



Πανελλήνιες Εξετάσεις Ημερήσιων Γενικών Λυκείων

**Απαντήσεις Θεμάτων για το εξεταζόμενο μάθημα: Χημεία
Προσανατολισμού,**

14 Ιουνίου 2017

ΘΕΜΑ Α

A1-δ, A2-γ, A3-α, A4-β, A5-δ

ΘΕΜΑ Β

B1.

α. $r(\text{F}) < r(\text{Na}) < r(\text{K})$

Κατά μήκος μιας ομάδας του Περιοδικού Πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω διότι προστίθενται στιβάδες στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για τα επιπλέον ηλεκτρόνια και έτσι μειώνεται η έλκτική δύναμη του πυρήνα στα τελευταία ηλεκτρόνια: $r(\text{Na}) < r(\text{K})$

Κατά μήκος μιας περιόδου του Περιοδικού Πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά και αυτό διότι καθώς προχωράμε δεξιά στην περίοδο αυξάνεται το δραστικό πυρηνικό φορτίο (αφού Z αυξάνεται) ενώ ο αριθμός των στιβάδων παραμένει ο ίδιος και επομένως και η έλκτική δύναμη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας:

$r(\text{Cl}) < r(\text{Na})$

Το F και το Cl βρίσκονται στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα (17^η ή VIIA ή ομάδα των αλογόνων) και για τις ατομικές ακτίνες ισχύει: $r(\text{F}) < r(\text{Cl})$

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα δικαιολογείται και η σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας: $r(\text{F}) < r(\text{Na}) < r(\text{K})$.

β. Από τον Περιοδικό Πίνακα που δίνεται βλέπουμε την θέση των στοιχείων Cr και Fe οπότε και γράφουμε τις εξής ηλεκτρονιακές τους δομές:

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ οπότε Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ (πιο σταθερή δομή)

Fe: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ οπότε Fe^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ (αφαιρέσαμε δύο ηλεκτρόνια γιατί αναφέρεται στο κατιόν σιδήρου +2)

γ. Τα στοιχεία H, F, Cl όταν δώσουν ανιόν με φορτίο -1 αποκτούν την δομή του πλησιέστερου ευγενούς αερίου.

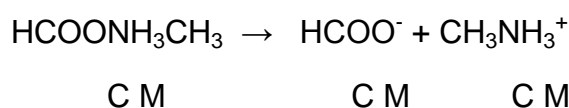
Δηλαδή το ${}_1\text{H}$: $1s^1$ αν προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο αποκτά δομή $1s^2$ που είναι η δομή του ${}_2\text{He}$.

Τα στοιχεία F και Cl ανήκουν στην 17^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα έχουν 7 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τους στοιβάδα και όταν προσλάβουν ένα ηλεκτρόνιο αποκτούν την δομή του ${}_{10}\text{Ne}(1s^2 2s^2 2p^6)$ και του ${}_{18}\text{Ar}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6)$ αντίστοιχα.

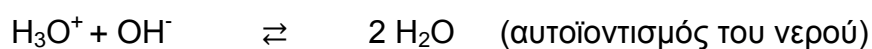
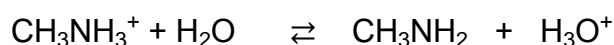
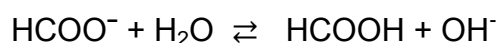
B2.



Συμβαίνει η παραπάνω αντίδραση πλήρης εξουδετέρωσης οπότε προκύπτει το άλας $\text{HCOONH}_3\text{CH}_3$. Συνεχίζουμε με την διάσταση του άλατος για να ελέγξουμε ποια από τα δύο ιόντα του δίστανται στ νερό.



Και τα δύο ιόντα του αντιδρούν με το νερό διότι προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες:



Τα ιόντα HCOO^- και CH_3NH_3^+ έχουν την ίδια συγκέντρωση όπως προέκυψε από την πλήρη διάσταση του άλατος $\text{HCOONH}_3\text{CH}_3$.

Για να απαντήσουμε στο ερώτημα πρέπει να εξετάσουμε τις σταθερές $K_b(\text{HCOO}^-)$ και $K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$

Από την σχέση $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ και τις σταθερές ιοντισμού που μας δίνονται έχουμε:

$$\text{Για το } \text{HCOO}^- : K_b = \frac{K_w}{K_{a(\text{HCOOH})}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

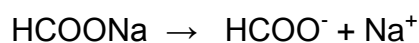
$$\text{Για το } \text{CH}_3\text{NH}_3^+ : K_a = \frac{K_w}{K_{b(\text{CH}_3\text{NH}_2)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

Επομένως ισχύει η σχέση : $K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = K_b(\text{HCOO}^-)$ και μετά την εξουδετέρωση του αυτοϊοντισμού του νερού έχουμε την ισότητα $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$

Δηλαδή το τελικό διάλυμα είναι ουδέτερο (pH= 7 , 25 °C)

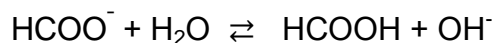


Εργαζόμαστε όπως και πάνω με το άλας HCOONa.



Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό διότι προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH.

Επομένως έχουμε την αντίδραση ιοντισμού μόνο του HCOO^- :



Οπότε στο τελικό διάλυμα θα ισχύει η σχέση $[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$ και το διάλυμα θα είναι βασικό (pH >7, 25 °C)

B3. Από τον νόμο αραίωσης του Ostwald παίρνουμε τον τύπο του βαθμού ιοντισμού:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Όταν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή (επομένως K_a : σταθερή) και ελαττώνεται η συγκέντρωση διαλύματος ασθενούς οξέος (αραίωση) ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται.

$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$. Επομένως το σωστό διάγραμμα είναι το ii.

Ένσταση από Ένωση Ελλήνων Χημικών : για τις γραφικές παραστάσεις στο B3, όπου θα ήταν προτιμότερο η σωστή γραφική παράσταση να μην τέμνει τον κατακόρυφο άξονα στην τιμή 1, ακόμη και αν εννοείται με τη χρήση του κύκλου, ανοιχτό διάστημα.

B4.

α. Από το διάγραμμα παίρνουμε το δεδομένο: $H_{\text{προϊόντων}} < H_{\text{αντιδρώντων}}$

Δηλαδή $\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}} < 0$ όπου συνεπάγεται ότι η αντίδραση είναι εξώθερμη.

β. i) $\Delta H = \beta - \alpha = 348 - 209 = 139 \text{ kJ}$

Επειδή είναι εξώθερμη αντίδραση : $\Delta H = -139 \text{ kJ}$

ii) $E_{a1} = \alpha = 209 \text{ kJ}$

iii) $E_{a2} = \beta = 348 \text{ kJ}$

ΘΕΜΑ Γ

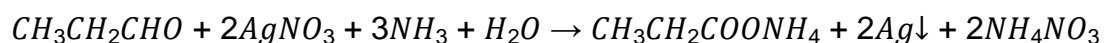
Γ1.

Ο γενικός μοριακός τύπος που δίνεται αντιστοιχεί ή σε κετόνη ή σε αλδεΐδη.

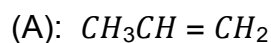
Επειδή αντιδρά με αμμωνιακό διάλυμα νιτρικού αργύρου σημαίνει ότι η οργανική ένωση οξειδώνεται και άρα είναι αλδεΐδη.

Οπότε έχουμε: $14 \nu + 16 = 58 \Leftrightarrow \nu = 3$. Άρα ο συνακτικός τύπος της ζητούμενης αλδεΐδης είναι: CH_3CH_2CHO

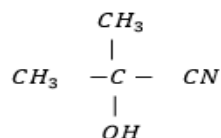
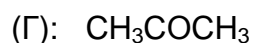
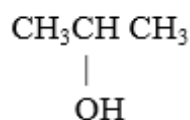
Η χημική εξίσωση γράφεται ως εξής:



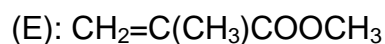
Γ2.



(B):



(Δ):

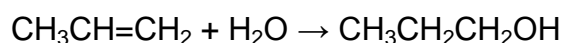


Γ3.

α.β.

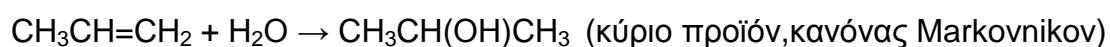
$$n_{C_3H_6} = m/Mr = 6,3/42 = 0,15 \text{ mol } (x + y = 0,15)$$

Έστω x mol από το προπένιο δίνουν την 1-προπανόλη και y mol από το προπένιο δίνουν την 2-προπανόλη.



x mol

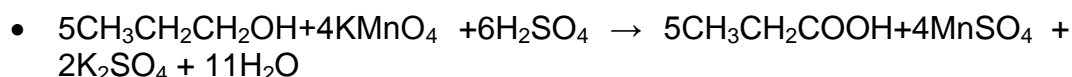
x mol



y mol

y mol

Πρώτο μέρος:

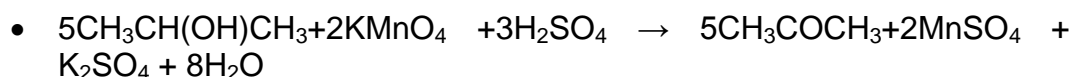


Από στοιχειομετρία αντίδρασης έχουμε:

Τα 5 mol 1-προπανόλης απαιτούν 4 mol KMnO_4

$$x/2 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad z;$$

$$z = 2/5 \cdot x$$



5 mol απαιτούν 2 mol

$$y/2 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad \omega;$$

$$\omega = y/5 \text{ mol}$$

τα συνολικά moles του KMnO_4 είναι: $n = C \cdot V$

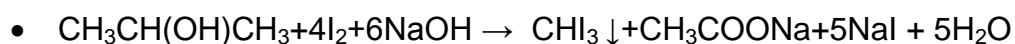
$$n = 2,8 \cdot 0,01 = 0,028 \text{ mol}$$

$$z + \omega = 2/5 \cdot x + y/5 = 0,028 \Rightarrow 2x + y = 0,14 \quad (1)$$

Δεύτερο μέρος

$$n_{\text{CHI}_3} = 19,7/394 = 0,05 \text{ mol}$$

Αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο η 2-προπανόλη:



$$1 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad \text{δίνουν } 1 \text{ mol}$$

$$y/2 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad 0,05 \text{ mol}$$

$$y/2 = 0,05 \cdot 1 \Rightarrow \underline{y = 0,1 \text{ mol}} \quad \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$$

Μέσω της (1) λύνω ως προς x και καταλήγω ότι $\underline{x = 0,02 \text{ mol}}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

$$\gamma. \quad x + y = 0,1 + 0,02 = 0,12 \text{ mol}$$

$$n_{\text{προπ. αρχικά}} = 0,15 \text{ mol}$$

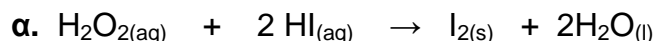
από τα 0,15 mol αντέδρασαν 0,12 mol

$$\text{στα } 100 \qquad \qquad \qquad \alpha;$$

$$\alpha = 0,12/0,15 \cdot 100 = 80 \text{ ή } 80\%$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.



β. Το HI είναι αναγωγικό, διότι ο ΑΟ του ιωδίου αυξάνεται από -1 σε 0 και το H₂O₂ είναι οξειδωτικό, διότι ο ΑΟ του οξυγόνου από -1 ελαττώνεται σε -2.

γ. υπολογίζουμε τα mol του H₂O₂ :

Στα 100 mL διαλύματος περιέχονται 17 g H₂O₂

Στα 400 mL διαλύματος περιέχονται 68 g H₂O₂

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = m/M_r = 2 \text{ mol}$$

Σύμφωνα με την στοιχειομετρία της αντίδρασης:

Το 1 mol H₂O₂ δίνει 1 mol I₂

Τα 2 mol 2 mol

$$n_{\text{I}_2} = 2 \text{ mol}$$

Δ2.

mol	I _{2(g)}	+	H _{2(g)}	⇌	2HI _(g)
αρχικά	0,5		0,5		
αντιδρ./παρ.	-χ		-χ		+2χ
ισορροπία	0,5-χ		0,5-χ		2χ

Γράφουμε την έκφραση της σταθεράς ισορροπίας K_c και λύνουμε ως προς χ (λαμβάνεται υπόψη μόνο η θετική ρίζα):

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \Rightarrow 64 = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,5-x}{V}\right)\left(\frac{0,5-x}{V}\right)} \Rightarrow 8 = \left(\frac{2x}{0,5-x}\right) \Rightarrow$$
$$8 = \frac{2x}{0,5-x} \Rightarrow 2x = 4 - 8x \Rightarrow 10x = 4 \Rightarrow x = 0,4 \text{ mol}$$

Άρα στην κατάσταση ισορροπίας έχουμε:



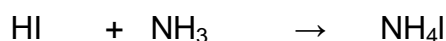
Δ3.

α.β.

δεν θα μετατοπιστεί η θέση της Χημικής ισορροπίας διότι θα αφαιρεθεί στερεό NH_4I και η συγκέντρωση των στερεών παραμένει σταθερή (δεν αναγράφεται άλλωστε και στην έκφραση της K_c), επίσης και οι συγκεντρώσεις των αερίων δεν μεταβάλλονται εφόσον δεν μεταβάλλεται ο όγκος του δοχείου.

Δ4.

Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η εξής:



αρχικά $y \text{ mol}$ $0,1 \cdot 0,1$

Το pH του Υ3 θα μειωθεί κατά δύο μονάδες επειδή προσθέτω το οξύ HI. Άρα το τελικό διάλυμα θα έχει $\boxed{\text{pH}=9}$

Από το Υ3 υπολογίζουμε την K_b της αμμωνίας που θα μας χρειαστεί:



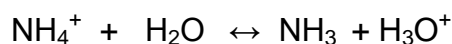
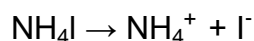
Ισορ. $(0,1-x)\text{M}$ $x \text{ M}$ $x \text{ M}$

$\text{pH}=11 \Rightarrow \text{pOH}=3 \Rightarrow [\text{OH}^-]=10^{-3} \text{ M}$

$$K_b = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow K_b = \frac{(10^{-3})^2}{10^{-1}} \Rightarrow K_b = 10^{-5}$$

Για την ποσότητα $y \text{ mol}$ πρέπει να κάνουμε διερεύνηση:

Έστω: $y=0,01 \text{ mol}$. Στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει το μόνο το άλας NH_4I



(Το I^- προέρχεται από το ισχυρό HI άρα δεν αντιδρά με το νερό)

Το διάλυμα θα είναι όξινο άρα απορρίπτεται αυτή η περίπτωση.

Έστω $y > 0,01$. Στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει το HI που θα περισσέψει και το NH_4I άρα θα είναι ακόμα πιο όξινο. Απορρίπτεται και αυτή η περίπτωση.

Επομένως θα ισχύει $y < 0,01$:

mol	HI	+	NH_3	→	NH_4I
αρχικά	y		0,01		
αντιδ/παρ.	-y		-y		+y
τελικά	-		0,01-y		y

Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό (NH_3 - NH_4^+) με συγκεντρώσεις:

$$C_{\text{οξ}} = y / 0,1\text{M} \quad \text{και} \quad C_{\text{βασ.}} = (0,01 - y) / 0,1\text{M}$$

Εφόσον ισχύουν οι προσεγγίσεις χρησιμοποιούμε την εξίσωση *Henderson-Hasselbalch* για τα ρυθμιστικά διαλύματα:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad (\text{K}_a = \text{K}_w / \text{K}_b = 10^{-9})$$

Με αντικατάσταση έχουμε:

$$9 = 9 + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$$

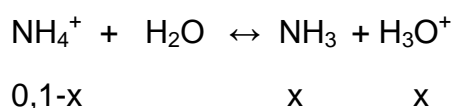
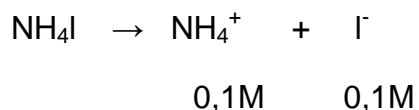
$$\frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} = 1 \Rightarrow C_{\text{βάσης}} = C_{\text{οξέος}}$$

$$y / 0,1 = (0,01 - y) / 0,1$$

$$y = 0,005 \text{ mol}$$

Δ5.

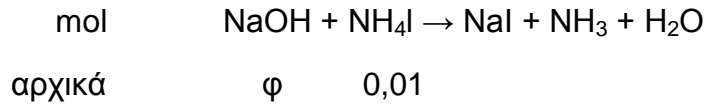
α. Πλήρης διάσταση του άλατος NH_4I ($C = 0,01 / 0,1 = 0,1\text{M}$):



$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ M}$$

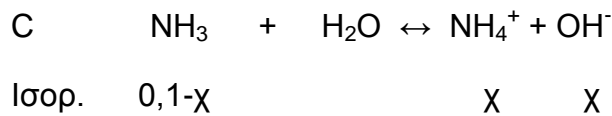
Άρα pH= 5.

β. Η αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η παρακάτω:



Διερεύνηση

Έστω: φ = 0,01. Στο τελικό διάλυμα θα μείνει μόνο η NH₃ (C = 0,01/0,1 = 0,1M) γιατί το NaI προέρχεται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση και έτσι κανένα από τα ιόντα του δεν αντιδρά με το νερό.

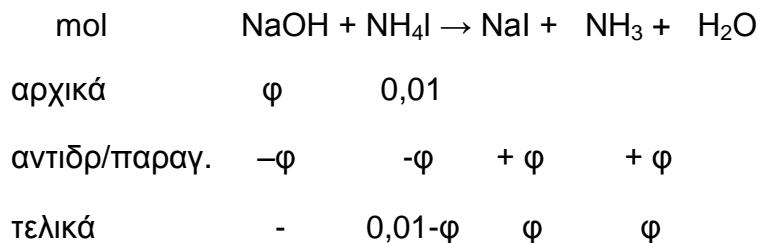


$$x = \sqrt{K_b \cdot C} \Rightarrow x = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} \Rightarrow x = 10^{-3} \text{ M και } \text{pOH} = -\log 10^{-3} = 3.$$

Από την σχέση pH + pOH = 14 ⇒ pH = 14 - 3 = 11 (εμείς θέλουμε διάλυμα με pH = 9) *Απορρίπτεται.*

Έστω φ > 0,01. Στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει η NH₃ και η περίσσεια NaOH οπότε θα είναι ακόμα πιο πολύ βασικό. Άρα *απορρίπτεται.*

Επομένως θα ισχύει η περίπτωση όπου φ < 0,01.



Το NaI δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

Τελικά έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα:

Όπως και στο ερώτημα **Δ4** χρησιμοποιούμε την εξίσωση *Henderson-Hasselbalch* για τα ρυθμιστικά διαλύματα:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$$

$$C_{\text{βάσης}} = \varphi / 0,1 \text{ M}$$

$$C_{\text{οξέος}} = (0,01 - \varphi) / 0,1 \text{ M}$$

Ακολουθούμε την ίδια διαδικασία με το ερώτημα **Δ4** και βρίσκουμε ότι

$$\underline{\varphi = 0,005 \text{ mol}}$$