

# ΟΙ ΛΥΣΕΙΣ ΣΤΑ ΘΕΜΑΤΑ ΤΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΩΝ ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΩΝ ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ

## ΘΕΜΑ Α

A1. β. A2. γ. A3. α. A4. β. A5. δ.

## ΘΕΜΑ Β

**B1. α.** Με βάση την ηλεκτρονιακή δομή των στοιχείων έχουμε:

$_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$  οπότε το Na βρίσκεται στην τρίτη περίοδο και στην ομάδα 1.

$_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$  οπότε το S βρίσκεται στην τρίτη περίοδο και στην ομάδα 16.

$_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$  οπότε το K βρίσκεται στην τέταρτη περίοδο και στην ομάδα 1.

Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας περιόδου και από κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα. Έτσι από τα τρία στοιχεία το S έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα, μετά είναι το Na και τελευταίο το K που έχει τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα.

**β.** Μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού έχει το S. Το S έχει μικρότερη ατομική ακτίνα από το Na και μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο ( $16-10=6$  το δραστικό πυρηνικό φορτίο του S και  $11-10=1$  του Na). Όσο μικρότερη η ατομική ακτίνα και μεγαλύτερο το δραστικό πυρηνικό φορτίο τόσο μεγαλύτερη η ενέργεια πρώτου ιοντισμού.

**B2. α.** Η προσθήκη  $\text{H}_2\text{SO}_4$  έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ ). Λόγω της αρχής Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά για να αναιρέσει τη μεταβολή. Έτσι αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  και το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί.

**β.** Όταν προσθέσουμε NaOH αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{OH}^-$  ( $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ ) και επομένως μειώνεται η συγκέντρωση των  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Λόγω της αρχής Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά για να αναιρέσει τη μεταβολή. Έτσι αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{CrO}_4^{2-}$  και το διάλυμα χρωματίζεται πάλι κίτρινο.

**B3.** Το ιόν  ${}^2\text{He}^+$  έχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο και έτσι η ενέργειά του καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$ . Επειδή δεν υπάρχουν άλλα ηλεκτρόνια δεν υπάρχουν ηλεκτρονιακές απώσεις και γι' αυτό η ενέργεια δεν εξαρτάται από τον κβαντικό αριθμό  $l$ . Επομένως οι υποστοιβάδες  $3s$  και  $3d$  έχουν την ίδια ενέργεια. Άρα οι δύο ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις έχουν κι' αυτές την ίδια ενέργεια ( $E_4 - E_3$ ) και αφού ισχύει  $\Delta E = hf$ , οι συχνότητες των δύο μεταπτώσεων είναι ίσες.

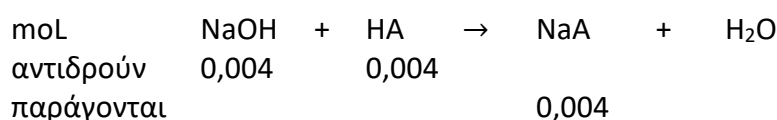
**B4. α.** Η σταθερά ιοντισμού ενός οξέος  $K_a$  είναι μέτρο της ισχύος ενός οξέος. Όσο μεγαλύτερη η τιμή της  $K_a$  ή μικρότερη η τιμή της  $pK_a$ , τόσο ισχυρότερο είναι το οξύ. Το  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο ενός υποκαταστάτη αυξάνει την ισχύ ενός οξέος τόσο περισσότερο όσο πιο έντονο είναι αυτό. Επομένως ο υποκαταστάτης που αντιστοιχεί στο μεγαλύτερο  $pK_a$  έχει το μικρότερο  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο. Η κατάταξη των υποκαταστατών κατά αυξανόμενο  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο είναι:  $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{HO}^- < \text{F}^- < \text{NO}_2^-$ .

**β.** Στο  $\text{CF}_3\text{COOH}$  το άτομο του  $\text{C}$  που συνδέεται με το  $\text{COOH}$  συνδέεται με τρία άτομα  $\text{F}$  ενώ στο  $\text{CFH}_2\text{COOH}$  το άτομο του  $\text{C}$  που συνδέεται με το  $\text{COOH}$  συνδέεται με ένα άτομο  $\text{F}$  και δύο άτομα  $\text{H}$  (τα οποία έχουν  $+I$  επαγωγικό φαινόμενο που μειώνει την ισχύ των οξέων). Έτσι στο  $\text{CF}_3\text{COOH}$  υπάρχουν περισσότεροι υποκαταστάτες με  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο και γι' αυτό έχει μεγαλύτερη ισχύ, η οποία εκφράζεται με τη μικρότερη τιμή στην  $pK_a$ .

**B5.** Στη δομή  $A$  το μόριο είναι συμμετρικό κι έτσι οι διπολικές ροπές των δύο δεσμών  $\text{Pt} - \text{Cl}$  αλληλοαναιρούνται επειδή αυτοί έχουν αντίθετες κατευθύνσεις. Τα ίδια ισχύουν και για τους δύο δεσμούς  $\text{Pt} - \text{NH}_3$ . Έτσι η δομή  $A$  είναι μη πολικό μόριο ενώ η δομή  $B$  είναι πολικό μόριο επειδή η συνισταμένη των διπολικών ροπών των δεσμών είναι διάφορη του μηδενός. Το νερό είναι πολικός διαλύτης και αφού, σύμφωνα με τον κανόνα της διαλυτότητας, τα όμοια διαλύουν τα όμοια, η δομή  $B$  διαλύεται περισσότερο στο νερό.

### ΘΕΜΑ Γ

**Γ1. α.** Από την καμπύλη ογκομέτρησης του  $\text{Y}_1$  προκύπτει ότι μέχρι το  $I.\Sigma$  απαιτήθηκαν  $20 \text{ mL}$  πρότυπου διαλύματος  $\text{NaOH}$   $0,2 \text{ M}$  δηλαδή  $n = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol NaOH}$ . Στο  $I.\Sigma$  οι δύο ουσίες έχουν αντιδράσει πλήρως.



Για το οξύ  $\text{HA}$  ισχύει:  $n = c \cdot V = c \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol}$ . Άρα η συγκέντρωση του  $\text{HA}$  στο  $\text{Y}_1$  είναι  $0,2 \text{ M}$ .

β. Όταν έχουν προστεθεί 10 mL από το πρότυπο στο Y<sub>1</sub> αρχικά έχουμε:

NaOH:  $0,2 \cdot 0,01 = 0,002$  mol και HA:  $0,2 \cdot 0,02 = 0,004$  mol

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
αρχ.	0,004		0,002				
αντ.	0,002		0,002				
παρ.					0,002		0,002
τελ.	0,002		0		0,002		

Τελικά στο διάλυμα έχουμε HA με  $c = \frac{0,002}{0,03} = \frac{0,2}{3}$  M και NaA με  $c = \frac{0,2}{3}$  M.

Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό οπότε ισχύει:  $[H_3O^+] = K_{HA} \cdot \frac{c_{A^-}}{c_{HA}}$ . Αφού οι συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών είναι ίσες,  $[H_3O^+] = K_{HA} = 10^{-6}$  M.

pH =  $-\log[H_3O^+] = -\log 10^{-6} = 6$ .

**Γ2. α.** Η συγκέντρωση του Y<sub>2</sub> είναι ίση με του Y<sub>1</sub> δηλ. 0,2 M. Έτσι στο Ι.Σ στο Y<sub>2</sub> αρχικά έχουμε: B:  $n = c \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004$  mol και HCl με 0,2 · V mol. Οι δύο ουσίες αντιδρούν πλήρως οπότε:

mol	B	+	HCl	→	BHCl
αντιδρούν	0,004		0,004		
παράγονται					0,004

Άρα για το HCl ισχύει:  $0,2 \cdot V = 0,004$  οπότε  $V = 0,02$  L ή 20 mL.

β. Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε διάλυμα BHCl με  $c = \frac{0,004}{0,04} = 0,1$  M.

M	BHCl	→	BH <sup>+</sup>	+	Cl <sup>-</sup>
αρχικά	0,1				
τελικά			0,1		0,1

Cl<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O → όχι αντίδραση γιατί το Cl<sup>-</sup> είναι πολύ ασθενής βάση, ως συζυγής του HCl που είναι ισχυρό οξύ.

M	BH <sup>+</sup>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	B	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
αρχ.	0,1						
Χ.Ι	0,1-x				x		x

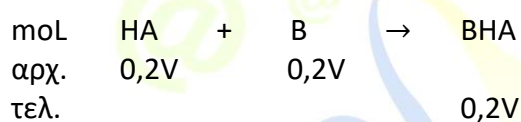
$$K_a(BH^+) \cdot K_b(B) = K_w \Rightarrow K_a(BH^+) = \frac{K_w}{K_b(B)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$$

$$K_a(\text{BH}^+) = \frac{[\text{B}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]} \Rightarrow 10^{-8} = \frac{x^2}{0,1-x} \cong \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x^2 = 10^{-9} \Rightarrow x = 10^{-4,5} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5} \text{ M.}$$

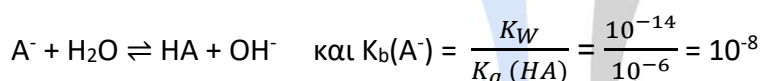
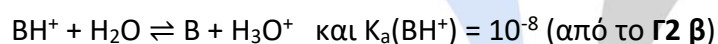
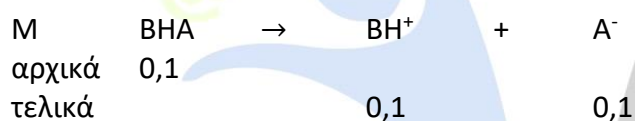
$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4,5} = 4,5.$$

**Γ3.** Καταλληλότερος δείκτης είναι αυτός που η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του περιέχει το pH του ισοδύναμου σημείου. Έτσι πρέπει το  $\text{p}K_a$  του δείκτη να είναι κοντά στο pH του ισοδύναμου σημείου. Στην ογκομέτρηση του  $\text{Y}_2$  το pH στο Ι.Σ βρέθηκε ίσο με 4,5 οπότε καταλληλότερος δείκτης για την ογκομέτρηση του  $\text{Y}_2$  είναι η ηλιανθίνη που έχει  $\text{p}K_a = 3,5$ . Στην ογκομέτρηση του  $\text{Y}_1$  στο Ι.Σ έχουμε διάλυμα  $\text{NaA}$  το οποίο είναι βασικό ( $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$  και μετά  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ ). Έτσι καταλληλότερος δείκτης για την ογκομέτρηση του  $\text{Y}_2$  είναι το κίτρινο της αλιζαρίνης αφού  $\text{p}K_a = 11$ , βρίσκεται δηλ. στη βασική περιοχή.

**Γ4.** Έστω ότι αναμιγνύουμε  $V$  L από το κάθε διάλυμα. Στο διάλυμα που προκύπτει έχουμε αρχικά:  $\text{HA}$  με  $0,2V$  mol και  $\text{B}$  με  $0,2V$  mol επίσης. Αυτά αντιδρούν πλήρως μεταξύ τους:



Τελικά προκύπτει διάλυμα  $\text{BHA}$  με  $c = 0,1\text{M}$  οπότε:

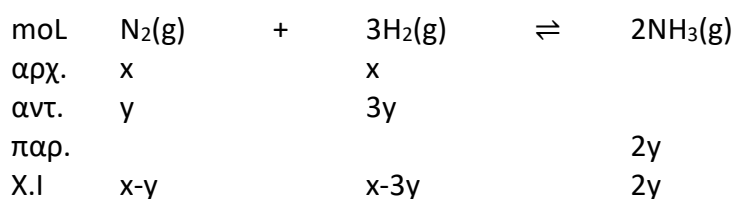


Τα δύο ιόντα έχουν ίδιες συγκεντρώσεις και ίδιες σταθερές ιοντισμού. Έτσι οι δύο ισορροπίες είναι το ίδιο μετατοπισμένες προς τα δεξιά οπότε  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$ . Επομένως το διάλυμα είναι ουδέτερο.

**Γ5.** Κατά τη διάρκεια μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης στο ογκομετρούμενο διάλυμα προστίθεται οξύ οπότε η συγκέντρωση των οξωνίων αυξάνεται (αν πρόκειται για οξυμετρία) ή προστίθεται βάση οπότε η συγκέντρωση των υδροξειδίων αυξάνεται (αν πρόκειται για αλκαλιμετρία). Και στις δύο περιπτώσεις η ισορροπία αυτοϊοντισμού του νερού:  $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  μετατοπίζεται προς τ' αριστερά λόγω της αρχής Le Chatelier για να αναιρέσει τη μεταβολή. Αφού ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι ενδόθερμος, η αντίδραση προς τ' αριστερά έχει ως αποτέλεσμα την έκλυση θερμότητας στο περιβάλλον, δηλ. το διάλυμα. Έτσι κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης η θερμοκρασία του διαλύματος αυξάνεται.

### ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.** Έστω  $x$  τα mol του κάθε συστατικού στο μίγμα.



Για το εξερχόμενο μίγμα ισχύει:  $\frac{V_{NH_3}}{V_{OΛ}} = \frac{20}{100} = \frac{1}{5}$ . Για αέρια, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol. Έτσι

$$\frac{n_{NH_3}}{n_{OΛ}} = \frac{1}{5} \Rightarrow \frac{2y}{2x-2y} = \frac{1}{5} \Rightarrow \frac{y}{x-y} = \frac{1}{5} \Rightarrow 5y = x - y \Rightarrow 6y = x.$$

$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό}}{\text{θεωρητικό ποσό}}$ . Αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη θ' αντιδρούσε πλήρως το  $H_2$  ( $\frac{x}{3} < \frac{x}{1}$ ). Άρα πρακτικό ποσό  $3y$  mol και θεωρητικό ποσό  $x$  mol. Οπότε

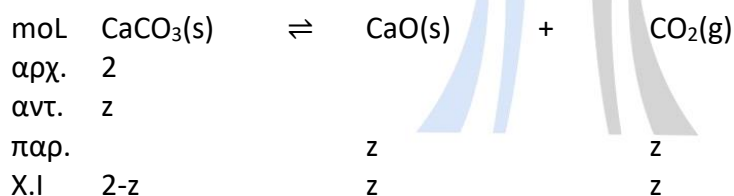
$$\alpha = \frac{3y}{x} = \frac{3y}{6y} = 0,5$$

**Δ2.** Στο δοχείο όγκου  $V_1$  τα συνολικά mol των αερίων είναι 10, οπότε  $2x - 2y = 10 \Rightarrow x - y = 5 \Rightarrow 6y - y = 5 \Rightarrow y = 1$  mol. Αφού  $6y = x$  είναι  $x = 6$  mol. Το αέριο μίγμα στο δοχείο βρίσκεται σε ισορροπία με συγκεντρώσεις:

$[N_2] = \frac{5}{V_1}$  M,  $[H_2] = \frac{3}{V_1}$  M,  $[NH_3] = \frac{2}{V_1}$  M. Η έκφραση του  $K_c$  για την ισορροπία είναι:

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow \frac{20}{27} = \frac{2^2 \cdot V_1^2}{5 \cdot 3^3} \Rightarrow V_1^2 = 25 \Rightarrow V_1 = 5 \text{ L.}$$

**Δ3.**



Ο βαθμός διάσπασης του  $CaCO_3$  είναι  $\frac{z}{2}$ . Άρα  $\frac{z}{2} = \frac{1}{2} \Rightarrow z = 1$  mol.

**α.** Ο νόμος ταχύτητας για τη διάσπαση του  $CaCO_3$  είναι:  $u_1 = k_1$  ενώ για την αντίθετη αντίδραση είναι:  $u_2 = k_2 \cdot [CO_2]$

β. Ο μέγιστος ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του CO<sub>2</sub> είναι στην αρχή της αντίδρασης. Άρα  $u_1 = 0,4 \text{ M/min} \Rightarrow \kappa_1 = 0,4 \text{ M/min}$ . Στη Χ.Ι ισχύει

$$u_1 = u_2 \Rightarrow u_2 = 0,4 \text{ M/min} \Rightarrow \kappa_2 \cdot [\text{CO}_2] = 0,4 \text{ M/min. Αλλά στη Χ.Ι } [\text{CO}_2] = \frac{y}{V_2} = 1 \text{ M}$$

οπότε  $\kappa_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$ .

$$\gamma. P_{X.I} \cdot V_2 = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T = 1 \cdot R \cdot T \quad (1)$$

$\frac{P_{X.I}}{2} \cdot V_2 = n'_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T \quad (2)$ . Από (1) και (2) προκύπτει ότι  $n'_{\text{CO}_2} = 0,5 \text{ mol}$ . Αν στο δοχείο υπάρχει ισορροπία, επειδή η τιμή της  $K_c$  είναι σταθερή (αφού η θερμοκρασία είναι σταθερή) και ο όγκος του δοχείου είναι σταθερός, πρέπει τα mol του CO<sub>2</sub> να είναι σταθερά και ίσα με 1 mol. Άρα για να γίνουν τα mol του CO<sub>2</sub> 0,5 δεν πρέπει να υπάρχει ισορροπία στο δοχείο. Πρέπει λοιπόν να αφαιρέσουμε τόσο CO<sub>2</sub> ώστε τελικά η αντίδραση να γίνει μονόδρομη προς τα δεξιά, άρα να αντιδράσει πλήρως το 1 mol του CaCO<sub>3</sub> που υπάρχει στην ισορροπία και να παραμείνουν 0,5 mol CO<sub>2</sub>.

mol	CaCO <sub>3</sub> (s)	⇌	CaO(s)	+	CO <sub>2</sub> (g)
Χ.Ι	1		1		1
μεταβολή					-ω
αρχικά	1		1		1-ω
αντιδρούν	φ				
παράγονται			φ		φ
τελικά	1-φ		1+φ		1+φ-ω

Πρέπει  $1-\phi = 0 \Rightarrow \phi = 1 \text{ mol}$  και  $1+\phi-\omega = 0,5 \Rightarrow 2-\omega = 0,5 \Rightarrow \omega = 1,5 \text{ mol}$ . Άρα πρέπει να αφαιρέσουμε 1,5 mol CO<sub>2</sub>.