

**ΠΑΝΕΛΛΗΝΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ Γ΄ ΤΑΞΗΣ
 ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 1 ΙΟΥΝΙΟΥ 2012
 ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ
 ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ**

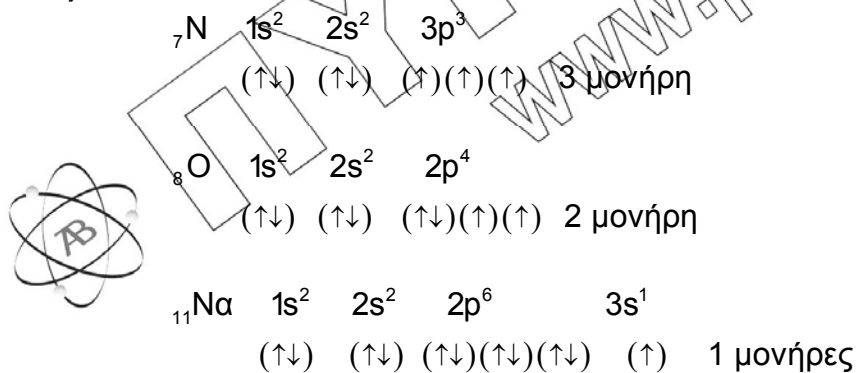
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A.1** γ
A.2 β
A.3 β
A.4 γ
A.5 α) Pauli: Δεν υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s)
 β) Δείκτες οξέων – βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

ΘΕΜΑ Β

B.1 α)



Άρα το N έχει τα περισσότερα μονήρη

- β)** Το NaNO_2 ως άλας είναι ιοντική ένωση. Για το Na, η ηλεκτρονιακή δομή, όπως αναφέρθηκε πιο πριν είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, έχει $1e^-$ σθένους
 Για το NO_2^- το σύνολο των e^- σθένους είναι $5+2 \cdot 6+1=18e^-$, με κεντρικό στοιχείο το N. Έτσι έχουμε:

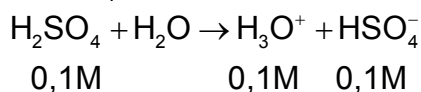


B.2 α) Η δομή του ${}_{34}\text{Se}$ είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} \underbrace{4s^2 4p^4}$

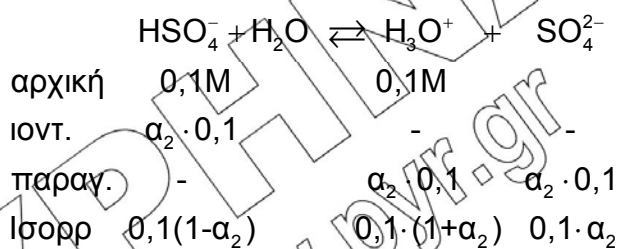
Η τριάδα κβαντικών αριθμών $n=4, \ell=1, m_\ell=0$ αντιστοιχεί σε τροχιακό της 4p υποστιβάδας. Άρα η πρόταση είναι **Σωστή**

β) **Σωστή.** Κατά μήκος μιας περιόδου, η αύξηση του ατομικού αριθμού Z αυξάνει την ενέργεια πρώτου ιοντισμού, λόγω αύξησης του δραστικού πυρηνικού φορτίου. Για το τέταρτο στοιχείο, που η ενέργεια πρώτου ιοντισμού είναι αισθητά μικρότερη, συμπεραίνουμε ότι βρίσκεται στα αλκάλια της επόμενης περιόδου, αφού η ατομική ακτίνα του αυξήθηκε

γ) **Λάθος,** γιατί το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξύ μόνο κατά το πρώτο στάδιο του ιοντισμού του όπου $\alpha_1=1$



Στο δεύτερο στάδιο, ο ιοντισμός είναι περιορισμένος με $\alpha_2 < 1$ λόγω επίδρασης κοινού ιόντος.

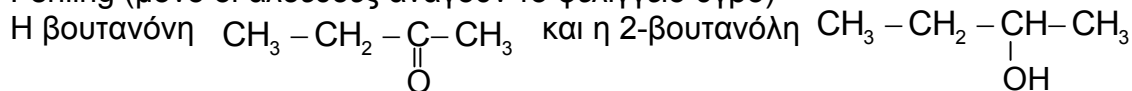


Έτσι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \cdot (1+\alpha_2) < 0,2$



δ) **Λάθος** γιατί τα ιόντα OH^- που παράγονται από τη διάσταση του NaOH σύμφωνα με την εξίσωση $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ αυξάνουν τη συγκέντρωση OH^- στο διάλυμα, μετατοπίζοντας την ισορροπία ιοντισμού της ασθενούς βάσης $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB}^+ + \text{OH}^-$ αριστερά (επίδραση κοινού ιόντος). Έτσι ο βαθμός ιοντισμού της βάσης B μειώνεται.

B.3 Η βουτανάλη $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$ μπορεί ν' ανιχνευτεί από το καστανοκόκκινο ίζημα Cu_2O που παράγεται όταν αντιδράσει με αντιδραστήριο Fehling (μόνο οι αλδεΐδες ανάγουν το φελίγγειο υγρό)



με επίδραση I_2 και NaOH (αλογονοφορμική) δίνουν κίτρινο ίζημα ιωδοφορμίου (CHI_3). Από αυτές τις δύο όμως, μόνο η 2-βουτανόλη αντιδρά και με Na , εκλύονται φουσαλλίδες H_2 (την ίδια αντίδραση με Na δίνει και το οξύ).

Τέλος, το βουτανικό οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, διασπά το NaHCO_3 εκλύοντας φουσαλλίδες CO_2 , το οποίο εύκολα ανιχνεύεται, γιατί θολώνει το ασβεστόνερο $\text{Ca}(\text{OH})_2$

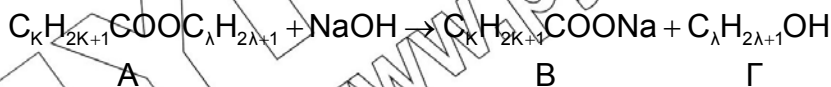
Συνοψίζουμε τις παραπάνω προτάσεις στον ακόλουθο πίνακα,

	Fehling (κεραμέρυθρο ίζημα)	I ₂ /NaOH (κίτρινο ίζημα)	Na (έκλυση H ₂)	NaHCO ₃ (έκλυση O ₂)
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH = O	+	-		-
CH ₃ - CH ₂ - $\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ - CH ₃	-	+		-
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - COOH	-	-	+	+
CH ₃ - CH ₂ - $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ - CH ₃	-	+	+	-

ΘΕΜΑ Γ

Γ.1

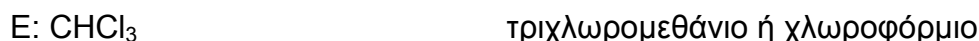
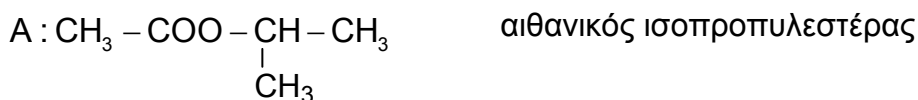
Η ένωση Α (C₅H₁₀O₂) είναι εστέρας της μορφής C_kH_{2k+1}COOC_λH_{2λ+1} με κ+λ=4 (1), αφού σαπωνοποιείται με NaOH προς το άλας Β C_kH_{2k+1}COONa και την αλκοόλη Γ C_λH_{2λ+1}OH σύμφωνα με την εξίσωση



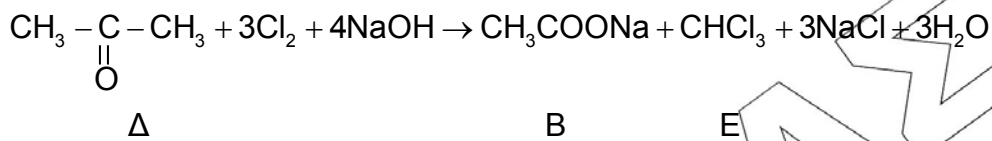
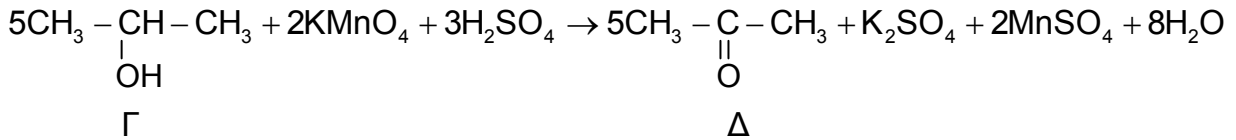
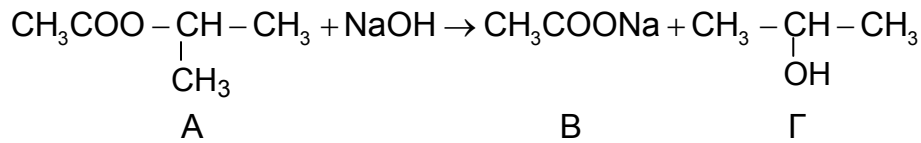
Η ένωση Γ οξειδώνεται προς την κετόνη Δ με τύπο C_λH_{2λ}O, η οποία δίνοντας την αλογονοφορμική, αποικοδομείται προς την ένωση Β με λ-1 άτομα C και προς το χλωροφόρμιο CHCl₃, που είναι η ένωση Ε.

Συμπερασματικά, ισχύει λ-1 = κ+1 ⇒ λ = κ+2 (2)

Η λύση του συστήματος των εξισώσεων (1) και (2), δίνει κ=1 και λ=3, οπότε οι συντακτικοί τύποι είναι



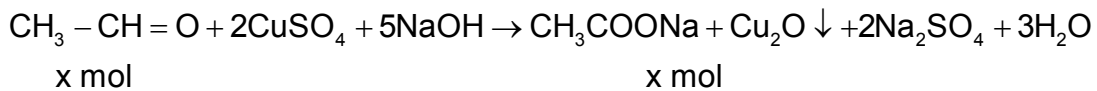
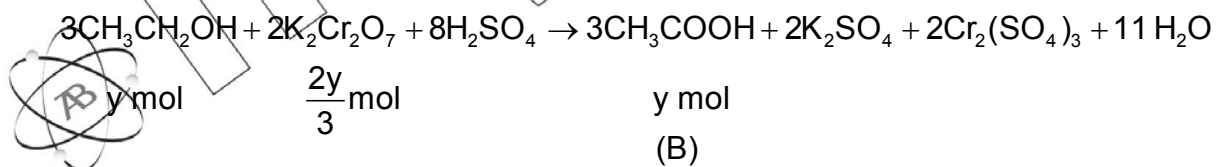
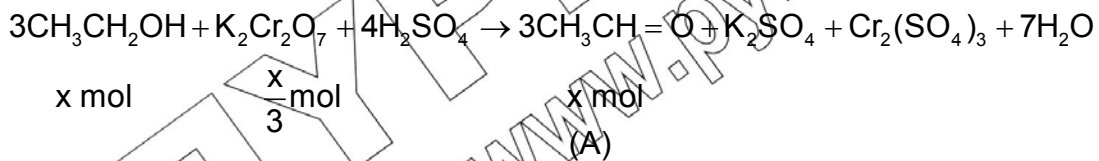
και οι εξισώσεις των αντιδράσεων θα είναι



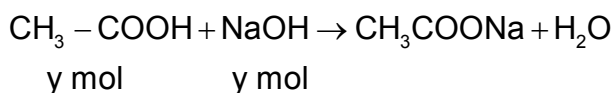
Γ.2

Έστω x mol αιθανόλης ότι οξειδώθηκαν προς την αλδεΐδη A (που ανάγει το αντιδραστήριο Fehling) και y mol ότι οξειδώθηκαν προς το οξύ B (που εξουδετερώνεται από το διάλυμα του NaOH).

Οι εξισώσεις των αντιδράσεων θα είναι



$$M_r(\text{Cu}_2\text{O})=143 \text{ άρα } n_{\text{Cu}_2\text{O}} = x = \frac{28,6}{143} \Rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$$



$$n_{\text{NaOH}} = c \cdot V = 0,2 \Rightarrow y = 0,2 \text{ mol}$$

Άρα η συνολική ποσότητα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που καταναλώθηκε και στις δύο αντιδράσεις οξείδωσης θα είναι

$$n = \frac{x+2y}{3} = 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{Έτσι } C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{0,2}{0,1} = 2\text{L διαλύματος}$$

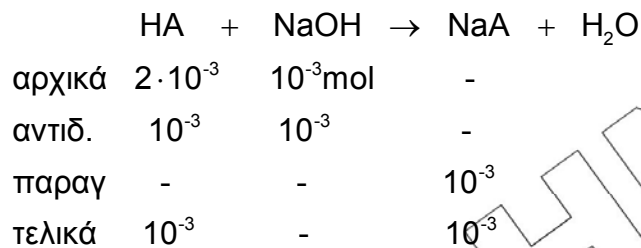
ΘΕΜΑ Δ

Δ.1 Βρίσκουμε τις ποσότητες του οξέος και της βάσης σε mol

$$n_{\text{HA}} = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol HA}$$

$$n_{\text{NaOH}} = c' \cdot V' = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

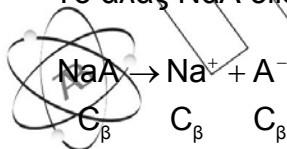
Το οξύ με τη βάση αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση



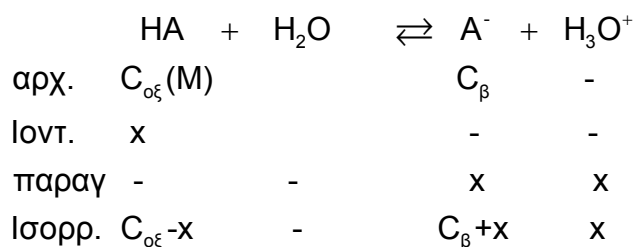
ο όγκος του διαλύματος Υ₃ θα είναι 20+10=30ml=0,03L, οπότε οι συγκεντρώσεις HA και NaA στο ρυθμιστικό διάλυμα θα είναι αντίστοιχα ίσες με:

$$C_{\text{οξ}} = \frac{10^{-3}}{0,03} \text{ M} \quad \text{και} \quad C_{\beta} = \frac{10^{-3}}{0,03} \text{ M}$$

Το άλας NaA δίσταται πλήρως



Το οξύ HA ιοντίζεται ως εξής



Αλλά pH=4, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-4} \text{ M}$

$$\text{Έτσι } K_a \frac{(C_\beta + x) \cdot x}{C_{\text{οξ}} - x} \xrightarrow[x \ll C_{\text{οξ}}]{x \ll C_\beta} \Rightarrow K_a = \frac{C_\beta \cdot x}{C_{\text{οξ}}} \Rightarrow K_a = 10^{-4}$$

Δ.2 Ο αριθμός mol του οξέος HA και της βάσης NaOH είναι

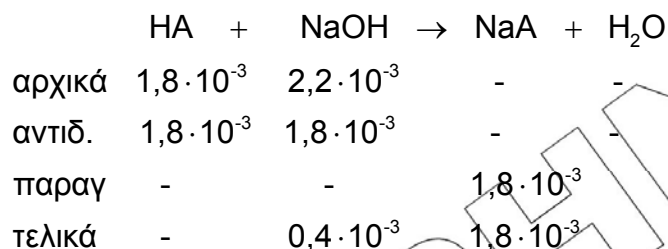
$$n_{\text{HA}} = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,018 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = c' \cdot V' = 0,1 \cdot 0,022 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

ενώ ο συνολικός όγκος μετά την αντίδραση είναι

$$V_{\text{ολ}} = 18 + 22 = 40 \text{ mL} = 0,04 \text{ L}$$

Το ασθενές οξύ αντιδρά με ένα μέρος της ισχυρής βάσης, σύμφωνα με την εξίσωση:



Οι συγκεντρώσεις των δύο βάσεων, μετά την εξουδετέρωση, θα είναι

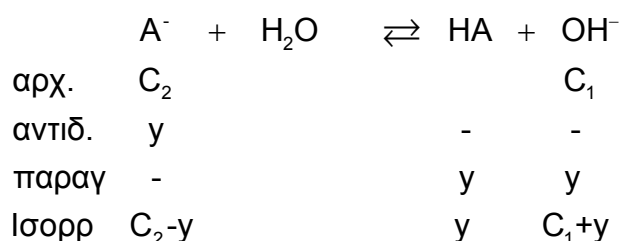
$$\text{NaOH} : C_1 = \frac{0,4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,01 \text{ M} \text{ και}$$

$$\text{NaA} : C_2 = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

έχουμε τις ακόλουθες διαστάσεις:



Από τα ιόντα του άλατος, αντιδρά με το νερό μόνο το A⁻, ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HA. Έτσι έχουμε την εξίσωση της αντίδρασης υδρόλυσης που περιγράφεται από την ακόλουθη ισορροπία:



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{y(C_1 + y)}{C_2 - y} \xrightarrow{\substack{y \ll C_1 \\ y \ll C_2}} \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = y \cdot \frac{C_1}{C_2} \Rightarrow$$

$$y = \frac{C_2}{C_1} \cdot 10^{-10} \ll C_1$$

Άρα $[\text{OH}^-] = C_1 + y \approx C_1 = 10^{-2} \text{M}$

και $\text{pOH}=2 \Rightarrow \text{pH}=12$. Παρατηρούμε ότι το pH πρακτικά καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης NaOH

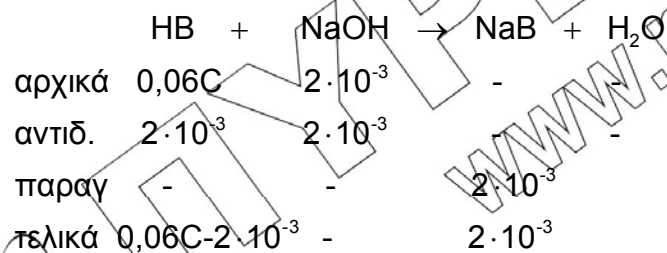
Δ.3 Έστω C η συγκέντρωση του οξέος HB στο διάλυμα Y₅. Επειδή πρόκειται για ογκομέτρηση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση, το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι μεγαλύτερο του 7. Έτσι συμπεραίνουμε ότι τόσο στην πρώτη περίπτωση (με pH=4) όσο και στη δεύτερη (με pH=5) έχουμε ρυθμιστικά διαλύματα, δηλαδή το οξύ HB βρίσκεται σε περίσσεια.

Υπολογίζουμε τα mol των συστατικών

1^η περίπτωση (για 20mL του Y₂)

$$n_{\text{HB}} = 0,06 \cdot C$$

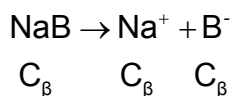
$$n_{\text{NaOH}} = 0,02 \cdot 0,1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

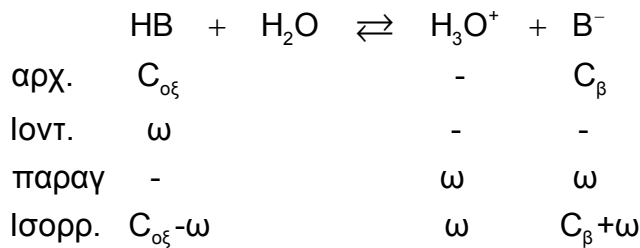


ο όγκος τελικά θα είναι 60+20=80mL. Άρα η συγκεντρώσεις HB και NaB θα είναι αντίστοιχα:

$$\text{HB} : C_{\alpha} = \frac{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}}{0,08} \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{NaB} : C_{\beta} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,08} \text{ M}$$

Μελετάμε το ρυθμιστικό:





$$K_a = \frac{\omega(C_{\beta} + \omega)}{C_{\text{οξ}} - \omega} \xrightarrow[\omega \ll C_{\text{οξ}}]{\omega \ll C_{\beta}} K_a = \frac{\omega \cdot C_{\beta}}{C_{\text{οξ}}} \Rightarrow \omega = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\beta}} \quad (1)$$

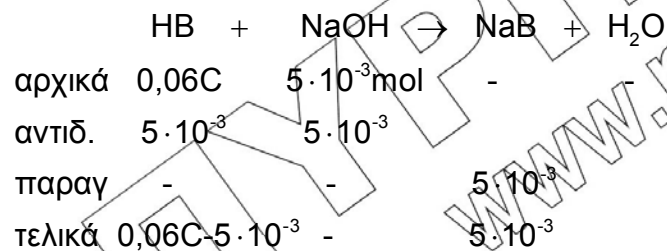
όμως $\text{pH}=4$, άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4}$ και ισχύει

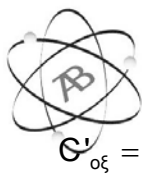
$$10^{-4} = K_a \frac{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow K_a (0,06C - 2 \cdot 10^{-3}) = 2 \cdot 10^{-7} \quad (2)$$

2^η περίπτωση (για 50mL του Y₂)

Με παρόμοιο τρόπο έχουμε:

$$n_{\text{HB}} = 0,06 \cdot C \quad \text{και} \quad n_{\text{NaOH}} = 0,05 \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



 $V_{\text{τελ}} = 60 + 50 = 110 \text{ mL}$. Έτσι

$$C'_{\text{οξ}} = \frac{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \text{ M} \quad \text{και} \quad C_{\beta} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{C'_{\text{οξ}}}{C_{\beta}} \stackrel{\text{pH}=5}{\Rightarrow} 10^{-5} = K_a \frac{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \\ &\Rightarrow K_a (0,06C - 5 \cdot 10^{-3}) = 5 \cdot 10^{-8} \quad (3) \end{aligned}$$

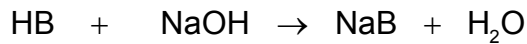
Από τις σχέσεις (2) και (3), διαιρώντας κατά μέλη, έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}}{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}} &= 4 \Rightarrow 0,06C - 2 \cdot 10^{-3} = 0,24C - 20 \cdot 10^{-3} \\ &\Rightarrow 0,18C = 18 \cdot 10^{-3} \Rightarrow \mathbf{C = 0,1M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Έτσι από τη σχέση (2)} \Rightarrow K_a &= \frac{2 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}} = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 10^{-3}} = \\ &\Rightarrow K_a = \mathbf{5 \cdot 10^{-5}} \end{aligned}$$

β) Στο ισοδύναμο σημείο, έχουμε πλήρη εξουδετέρωση, δηλαδή

$$n_{\alpha} = n_{\beta} = 0,06 \cdot C = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$



$$\text{αρχικά } 6 \cdot 10^{-3} \quad 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \quad - \quad -$$

$$\text{τελικά } - \quad - \quad 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 6 \cdot 10^{-3} \Rightarrow C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 6 \cdot 10^{-3} \Rightarrow V_{\text{NaOH}} = 0,06 \text{ L ή } \mathbf{60 \text{ mL}}$$

Ο τελικός όγκος, στο ισοδύναμο σημείο θα είναι: $60+60=120 \text{ mL} = 0,12 \text{ L}$

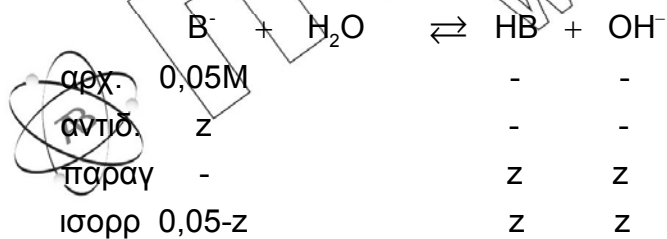
$$\text{Έτσι } C_{\text{NaB}} = C_{\alpha} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{120 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{20} = 0,05 \text{ M}$$

Το NaB δίσταται πλήρως, ως ισχυρός ηλεκτρολύτης



$$0,05 \quad 0,05 \quad 0,05 \text{ M}$$

Υδρολύεται μόνο το B^- , ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HB, σύμφωνα με την εξίσωση



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{z^2}{0,05 - z} \xrightarrow{z \ll 0,05} \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = \frac{z^2}{5 \cdot 10^{-2}}$$

$$\Rightarrow z^2 = 10^{-11} \Rightarrow z = [\text{OH}^-] = 10^{-5,5} \Rightarrow \text{pOH} = 5,5$$

$$\Rightarrow \mathbf{\text{pH} = 8,5}$$