

Πανελλήνιες Εξετάσεις Ημερήσιων Γενικών Λυκείων

Εξεταζόμενο Μάθημα: Χημεία Θετικών Σπουδών,

Ημερομηνία: 18 Ιουνίου 2021

Ενδεικτικές Απαντήσεις Θεμάτων

ΘΕΜΑ Α

A1. Σωστή απάντηση το **β**.

A2. Σωστή απάντηση το **γ**.

A3. Σωστή απάντηση το **α**.

A4. Σωστή απάντηση το **β**.

A5. Σωστή απάντηση το **δ**.

ΘΕΜΑ Β

B1. α. ${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$: 3^η περίοδος, ομάδα 1 (IA)

${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$: 3^η περίοδος, ομάδα 16 (VIA)

${}_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$: 4^η περίοδος, ομάδα 1 (IA)

Τα ${}_{11}\text{Na}$, ${}_{16}\text{S}$ βρίσκονται στην ίδια περίοδο όμως τα ${}_{11}\text{Na}$ είναι πιο αριστερά από το ${}_{16}\text{S}$, άρα το ${}_{11}\text{Na}$ έχει μεγαλύτερη ακτίνα από το ${}_{16}\text{S}$.

Το ${}_{19}\text{K}$ και το ${}_{11}\text{Na}$ βρίσκονται στην ίδια ομάδα όμως το ${}_{19}\text{K}$ είναι πιο κάτω από το ${}_{11}\text{Na}$ άρα έχει μεγαλύτερη ακτίνα. Τελικά $R_S < R_{Na} < R_K$.

β. ${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ $Z^* \approx 11 - 10 = 1$

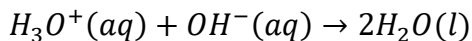
${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $Z^* \approx 16 - 10 = 6$

Το ${}_{16}\text{S}$ έχει μεγαλύτερο Z^* από το ${}_{11}\text{Na}$ και μικρότερη ακτίνα, άρα η πυρηνική έλξη είναι ισχυρότερη. Επομένως, απαιτείται περισσότερη ενέργεια για τον ιοντισμό, δηλαδή:

$$E_{i(1)_S} > E_{i(1)_{Na}}$$

B2. α. Το H_2SO_4 μετά από δύο ιοντισμούς παρέχει στο διάλυμα H_3O^+ τα οποία μετατοπίζουν την θέση ισορροπίας προς τα δεξιά άρα επικρατεί το χρώμα των $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, δηλαδή το πορτοκαλί.

β. Τα ιόντα OH^- που προέρχονται από τη διάσταση του NaOH αντιδρούν με το H_3O^+ :



άρα έχουμε μείωση των H_3O^+ οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά όπου επικρατεί το κίτρινο χρώμα.

B3. Το ${}^2\text{He}^+$ ανήκει στην κατηγορία των υδρογονοειδών (άτομα με συμπεριφορά παρόμοια του H). Στα υδρογονοειδή, τα τροχιακά των στοιβάδων με $n = 2$ και άνω (ανά στοιβάδα) είναι εκφυλισμένα, δηλαδή δεν διαφέρουν ενεργειακά μεταξύ τους. Συνεπώς, οι συχνότητες-μεταπτώσεις από $4p \rightarrow 3s$ και $4p \rightarrow 3d$ είναι ισοδύναμες με την μετάπτωση $4 \rightarrow 3$ στοιβάδα και άρα ίσες μεταξύ τους.

B4. α. $C_6H_5 < -OH < -F < -NO_2$

Παρατηρούμε ότι ανάλογα με τον υποκαταστάτη X μεταβάλλεται η ισχύς του οξέος $X - CH_2 - COOH$. Ένα οξύ είναι πιο ισχυρό όταν ο δεσμός μεταξύ O και H είναι πιο ασθενής. Ένας υποκαταστάτης ο οποίος ασκεί ισχυρό $-I$ επαγωγικό φαινόμενο, εξασθενεί τον δεσμό περισσότερο από έναν υποκαταστάτη που ασκεί ασθενέστερο $-I$ (καθιστά το H^+ πιο ευκίνητο). Άρα τα οξέα που περιέχουν υποκαταστάτες που ασκούν ισχυρό $-I$ επαγωγικό φαινόμενο θα έχουν μικρότερες τιμές pK_a (δηλαδή μεγαλύτερο K_a) σε σχέση με αυτά που περιέχουν υποκαταστάτες που ασκούν ασθενέστερο $-I$.

β. Το τριφθοροξικό οξύ περιέχει 3 άτομα φθορίου τα οποία δεδομένου ότι βρίσκονται σε C πλησίον του C που φέρει την ομάδα $-OH$, επηρεάζουν τον δεσμό O και H εξασθενώντας τον μέσω $-I$ επαγωγικού φαινομένου. Το $-F$ ασκεί ισχυρότερο $-I$ επαγωγικό φαινόμενο από το $-H$ ($-F$ πιο ηλεκτραρνητικό του $-H$) άρα ο δεσμός $O - H$ στο μόριο του τριφθοροξικού είναι ασθενέστερος, το H^+ πιο ευκίνητο άρα το CF_3CO_2H ισχυρότερο οξύ του CFH_2CO_2H .

B5. Παρατηρώντας τις δομές A και B (cisplatin), φαίνεται ότι διαφέρουν ως προς τη θέση (cis ή trans) των υποκαταστατών και όχι ως προς το είδος ή το πλήθος αυτών. Η θέση ωστόσο αυτών, φαίνεται να επηρεάζει τη διαλυτότητα του μορίου. Συγκεκριμένα, η cis δομή (δομή B) εμφανίζει διπολική ροπή υψηλότερη από τη δομή A (καθώς οι αντίθετου φορτίου διπολικές ροπές τείνουν να εξισορροπηθούν στη δομή A , λόγω της εγγύτητας των υποκαταστατών που παρουσιάζουν αντίθετες διπολικές ροπές). Συνεπώς η πολικότητα που εμφανίζει η δομή B (cisplatin) είναι υψηλότερη, γεγονός που βοηθά την διάλυση του μορίου cisplatin στο H_2O .

Ακόμα, από τους υποκαταστάτες αυτούς μόνο οι υποκαταστάτες NH_3 μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς H οι οποίοι είναι απαραίτητοι για την ενυδάτωση και τελικώς τη διάλυση του μορίου στο H_2O . Το μόριο cisplatin (δομή B) φέρει τους υποκαταστάτες αυτούς από τη μία μεριά του μορίου. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί H όχι μόνο με τα μόρια του H_2O , αλλά και μεταξύ των μορίων H_2O που συνδέονται με τους άλλους όμοιους υποκαταστάτες και τελικά να δημιουργεί ένα ισχυρότερο «πλέγμα» των μορίων H_2O γύρω από τα μόρια της ουσίας. Άρα, στη δομή B (cisplatin) σχηματίζεται μεγαλύτερο πλήθος δεσμών H από ότι στη δομή A (δεν δημιουργείται το ίδιο «πλέγμα» επιδιάλυτωσης, λόγω αυξημένης απόστασης των υποκαταστατών $-NH_3$). Άρα, το μόριο που σχηματίζει περισσότερους δεσμούς υδρογόνων και είναι πιο ευδιάλυτο στο H_2O είναι το cisplatin (δομή B).

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. α. Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι: $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

Στο Ι.Σ. ισχύει $n_{HA} = n_{NaOH} \Rightarrow C_{HA}V_{HA} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}$

$$\Rightarrow C_{HA} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA}} = \frac{0,2 M \cdot 0,02L}{0,02L} = 0,2M.$$

β. Αρχικά στο ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχονται

$$n_{HA} = C_{HA} \cdot V_{HA} = 0,2M \cdot 0,02L = 0,004 mol HA.$$

Με την προσθήκη $10mL NaOH$ έχουν προστεθεί

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} V_{NaOH} = 0,2M \cdot 0,01L = 0,002 \text{ mol ή } 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Επομένως:

<i>mol</i>	$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$		
αρχ.	0,004	0,002	—
αντ/παρ	0,002	0,002	0,002
τελ	0,002	—	0,002

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό με συγκεντρώσεις $C_{NaA} = C_{HA} = \frac{0,002 \text{ mol}}{0,03 \text{ L}} = \frac{0,2}{3} M$

και ισχύει η σχέση Henderson-Hasselbalch

$$pH = pka + \log \frac{C_{\beta\alpha\sigma\eta\varsigma}}{C_{\omicron\zeta\acute{\epsilon}\omicron\varsigma}} = -\log 10^{-6} + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}} = 6$$

Γ2. α. Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι: $B + HCl \rightarrow BHCl$

$$\text{Επομένως στο Ι.Σ. ισχύει } n_B = n_{HCl} \Rightarrow C_B \cdot V_B = C_{HCl} \cdot V_{HCl} \Rightarrow V_{HCl} = \frac{C_B \cdot V_B}{C_{HCl}} \quad (1)$$

$$\text{Από την εκφώνηση δίνεται πως } C_B = C_{HA} \text{ άρα } (1) \Rightarrow V_{HCl} = \frac{0,2 M \cdot 0,02 L}{0,2 M} = 0,02 L$$

β. Στο ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχονται αρχικά

$$n_B = C_B \cdot V_B = 0,2 M \cdot 0,02 L = 0,004 \text{ mol}$$

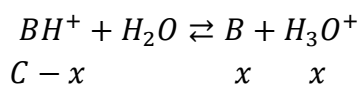
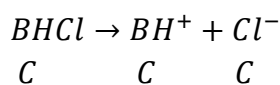
και έχουν προστεθεί 0,004 mol HCl

Επομένως:

<i>mol</i>	$B + HCl \rightarrow BHCl$		
Αρχ.	0,004	0,004	—
Αντ./Παρ.	0,004	0,004	0,04
Τελικά	—	—	0,004

Το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας BHCl με συγκέντρωση

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,1 M$$



Οπότε:

$$K_{a_{BH^+}} = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} = \frac{x \cdot x}{c - x} \approx \frac{x^2}{c} \Rightarrow$$

$$x^2 = K_{a_{BH^+}} \cdot C = \frac{K_w}{K_{b_B}} \cdot C \Rightarrow x = \sqrt{\frac{K_w}{K_{b_B}} \cdot C} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-6}} \cdot 0,1} = \sqrt{10^{-9}} = 10^{-4,5}$$

$$\text{Άρα } [H_3O^+] = 10^{-4,5} \text{ και } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-4,5} = 4,5.$$

Γ3. Κατάλληλος είναι ο δείκτης, του οποίου η περιοχή pH αλλαγής χρώματος, συμπίπτει με το ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης και ιδανικά με την τιμή pH του διαλύματος στο Ι.Σ.

Για τους δείκτες που δίνονται ισχύει:

$$i. pK_a - 1 = 11 - 1 = 10$$

$$pK_a + 1 = 11 + 1 = 12$$

άρα η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι $10 - 12$.

ii. Ομοίως, η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι $5,4 - 7,4$.

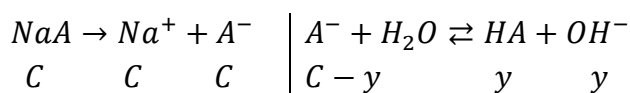
iii. Ομοίως, η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι $2,5 - 4,5$.

Η τιμή pH του διαλύματος Y_2 στο Ι.Σ. είναι $4,5$, επομένως καταλληλότερος δείκτης είναι η ηλιανθίνη (iii)

Για το Ι.Σ. στο διάλυμα Y_A ισχύει: $n_{HA} = N_{NaOH} = 0,004 \text{ mol}$ (από ερώτημα β)

<i>mol</i>	$HA + NaOH$	$\rightarrow NaA$	$+ H_2O$
Αρχ.	0,004	0,004	-
Αντ./Παρ.	0,004	0,004	0,004
(ΙΣ) Τελικά	-	-	0,004

Στο διάλυμα περιέχεται μόνο το άλας NaA με συγκέντρωση $C = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$.



$$K_{bA^-} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{y \cdot y}{C - y} \approx \frac{y^2}{C} \Rightarrow y^2 = kb_{A^-} \cdot C = \frac{K_w}{K_{aHA}} \cdot C \Rightarrow y = \sqrt{\frac{K_w}{K_{aHA}} \cdot C} =$$

$$= \sqrt{\frac{10^{-14}}{10^{-6}} \cdot 0,1} = 10^{-4,5} \text{ άρα } [OH^-] = 10^{-4,5} \text{ επομένως } [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,5}} = 10^{-9,5} \text{ και}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-9,5} = 9,5.$$

Επομένως καταλληλότερος δείκτης είναι ο (i) κίτρινο της αλιζαρίνης.

Γ4. Έστω $V \text{ L}$ ο όγκος κάθε διαλύματος, που αναμειγνύουμε.

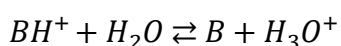
$$\text{Για το HA: } n = C_{HA} \cdot V = 0,2 \text{ V mol}$$

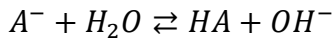
$$\text{Για το B: } n = C_B \cdot V = 0,2 \text{ V mol}$$

<i>mol</i>	$HA + B \rightarrow BHA$		
Αρχ.	0,2 V	0,2 V	-
Αντ./Παρ.	0,2 V	0,2 V	0,2 V
Τελικά	-	-	0,2 V

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο το άλας BHA με συγκέντρωση:

$$C = \frac{0,2V}{2V} = 0,1 \text{ M}$$





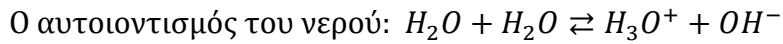
Εξετάζουμε τις τιμές $K_{a_{BH^+}}$ και $K_{b_{A^-}}$

$$K_{a_{BH^+}} = \frac{K_w}{K_{b_{BH^+}}} = 10^{-8} \text{ και } K_{b_{A^-}} = \frac{K_w}{K_{a_{HA}}} = 10^{-18}$$

$$\text{άρα } K_{a_{BH^+}} = K_{b_{A^-}}$$

Επομένως το διάλυμα είναι ουδέτερο.

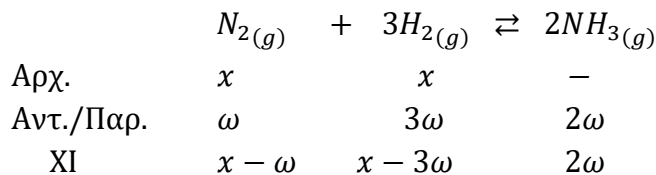
Γ5.



Ο αυτοιοντισμός του νερού: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ είναι ενδόθερμη διαδικασία με $K_w = 10^{-14}$. Η εξουδετέρωση είναι η αντίστροφη αντίδραση, επόμενως είναι εξώθερμη διαδικασία, άρα η θερμοκρασία του διαλύματος θα αυξηθεί.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.



Επειδή στις ίδιες συνθήκες P, T (που υπάρχουν στο δοχείο όγκου V_1) για αέρα, η αναλογία mol είναι και αναλογία όγκων, θα ισχύει:

$$20\% \text{ } v/v \text{ } NH_3: \frac{V_{NH_3}}{V_{ολ}} = \frac{n_{NH_3}}{n_{ολ}} = \frac{20}{100}$$

$$\text{Οπότε: } \frac{2\omega}{2x-2\omega} = 0,2 \Leftrightarrow \frac{\omega}{x-\omega} = 0,2$$

$$\omega = 0,2x - 0,2\omega \Leftrightarrow 1,2\omega = 0,2x \Leftrightarrow 6\omega = x \Leftrightarrow \frac{\omega}{x} = \frac{1}{6}$$

Όμως, από τον ορισμό της απόδοσης έχουμε:

$$a = \frac{\text{mol}_{NH_3} \text{πρακτικά}}{\text{mol}_{NH_3} \text{θεωρητικά}} = \frac{2\omega}{\frac{2x}{3}} = \frac{3\omega}{x} = \frac{3}{6} = 0,5$$

Οπότε η απόδοση είναι 50%.

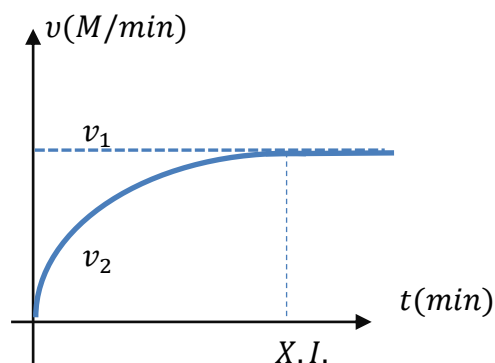
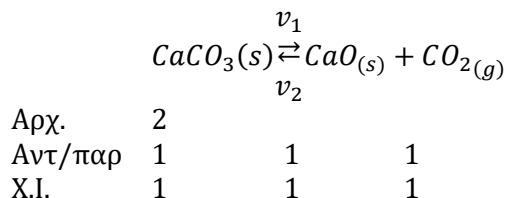
$$\Delta 2. n_{ολ} = 2x - 2\omega = 10 \text{ και } x = 6, \text{ άρα } \omega = 1$$

$$\text{Οπότε: } n_{N_2} = 5 \text{ mol, } n_{H_2} = 3 \text{ mol, } n_{NH_3} = 2 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]_{X.I}^2}{[N_2]_{X.I} \cdot [H_2]_{X.I}^3} = \frac{\left(\frac{2}{V_1}\right)^2}{\frac{5}{V_1} \cdot \left(\frac{3}{V_1}\right)^3} = \frac{4 \cdot V_1^2}{5 \cdot 27}$$

$$\text{Επομένως: } \frac{4V_1^2}{5 \cdot 27} = \frac{20}{27} \Leftrightarrow V_1^2 = 25 \Leftrightarrow V_1 = 5 \text{ L}$$

Δ3.



α. $v_1 = k_1$

$$v_2 = k_2[CO_2]$$

β. Ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής συγκέντρωσης του CO_2 είναι η max ταχύτητα παραγωγής του CO_2 που είναι στην αρχή της αντίδρασης, όμως η v_1 είναι σταθερή αφού είναι μηδενικής τάξης άρα

$$\frac{\Delta[CO_2]}{\Delta t} = v_{CO_2} = v_1 = 0,4 \text{ M/min (αρχικά)}$$

όμως $v_{2X.I.} = k_2 \cdot \left(\frac{1}{1}\right)$ άρα $k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$ και αφού $v_{1X.I.} = v_{2X.I.}$ θα έχουμε

$$k_1 = k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$$

Στη XI_1 η πίεση δίνεται από τη σχέση:

$$P \cdot V = n_{CO_2} \cdot R \cdot T \Leftrightarrow P = \frac{n_{CO_2}}{V} \cdot R \cdot T$$

$$P = [CO_2] \cdot R \cdot T = K_c \cdot R \cdot T$$

Για να προκύψει $P' = \frac{P}{2}$ πρέπει να αντιδράσει όλο το $CaCO_3$ και να «καταστραφεί» η ισορροπία. Οπότε όταν η ισορροπία «καταστραφεί», έχει παραχθεί επιπλέον 1 mol CO_2 και επιπλέον θα αφαιρεθούν ω mol ώστε η πίεση να γίνει η μισή.

Δηλαδή:

	$CaCO_3$	\rightleftharpoons	CaO	+	CO_2
Αρχικά	2		–		–
Αντ./Παρ.	1		1		1
XI_1	1		1		1
Αφαιρώ	–		–		1
Αντ./Παρ.	1		1		1
Τελικά	0		2		2
Αφαιρώ	–		–		ω

Πρέπει τα $mol_{CO_2} = 2 - \omega = \frac{1}{2}$, άρα $\omega = 1,5$.

Πρέπει να σημειώσουμε ότι λόγω των συνθηκών (θέρμανση σε $\theta^\circ C$) όταν διασπαστεί όλο το $CaCO_3$ δε θα ευνοηθεί η προς τα αριστερά αντίδραση.