

**ΑΠΟΛΥΤΗΡΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ Γ' ΤΑΞΗΣ
ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΕΝΙΑΙΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΔΕΥΤΕΡΑ 23 ΜΑΪΟΥ 2011
ΧΗΜΕΙΑ ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ**

ΘΕΜΑ Α
A1. β A2. α A3. δ A4. β
A5. α. Σωστό β. Σωστό γ. Λάθος δ. Λάθος ε. Σωστό
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. ${}_{15}\text{P} : 3$ μονήρη ηλεκτρόνια
 ${}_{19}\text{K} : 1$ μονήρες ηλεκτρόνιο
 ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : 4$ μονήρη ηλεκτρόνια

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

Τα δύο άτομα έχουν ίδιο πλήθος κατειλημένων στιβάδων. Όμως το άτομο ${}_{17}\text{Cl}$ έχει μεγαλύτερο ατομικό αριθμό από το άτομο ${}_{16}\text{S}$, άρα και μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο. Επομένως το άτομο ${}_{17}\text{Cl}$ έλκει ισχυρότερα τα εξωτερικά του ηλεκτρόνια. Άρα απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το άτομο ${}_{17}\text{Cl}$ απ' ότι από το άτομο του ${}_{16}\text{S}$. Έτσι η $1^{\text{η}}$ ενέργεια ιοντισμού του ${}_{17}\text{Cl}$ είναι μεγαλύτερη από την $1^{\text{η}}$ ενέργεια ιοντισμού του ${}_{16}\text{S}$.

β. Το HNO_3 είναι ένα ισχυρό οξύ, επομένως το NO_3^- είναι πάρα πολύ ασθενής βάση. Το HF είναι ένα ασθενές οξύ, άρα το ιόν F^- είναι μια σχετικά πιο ισχυρή βάση. Η αντίδραση: $\text{HNO}_3 + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + \text{HF}$

οξύ 1 βάση 1 βάση 2 οξύ 2

είναι μια αντίδραση οξέος – βάσης. Μια τέτοια αντίδραση είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση που παράγονται τα ασθενέστερα οξέα και βάσεις. Επειδή το NO_3^- είναι ασθενέστερη βάση από το F^- και το HF ασθενέστερο οξύ από το HNO_3 , η παραπάνω αντίδραση είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

γ. Έστω το Ρ.Δ. HA c_1 M και A^- c_2 M.

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a c_1 / c_2$$

Με την αραιώση αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος (έστω σε $V_{\text{TEΛ.}}$)

Οι νέες c στο διάλυμα είναι:

$$\text{HA } c_1' = c_1 V_{\rho.\delta.} / V_{\text{TEΛ.}} \text{ (M)} \text{ και } \text{A}^- c_2' = c_2 V_{\rho.\delta.} / V_{\text{TEΛ.}} \text{ (M)}$$

Εφόσον η ποσότητα του νερού που προσθέτουμε επιτρέπει τις γνωστές προσεγγίσεις έχουμε:

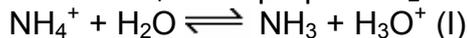
$[H_3O^+] = K_a c_1' / c_2' = K_a c_1 / c_2$ οπότε το pH του διαλύματος παραμένει σταθερό.

- δ. Το διάλυμα στο ισοδύναμο (τελικό) σημείο είναι όξινο λόγω του άλατος NH_4Cl που παράγεται.

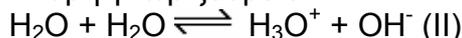
Το άλας NH_4Cl διίσταται βάση της χημικής εξίσωσης:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$. Το ιόν Cl^- δεν αντιδρά με το H_2O γιατί προέρχεται από τον ισχυρό ηλεκτρολύτη HCl (ισχυρό οξύ).

Το ιόν NH_4^+ αντιδρά με το H_2O παράγοντας H_3O^+ βάση της χημικής εξίσωσης



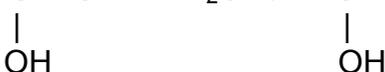
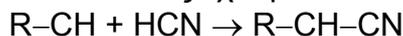
Ακόμη γνωρίζουμε ότι:



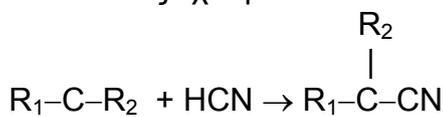
Από (I) και (II) έχουμε $[OH^-] < [H_3O^+]$ και επομένως το διάλυμα είναι όξινο δηλαδή $pH < 7$.

- ε. Οι καρβονυλικές ενώσεις είναι οι αλδεΐδες και οι κετόνες.

Για αλδεΐδες έχουμε:



Για κετόνες έχουμε:

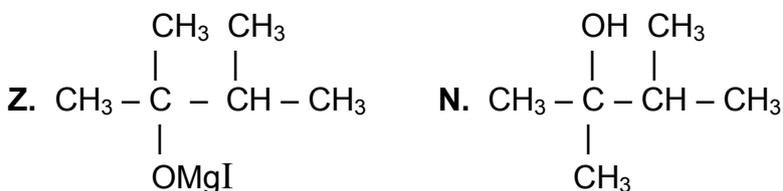
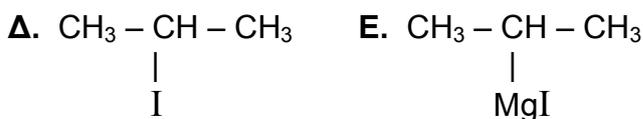
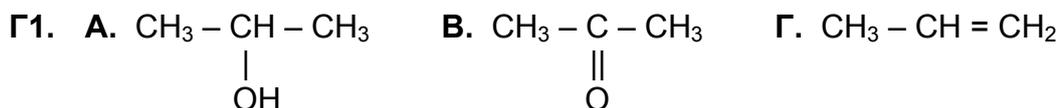


- B3.** Παίρνουμε μέρος από τέσσερις φιάλες και προσθέτουμε μικρή ποσότητα αντιδραστήριου Fehling. Όπου παρατηρήσουμε δημιουργία ΚΑΣΤΑΝΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ, Cu_2O έχουμε τις $HCH=O$ και $CH_3CH=O$ (οι αλδεΐδες οξειδώνονται από το αντιδραστήριο Fehling). Όπου δεν παρατηρηθεί καστανό ίζημα έχουμε τις $HCOOH$ και CH_3COOH .

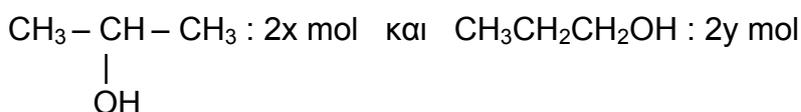
Παίρνουμε μέρος από δύο φιάλες που γνωρίζουμε πλέον ότι έχουμε τις $HCH=O$ και $CH_3CH=O$ και προσθέτουμε μικρή ποσότητα διαλύματος $I_2 / NaOH$. Όπου παρατηρήσουμε δημιουργία ΚΙΤΡΙΝΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ, CH_3I έχουμε την $CH_3CH=O$. (η αιθανάλη είναι η μοναδική αλδεΐδη που δίνει την αλογονοφορμική). Όπου δεν παρατηρηθεί κίτρινο ίζημα έχουμε την $HCH=O$.

Παίρνουμε μέρος από δύο φιάλες που γνωρίζουμε πλέον ότι έχουμε τις $HCOOH$ και CH_3COOH και προσθέτουμε μικρή ποσότητα όξινου διαλύματος $KMnO_4$. Όπου

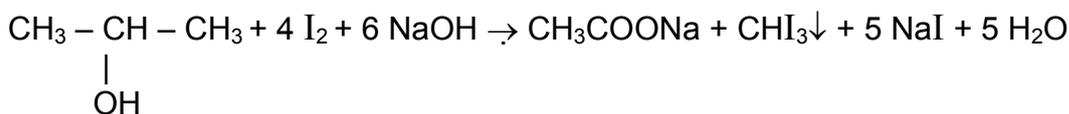
παρατηρηθεί αποχρωματισμός έχουμε την HCOOH (το μεθανικό οξύ είναι το μόνο μονοκαρβοξυλικό οξύ που οξειδώνεται). Όπου δεν παρατηρηθεί αποχρωματισμός έχουμε την CH_3COOH .

ΘΕΜΑ Γ


Γ2. Πρόκειται για τις αλκοόλες:



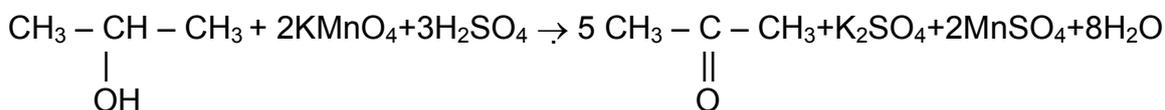
Το κάθε μέρος θα περιέχει: $x \text{ mol}$ και $y \text{ mol}$ αντίστοιχα.



αντιδρούν: $x \text{ mol}$ παράγονται: $x \text{ mol}$
Είναι: $394x = 78,8 \Rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$



αντιδρούν: $y \text{ mol}$ $\frac{4}{5}y \text{ mol}$



αντιδρούν: $x \text{ mol}$ $\frac{2}{5}x \text{ mol}$

Όμως: $n_{\text{KMnO}_4} = 0,1 \cdot 3,2 = 0,32 \text{ mol}$

Πρέπει: $\frac{2}{5}x + \frac{4}{5}y = 0,32 \Leftrightarrow x + 2y = 0,8 \Leftrightarrow y = 0,3$

Άρα το αρχικό περιέχει: $2x = 0,4 \text{ mol}$ και $2y = 0,6 \text{ mol}$

Επομένως στα 10mL του διαλύματος Α πρέπει να προσθέσουμε $1000 - 10 = 990$ mL νερό για να μεταβληθεί το pH του κατά μία μονάδα.

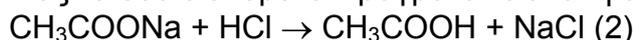
Δ3. Στα 10mL του διαλύματος CH_3COONa 0,1M (Α) περιέχονται:

$$0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,01\text{L} = 10^{-3} \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONa}$$

Έστω ότι προσθέτω xL διαλύματος HCl 0,01M. Σ' αυτά περιέχονται

$$0,01 \text{ mol/L} \cdot x\text{L} = 0,01x \text{ mol HCl}$$

Αναμιγνύοντας τα δύο διαλύματα πραγματοποιείται η αντίδραση:



Για να δημιουργηθεί ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να αντιδράσει όλο το HCl και να περισσέψει CH_3COONa . Το CH_3COONa που περισσεύει και το CH_3COOH που παράχθηκε αποτελούν ρυθμιστικό διάλυμα. (Η παρουσία του NaCl δεν επηρεάζει το pH του ρυθμιστικού διαλύματος).

Έτσι από (2) έχουμε: 0,01x mol HCl αντιδρούν με 0,01x mol CH_3COONa και παράγονται 0,01x mol CH_3COOH .

Έτσι το ρυθμιστικό διάλυμα που θα δημιουργηθεί θα περιέχει:

$(10^{-3} - 0,01x)$ mol CH_3COONa και 0,01x mol CH_3COOH και θα έχει όγκο $(0,01+x)$ L.

Έτσι στο ρυθμιστικό που δημιουργείται:

το CH_3COONa έχει συγκέντρωση $\frac{10^{-3} - 0,01x}{0,01+x}$ M (βάση του ρυθμιστικού διαλύματος)

και το CH_3COOH έχει συγκέντρωση $\frac{0,01x}{0,01+x}$ M (οξύ του ρυθμιστικού διαλύματος)

Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος δίνεται από τη σχέση:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_B}{c_{\text{οξ}}} \Leftrightarrow 5 = -\log 10^{-5} + \log \frac{x + 0,01}{0,01x} \Leftrightarrow \log \frac{10^{-3} - 0,01x}{0,01x} = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 10^{-3} - 0,01x = 0,01x \Leftrightarrow 0,02x = 0,001 \Leftrightarrow x = 0,05\text{L} \text{ ή } 50\text{mL}$$

Σημείωση: Στο θέμα Δ3 μπορεί ένας υποψήφιος να κάνει και διερεύνηση λέγοντας: Προσθέτοντας HCl στο διάλυμα CH_3COONa υπάρχουν τρεις πιθανότητες:

1η: Να περισσέψει CH_3COONa . Τότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν CH_3COONa , CH_3COOH και NaCl.

2η: Να αντιδράσουν πλήρως. Τότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν CH_3COOH και NaCl.

3η: Να αντιδράσει όλο το CH_3COONa . Τότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχουν CH_3COOH , HCl και NaCl.

Η μοναδική περίπτωση να δημιουργηθεί ρυθμιστικό διάλυμα είναι η 1η.

Δ4. Στα 10mL του Α περιέχονται $0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,01\text{L} = 10^{-3} \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONa}$

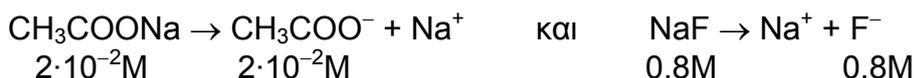
Στα 40mL του Β περιέχονται $1 \text{ mol/L} \cdot 0,04\text{L} = 0,04 \text{ mol NaF}$

Αναμιγνύοντας τα διαλύματα, οι διαλυμένες ουσίες (CH_3COONa και NaF) δεν αντιδρούν μεταξύ τους. Έτσι στο τελικό διάλυμα όγκου 50 mL :

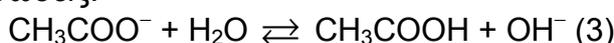
Το CH_3COONa έχει συγκέντρωση $\frac{10^{-3} \text{ mol}}{0,05\text{L}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Το NaF έχει συγκέντρωση $\frac{0,04 \text{ mol}}{0,05\text{L}} = 0,8 \text{ M}$

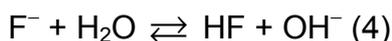
Στο τελικό διάλυμα τα δύο άλατα δίστανται:



Το ιόν Na^+ δεν αντιδρά με το νερό (προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH), ενώ τα ιόντα CH_3COO^- και F^- συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις (προέρχονται από τα ασθενή οξέα CH_3COOH και HF αντίστοιχα) και αντιδρούν με το νερό σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις:



Αντ.-Παρ. $x \text{ M} \qquad \qquad ; x \text{ M} \qquad ; x \text{ M}$
και



Αντ.-Παρ. $\psi \text{ M} \qquad ; \psi \text{ M} \qquad ; \psi \text{ M}$

Δηλαδή το διάλυμα αυτό περιέχει δύο ασθενείς βάσεις όπου:

$$K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (1) \quad \text{και} \quad K_{b\text{F}^-} = \frac{[\text{HF}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]} \quad (5) \quad \text{με}$$

$$K_{b\text{F}^-} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

Στην ισορροπία έχουμε: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = x \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = (x+\psi) \text{ M}$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 2 \cdot 10^{-2} - x \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{επειδή} \quad \frac{K_{b\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c} = \frac{10^{-9}}{2 \cdot 10^{-2}} < 10^{-2})$$

$$[\text{HF}] = \psi \text{ M} \quad , \quad [\text{F}^-] = 0,8 - \psi \approx 0,8 \text{ M} \quad (\text{επειδή} \quad \frac{K_{b\text{F}^-}}{c} = \frac{10^{-10}}{0,8} < 10^{-2})$$

Αν αντικαταστήσουμε τις παραπάνω συγκεντρώσεις στις (1) και (5) έχουμε

$$(1): 10^{-9} = \frac{x(x+\psi)}{2 \cdot 10^{-2}} \Leftrightarrow 2 \cdot 10^{-11} = x(x+\psi) \quad (6)$$

$$(5): 10^{-10} = \frac{\psi(x+\psi)}{0,8} \Leftrightarrow 8 \cdot 10^{-11} = \psi(x+\psi) \quad (7)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις (6) και (7) έχουμε:

$$(x+\psi)^2 = 10^{-10} \Leftrightarrow x+\psi = 10^{-5} \quad \text{δηλαδή} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M} \quad \text{ή} \quad \text{pOH}=5$$

Και αφού $\text{pH}+\text{pOH}=14$ το pH του διαλύματος Γ θα είναι ίσο με 9.