέχρι το ισοδύναμο σημείο.

ΘΕΜΑ Δ



Αρχ.	x	x mol	-
Αυτ.	y	3y	-
Παραγ.	-	-	2y
Ισορρ.	x - y	x - 3y	2y

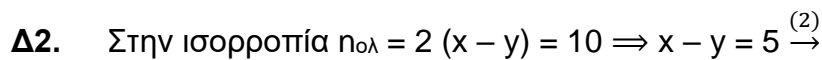
Στη ΧΙ $n_{\text{ολ}} = x - y + x - 3y + 2y = 2x - 2y$

Επειδή η αναλογία mol = αναλογία όγκων (ίδια P , T) έχουμε:

$$\frac{n_{\text{NH}_3}}{n_{\text{ολ}}} = \frac{20}{100} \Rightarrow \frac{2y}{2(x-y)} = \frac{1}{5} \Rightarrow 5y = x - y \Rightarrow x = 6y \quad (1)$$

Η απόδειξη υπολογίζεται ως προς το H_2 που βρίσκεται σε έλλειμμα

$$\alpha = \frac{3y}{x} = \frac{3y}{6y} = \frac{1}{2} \quad \text{ή} \quad 50\%$$



$$6y - y = 5 \Rightarrow y = 1 \text{ mol και } x = 6 \text{ mol}$$

Άρα στη ΧΙ υπάρχουν:

$$n_{\text{N}_2} = x - y = 5 \text{ mol} \quad n_{\text{H}_2} = x - 3y = 3 \text{ mol} \quad n_{\text{NH}_3} = 2y = 2 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \Rightarrow \frac{\left(\frac{2}{V_1}\right)^2}{\frac{5}{V_1} \left(\frac{3}{V_1}\right)^3} = \frac{20}{27} \Rightarrow \frac{4V_1^2}{5 \cdot 27} = \frac{20}{27} \Rightarrow V_1 = 5L$$

Δ3.	CaCO_3	\rightleftharpoons	CaO (s)	$+$	$\text{CO}_2 \text{ (g)}$
Αρχ.	2 mol		-		-
Αυτ	$0,5 \cdot 2 = 1 \text{ mol}$		-		-
Παρ.	-		1		1
ΧΙ	1		1		1 mol

α. Για την αντίδραση προς τα δεξιά $u_1 = k_1$ αφού είναι μηδενικής τάξης (το CaCO_3 είναι στερεό).

Για την αντίδραση προς τ' αριστερά $u_2 = k_2 [\text{CO}_2]$

Πρώτης τάξης ως προς το CO_2 .

β. Ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης CO_2

$\left(\frac{\Delta [\text{CO}_2]}{\Delta t}\right)_{max} = u_{max} = 0,4 \text{ M/min}$, ισχύει στην κατάσταση ΧΙ, όπου υπάρχει η μέγιστη συγκέντρωση CO_2 άρα και η $u_2 = k_2 [\text{CO}_2]$ παίρνει τη μέγιστη τιμή της.

Τότε $[\text{CO}_2]_{max} = 1 \text{ M}$ (1 mol σε $V = 1 \text{ L}$ στη ΧΙ.), οπότε αφού

$u_2 = k_2 [\text{CO}_2] \Rightarrow k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$.

Και επειδή στη ΧΙ $u_1 = u_2 \Rightarrow k_1 = 0,4 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

(Άλλωστε $K_c = \frac{k_1}{k_2} = 1 \text{ M}$)

γ. Για να υποδιπλασιαστεί η πίεση, με $V, T = \text{σταθ}$ πρέπει να υποδιπλασιαστούν τα mol του CO_2 δηλαδή να γίνουν $n'_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ mol}$. Τότε όμως $Q_c = [\text{CO}_2] = 0,5 \text{ M} < K_c$. Δηλαδή πρέπει συνεχώς να αφαιρούμε ποσότητες CO_2 , ώστε το CaCO_3 να μην έχει άλλη ποσότητα CO_2 να δώσει.

Αυτό θα γίνει αν αφαιρεθούν 1,5 mol CO_2 έτσι ώστε να αντιδράσει πλήρως το CaCO_3 και τελικά (όχι σε ΧΙ) στο δοχείο να υπάρχουν 2 mol CaO (s) και 0,5 mol CO_2 .

ΕΠΙΜΕΛΕΙΑ

ΤΣΙΚΛΙΔΗΣ ΓΡΗΓΟΡΗΣ

ΠΑΠΑΣΩΤΗΡΙΟΥ ΑΛΕΞΑΝΔΡΟΣ

ΓΚΑΪΔΑΤΖΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ