

ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ Γ' ΤΑΞΗΣ
ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΔΕΥΤΕΡΑ 23 ΜΑΪΟΥ 2011
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ
ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A₁. : β, A₂.: α, A₃. :δ, A₄.: β,
A₅. α. Σ, β. Σ, γ. Λ, δ. Λ, ε. Σ

ΘΕΜΑ Β

B₁.α. ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6$
 ${}_{15}\text{P}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^3$
 ${}_{19}\text{K}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^1$
 ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^6$

β. ${}_{15}\text{P}$: 3e⁻ μονήρη, ${}_{19}\text{K}$: 1e⁻ μονήρες, ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: 4e⁻ μονήρη

B₂. α. ${}_{17}\text{Cl}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^5$
 ${}_{16}\text{S}$: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^4$

$$Z^*_{\text{Cl}} = 17 - 10 = 7$$

$$Z^*_{\text{S}} = 16 - 10 = 6$$

Το Cl έχει μεγαλύτερο δρών πυρηνικό φορτίο και άρα τα εξωτερικά του ηλεκτρόνια δέχονται μικρότερη προστασία από τα εσωτερικά και άρα μεγαλύτερη έλξη από τον πυρήνα. Με αποτέλεσμα να έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από το S και μεγαλύτερη ενέργεια 1^{ου} ιοντισμού.

β. Το HNO₃ είναι ισχυρό οξύ ενώ το HF είναι ασθενές, και άρα η συζυγής του βάση NO₃⁻ είναι ασθενέστερη του F⁻. Έτσι αφού οι αντιδράσεις οξέων – βάσεων, είναι μετατοπισμένες προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση, η αντίδραση είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

γ. Σε ένα Ρ.Δ. ισχύει η ξίσωση Henderson-Hessenbalch, με την βοήθεια της οποίας υπολογίζω το pH:

$$pH_1 = pK_a + \log Ca/Co$$

μετά την αραιώση οι νέες συγκεντρώσεις είναι:

$$Ca' = Ca \cdot V/V_T \quad Co' = Co \cdot V/V_T$$

Και το στο αραιωμένο θα ισχύει : $pH_2 = pK_a + \log Ca'/Co' \rightarrow pH_2 = pK_a + \log Ca \cdot V/V_T / Co \cdot V/V_T \rightarrow pH_2 = pK_a + \log Ca/Co$

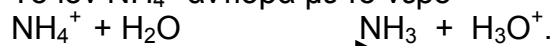
$$\text{Άρα } pH_1 = pH_2$$

δ. $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$.

Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NH_4Cl :

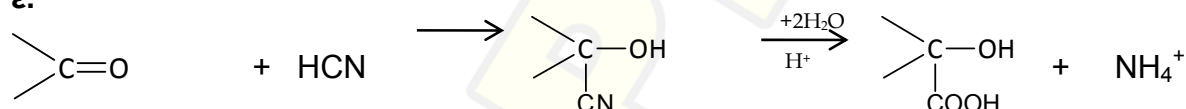


Το ιόν NH_4^+ αντιδρά με το νερό



Και δημιουργεί όξινο δ-μα άρα $pH < 7$

ε.



B3.

Αρχικά με την προσθήκη $I_2/NaOH$ αντιδρά μόνο η αιθανάλη CH_3CHO και καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα CHI_3 (ιωδοφόρμιο).

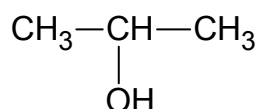
Στη συνέχεια προσθέτουμε το αντιδραστήριο fehling, για να διαχωρίσουμε την $HCHO$ (μεθανάλη) από τα οξέα. Μόνο οι αλδεύδες αντιδρούν με fehling και καταβυθίζεται καστανέρυθρο ίζημα Cu_2O .

Τέλος με την προσθήκη όξινου δ-τος $KMnO_4$, διαχωρίζουμε τα δύο οξέα, γιατί μόνο το $HCOOH$ οξειδώνεται, αποχρωματίζοντας το δ-μα $KMnO_4$ με ταυτόχρονη έκλυση αερίου CO_2 .

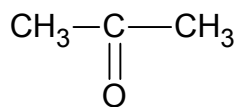
ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

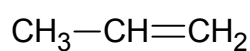
(A)



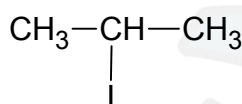
(B)



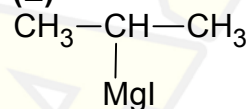
(Γ)



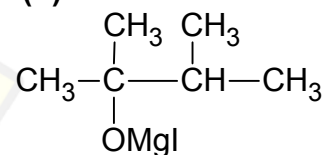
(Δ)



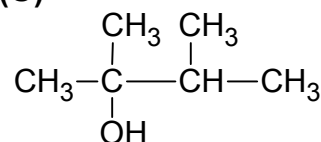
(E)



(Z)

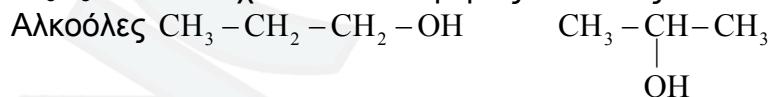


(Θ)



Γ2.

Ο Μ.Τ. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ αντιστοιχεί σε δύο ισομερείς αλκοόλες

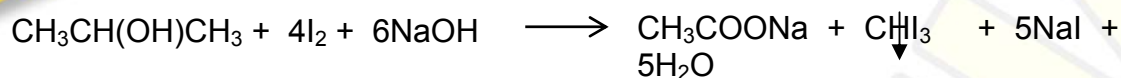


Έστω x mol και y mol αντίστοιχα.

Το δ-μα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη :

Το πρώτο μέρος περιέχει $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ $x/2$ mol και $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ $y/2$ mol αντίστοιχα.

Από τις δύο αλκοόλες αντιδρά με $\text{I}_2 + \text{NaOH}$ μόνο η $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$



1 mol
y/2 mol

1 mol
y/2 mol

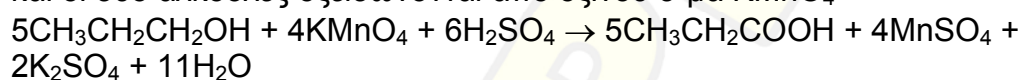
Για το CHI_3 :

$$n = m/M_r = 78,8/394 = 0,2 \text{ mol. Επομένως } y/2 = 0,2 \text{ mol. (1)}$$

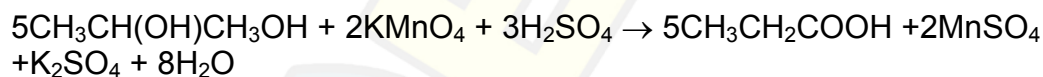
Άρα στο αρχικό μίγμα υπήρχαν 0,4 mol 2- προπανόλης.

ii) Στο 2^ο μέρος έχουμε: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ και $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
x/2 mol και y/2 mol αντίστοιχα

και οι δύο αλκοόλες οξειδώνονται από όξινο δ-μα KMnO_4



5 4
x/2 2x/5



5 2
y/2 y/5

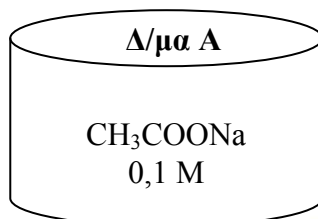
$$\text{Συνολική ποσότητα } \text{KMnO}_4: n = C \cdot V = 0,1 \cdot 3,2 = 0,32 \text{ mol (1)}$$

$$\text{Έτσι } 2x/5 + y/5 = 0,32 \text{ mol} \rightarrow x=0,6 \text{ mol}$$

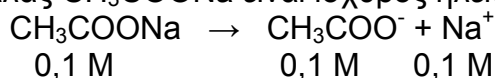
άρα η αρχική ποσότητα της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ήταν 0,6 mol.

ΘΕΜΑ Δ

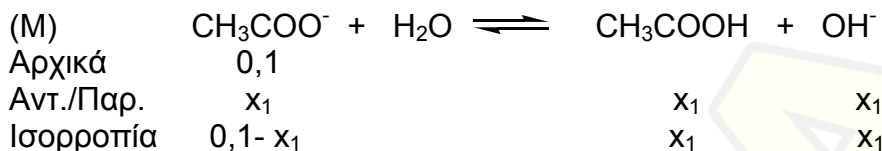
Δ1.



Το άλας CH_3COONa είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και δίσταται πλήρως:



Τα ιόντα Na^+ δεν αντιδρούν με το νερό διότι προέρχονται από ισχυρό ηλεκτρολύτη σε αντίθεση με τα ιόντα CH_3COO^- που αντιδρούν σύμφωνα με την αντίδραση:



Για τη σταθερά ιοντισμού K_b της βάσης CH_3COO^- ισχύει:

$$K_{a\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = K_w \Leftrightarrow K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{a\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

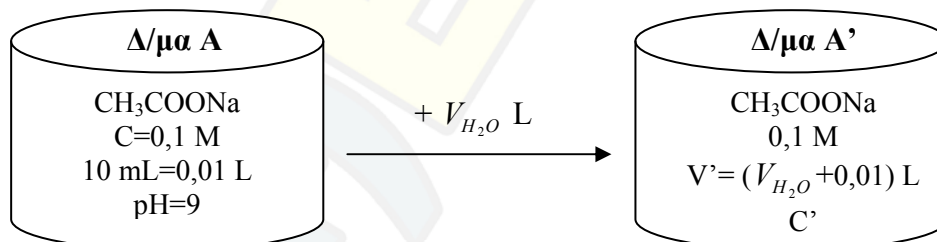
Αντικαθιστώντας στην έκφραση της σταθεράς K_b :

$$K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Leftrightarrow 10^{-9} = \frac{x_1 x_1}{0,1 - x_1} = \frac{x_1^2}{0,1} \Leftrightarrow x_1 = 10^{-5} \text{ M}$$

Επομένως η συγκέντρωση των OH^- είναι:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5 \Rightarrow \text{pH} = 9$$

Δ2.



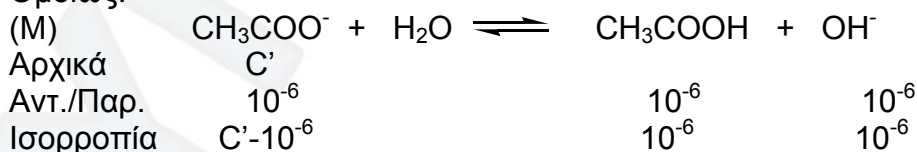
Με την αραίωση του διαλύματος μειώνεται η συγκέντρωση των $[\text{OH}^-]$ με αποτέλεσμα να έχουμε μείωση του pH. Το δ-μα γίνεται λιγότερο βασικό.

Επομένως το pH του νέου διαλύματος θα είναι

$$\text{pH}' = \text{pH} - 1 = 9 - 1 = 8$$

$$\text{Επομένως } \text{pOH} = 6 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$$

Ομοίως:

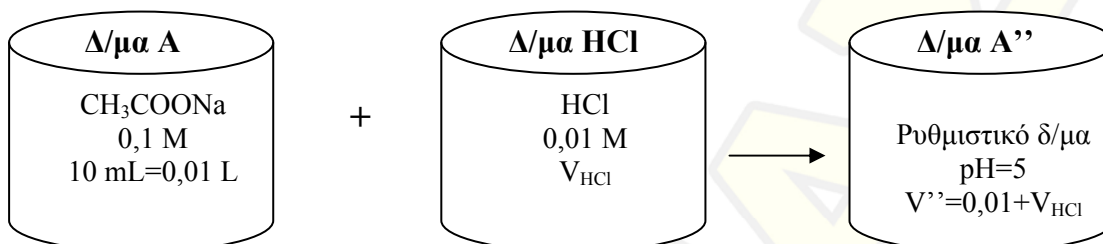


$$K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Leftrightarrow 10^{-9} = \frac{10^{-6} 10^{-6}}{C' - 10^{-6}} \Leftrightarrow C' = 10^{-3} \text{ M}$$

Κατά την αραιώση του διαλύματος ισχύει:

$$C V = C' V' \Rightarrow 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} (V_{H_2O} + 0,01) \Rightarrow V_{H_2O} = 0,990 \text{ L ή } 990 \text{ ml}$$

Δ3.

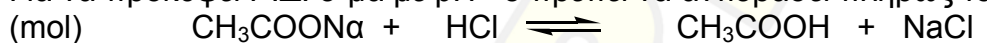


$$n_{HCl} = C_{HCl} V_{HCl} = 0,01 V_{HCl}$$

$$n_{CH_3COONa} = C_{CH_3COONa} V_{CH_3COONa} = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} \text{ M}$$

Κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων πραγματοποιείται η αντίδραση:

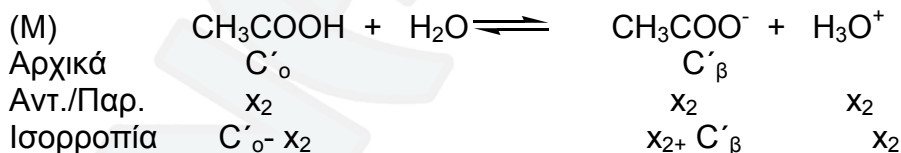
Για να προκύψει Ρ.Δ. δ-μα με pH =5 πρέπει να αντιδράσει πλήρως το HCl



Αρχικά	10^{-3}	$0,01 V_{HCl}$		
Αντ./Παρ.	$0,01 V_{HCl}$	$0,01 V_{HCl}$	$0,01 V_{HCl}$	$0,01 V_{HCl}$
Ισοροπία	$10^{-3} - 0,01 V_{HCl}$	0	$0,01 V_{HCl}$	$0,01 V_{HCl}$

Κανένα από τα ιόντα του NaCl δεν αντιδρά με το νερό, επομένως δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος. Οι συγκεντρώσεις στο διάλυμα Α'' είναι:

$$C'_{CH_3COONa} = \frac{10^{-3} - 0,01 V_{HCl}}{0,01 + V_{HCl}} = C'_{\beta} \quad \text{και} \quad C'_{CH_3COOH} = \frac{0,01 V_{HCl}}{0,01 + V_{HCl}} = C'_{\alpha}$$

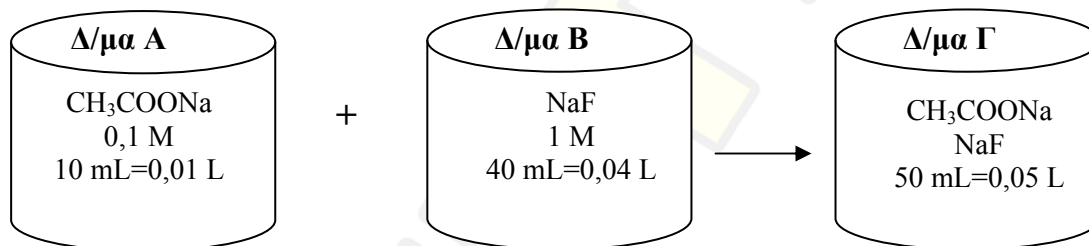


Το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό. Επομένως σύμφωνα με την εξίσωση των **Henderson και Hasselbalch**:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C'_\beta}{C'_\alpha} \Leftrightarrow 5 = 5 + \log \frac{10^{-3} - 0,01 V_{\text{HCl}}}{\frac{0,01 + V_{\text{HCl}}}{0,01 V_{\text{HCl}}}} \Rightarrow 10^{-3} - 0,01 V_{\text{HCl}} = 0,01 V_{\text{HCl}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{\text{HCl}} = 0,05 \text{ mL} \quad \text{ή} \quad 50 \text{ mL}$$

Δ4.



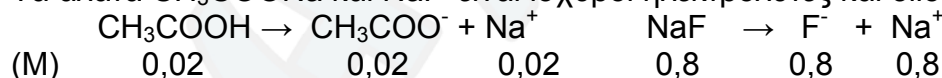
Για το δ/μα Α: $n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = C_{\text{CH}_3\text{COONa}} V_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} \text{ M}$

Για το δ/μα Β: $n_{\text{NaF}} = C_{\text{NaF}} V_{\text{NaF}} = 1 \cdot 0,04 = 0,04 \text{ M}$

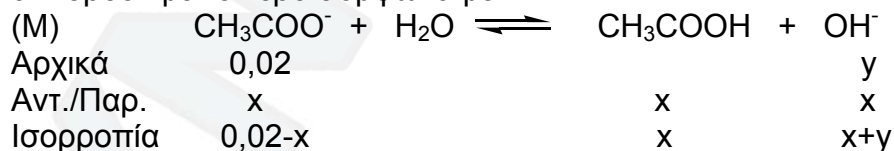
Στο διάλυμα Γ οι νέες συγκεντρώσεις είναι:

$$C'_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,02 \text{ M} \quad \text{και} \quad C'_{\text{NaF}} = \frac{0,04}{0,05} = 0,8 \text{ M}$$

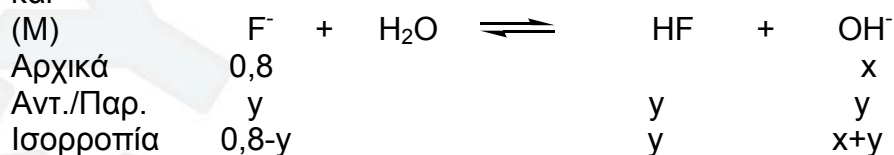
Τα άλατα CH₃COONa και NaF είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες και δίστανται:



Τα ιόντα Na⁺ δεν αντιδρούν με το νερό. Αντίθετα τα ιόντα CH₃COO⁻ και F⁻ αντιδρούν με το νερό σύμφωνα με:



και



Υπάρχει επίδραση κοινού ιόντος OH^- .

Για τη σταθερά ιοντισμού K_b της βάσης CH_3COO^- ισχύει:

$$K_{a\text{HF}} \cdot K_{b\text{F}^-} = K_w \Leftrightarrow K_{b\text{F}^-} = \frac{K_w}{K_{a\text{HF}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

Αντικαθιστώντας στην έκφραση της σταθεράς K_b :

$$K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Leftrightarrow 10^{-9} = \frac{x(x+y)}{0,02-x} \approx \frac{x(x+y)}{0,02} \quad (1)$$

$$K_{b\text{F}^-} = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \Leftrightarrow 10^{-10} = \frac{y(x+y)}{0,8-y} \approx \frac{y(x+y)}{0,8} \quad (2)$$

Προσθέτω κατά μέλη τις δύο εξισώσεις (1) και (2):

$$(1) + (2) \Rightarrow (x+y)^2 = 10^{-10} \Rightarrow (x+y) = 10^{-5}$$

Επομένως:

$$[\text{OH}^-] = x+y = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα το $\text{pOH} = 5$ και $\text{pH} = 9$