

## 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.  $_{11}Na$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ : 3<sup>η</sup> περίοδος, ομάδα 1 (IA)

$_{16}S$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ : 3<sup>η</sup> περίοδος, ομάδα 16 (VIA)

$_{19}K$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ : 4<sup>η</sup> περίοδος, ομάδα 1 (IA)

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

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

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

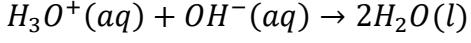
$_{16}S$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$        $Z^* \approx 16 - 10 = 6$

Το  $_{16}S$  έχει μεγαλύτερο  $Z^*$  από το  $_{11}Na$  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  $Cr_2O_7^{2-}$ , 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  $_2He^+$  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  $pKa$  (δηλαδή μεγαλύτερο  $Ka$ ) 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 υποκαταστάτων 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 ( $B$ ) εμφανίζει διπολική ροπή υψηλότερη από τη δομή  $A$  (καθώς οι αντίθετου φορτίου διπολικές ροπές τείνουν να εξισορροπηθούν στη δομή  $A$ , λόγω της εγγύτητας των υποκαταστάτων 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» επιδιαλύτωσης, λόγω αυξημένης απόστασης των υποκαταστάτων  $-NH_3$ ). 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:  $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$$\begin{aligned} \text{Στο I.Σ. ισχύει } n_{HA} = n_{NaOH} &\Rightarrow C_{HA}V_{HA} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \\ \Rightarrow C_{HA} &= \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{V_{HA}} = \frac{0,2 \text{ M} \cdot 0,02 \text{ L}}{0,02 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}. \end{aligned}$$

**β.** Αρχικά στο ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχονται

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

Με την προσθήκη 10mL  $NaOH$  έχουν προστεθεί

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

Επομένως:

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

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

και ισχύει η σχέση Henderson-Hasselbalch

$$pH = pka + \log \frac{C_{βασης}}{C_{οξειδ}} = -\log 10^{-6} + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}} = 6$$

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

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

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

**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

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



Οπότε:

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

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

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

**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 I.S.

Για τους δείκτες που δίνονται ισχύει:

$$\text{i. } pK_a - 1 = 11 - 1 = 10$$

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

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

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

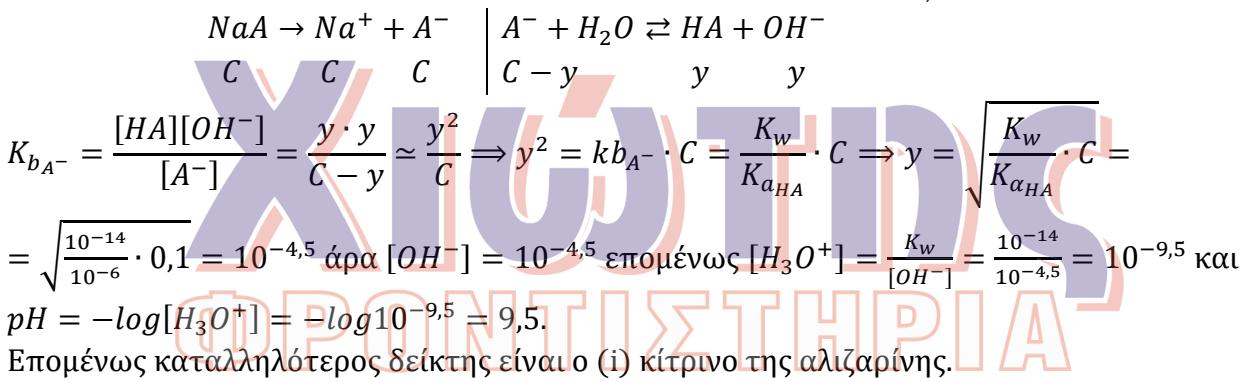
iii. Ομοίως, η περιοχή  $pH$  αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι  $2,5 - 4,5$ .

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

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

mol	$HA + NaOH$	$\rightarrow NaA$	$+ H_2O$
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  $C = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$ .



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

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

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

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

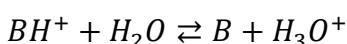
$0,2V \quad 0,2V \quad -$

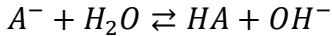
$0,2V \quad 0,2V \quad 0,2V$

$- \quad - \quad 0,2V$

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο το άλας  $BHA$  με συγκέντρωση:

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





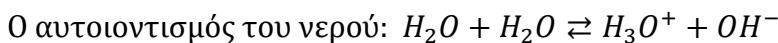
Εξετάζουμε τις τιμές  $Ka_{BH^+}$  και  $Kb_{A^-}$

$$Ka_{BH^+} = \frac{kw}{Kb_{BH^+}} = 10^{-8} \text{ και } Kb_{A^-} = \frac{kw}{ka_{HA}} = 10^{-18}$$

άρα  $ka_{BH^+} = Kb_{A^-}$

Επομένως το διάλυμα είναι ουδέτερο.

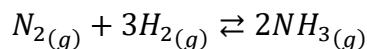
## Γ5.



είναι ενδόθερμη διαδικασία με  $Kw = 10^{-14}$ . Η εξουδετέρωση είναι η αντίστροφη αντίδραση, επόμενως είναι εξώθερμη διαδικασία, άρα η θερμοκρασία του διαλύματος θα αυξηθεί.

## ΘΕΜΑ Δ

### Δ1.



Αρχ.	$x$	$x$	—
Αντ./Παρ.	$\omega$	$3\omega$	$2\omega$
XI	$x - \omega$	$x - 3\omega$	$2\omega$

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

$$20\% \nu/\nu NH_3: \frac{V_{NH_3}}{V_{o\lambda}} = \frac{n_{NH_3}}{n_{o\lambda}} = \frac{20}{100}$$

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

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

Όμως, από τον ορισμό της απόδοσης έχουμε:

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

Οπότε η απόδοση είναι 50%.

Δ2.  $n_{o\lambda} = 2x - 2\omega = 10$  και  $x = 6$ , άρα  $\omega = 1$

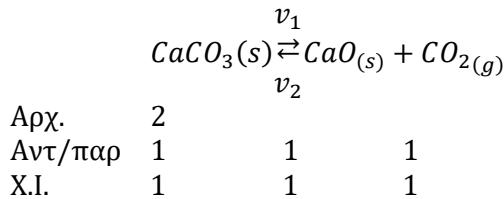
Οπότε:

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

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

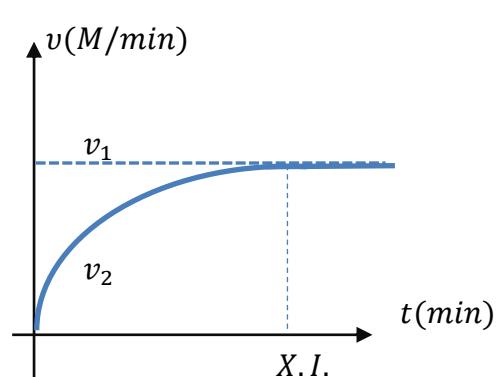
$$\text{Επομένως: } \frac{4V_1^2}{5 \cdot 27} = \frac{20}{27} \Leftrightarrow V_1^2 = 25 \Leftrightarrow V_1 = 5 \text{ L}$$

**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

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

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

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

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:



Αρχικά	2	—	—
Αντ./Παρ.	1	1	1
$XI_1$	1	1	1
Αφαιρώ	—	—	1
Αντ./Παρ.	1	1	1
Τελικά	0	2	2
Αφαιρώ	—	—	$\omega$

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

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

