

ΠΟΛΥΤΡΟΠΗ ΑΡΜΟΝΙΑ
ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ
Γ' ΤΑΞΗΣ ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ 6-5-2021
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ
ΣΥΝΟΛΟ ΣΕΛΙΔΩΝ: ΔΕΚΑ (10)
ΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ

ΘΕΜΑ Α

1-A, 2-B, 3-A, 4-Δ, 5-Γ

ΘΕΜΑ Β

1. α. $_{29}\text{Cu}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

β. $_{30}\text{Zn}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$

Όταν $m_\ell=1$, τότε $\ell=1, 2, \dots$

Και στη συγκεκριμένη δομή $\ell=1, 2$.

Άρα ζητούμενα ηλεκτρόνια είναι:

2 ηλεκτρόνια ενός τροχιακού της υποστιβάδας 2p

2 ηλεκτρόνια ενός τροχιακού της υποστιβάδας 3p

2 ηλεκτρόνια ενός τροχιακού της υποστιβάδας 3d

Δηλαδή συνολικά 6 ηλεκτρόνια.

γ. Τα ηλεκτρόνια του Zn με τη μεγαλύτερη ενέργεια βρίσκονται στην 4s γιατί μετά την εισαγωγή ηλεκτρονίων στην υποστιβάδα 3d αυτή έχει λιγότερη ενέργεια από την 4s.

δ. $_{30}\text{Zn}^{2+}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

ε. $_{28}\text{Ni}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Άρα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας του είναι αυτά της υποστιβάδας 4s που έχουν τετράδες κβαντικών αριθμών:

$(4, 0, 0, +1/2)$ $(4, 0, 0, -1/2)$

στ. Το Ni ανήκει στον τομέα d, στην 10η ομάδα και στη 4η περίοδο.

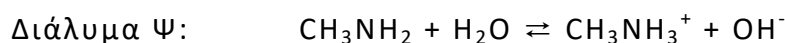
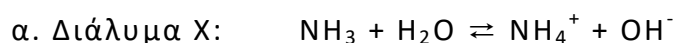
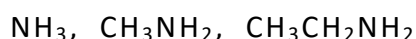
ζ. Και τα τρία στοιχεία ανήκουν έχουν τέσσερις κατειλημμένες στιβάδες (ανήκουν στην τέταρτη περίοδο). Κατά μήκος μιας περιόδου η ατομική ακτίνα αυξάνεται προς τα αριστερά γιατί προς τ'αριστερά μειώνεται ο ατομικός αριθμός, άρα και το δραστικό πυρηνικό φορτίο, άρα και η ελκτική δύναμη που ασκείται στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας. Άρα $r_{\text{Zn}} < r_{\text{Cu}} < r_{\text{Ni}}$

η. Η περιεκτικότητα του Cu είναι ίδια (75%w/w) και στα δύο κράματα από τα οποία αποτελείται το κέρμα των δύο ευρώ. Άρα:

Άρα αν το κέρμα ζύγιζε 100g θα περιείχε 75g Cu
 8,5g $x=6,375g$

2. Οι υποκαταστάτες που προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο απωθούν ηλεκτρόνια. Αύξηση της ισχύος του +I που προκαλεί ένας υποκαταστάτης, συνεπάγεται την αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του ατόμου του N (που προσλαμβάνει H^+), άρα και την αύξηση της ισχύος της ένωσης ως βάση.

Οι ενώσεις κατά αυξανόμενη ισχύ ως βάσεις:



Τα δύο διαλύματα έχουν ίδια συγκέντρωση και θερμοκρασία. Όμως η NH_3 είναι ασθενέστερη βάση από την CH_3NH_2 , άρα ιοντίζεται λιγότερο και: $[OH^-]_X < [OH^-]_Y$ (1)

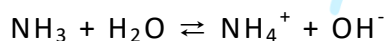
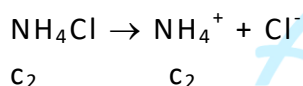
Σε κάθε υδατικό διάλυμα: $[H_3O^+].[OH^-]=K_w=\text{σταθερό}$ (σε ορισμένη θερμοκρασία)

Άρα από (1): $[H_3O^+]_X > [H_3O^+]_Y \Rightarrow -\log[H_3O^+]_X < -\log[H_3O^+]_Y \Rightarrow pH_X < pH_Y$

Άρα α- Σ

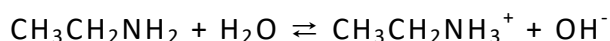
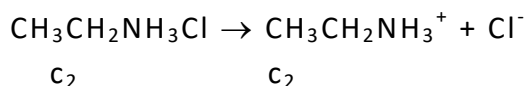
β. Σε κάθε ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει: $pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$ (1), με την προϋπόθεση ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις.

Ρυθμιστικό διάλυμα NH_3-NH_4Cl



Άρα από (1): $pH_1 = pK_{a(NH_4^+)} + \log \frac{C_1}{C_2}$ (2)

Ρυθμιστικό διάλυμα $CH_3CH_2NH_2 - CH_3NH_3Cl$



Από (1): $pH_2 = pK_{a(CH_3CH_2NH_3^+)} + \log \frac{C_1}{C_2}$ (3)

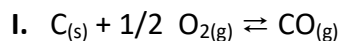
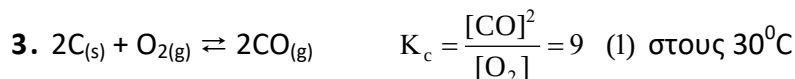
Η $CH_3CH_2NH_2$ είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 . Άρα στην ίδια θερμοκρασία:

$$K_{b(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2)} > K_{b(\text{NH}_3)} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)}} > \frac{K_w}{K_{a(\text{NH}_4^+)}} \Rightarrow K_{a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)} < K_{a(\text{NH}_4^+)} \Rightarrow$$

$$pK_{a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)} > pK_{a(\text{NH}_4^+)} \quad (4)$$

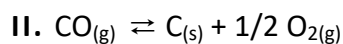
Από (2), (3), (4) $\Rightarrow pH_2 > pH_1$

Άρα β-Λ



$$K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{O}_2]^{1/2}}$$

Από (1): $K_c = \sqrt{9} = 3 \quad (2) \text{ στους } 30^\circ\text{C}$



$$K_c = \frac{[\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{CO}]} = 9$$

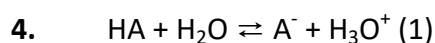
Από (2): $K_c = \frac{1}{3} \quad \text{στοις } 30^\circ\text{C}$

III. Η αντίδραση είναι εξώθερμη (προς τα δεξιά). Με αύξηση της θερμοκρασίας η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή προς τα αριστερά και η K_c μειώνεται.



Άρα στους 90°C θα είναι $K_c < 3$, και από τις δοθείσες τιμές $K_c = 1$

Άρα I-β, II-δ, III-δ



Σε κάθε περίπτωση $\alpha < 0,1$, άρα ισχύουν οι προσεγγίσεις (δηλαδή $1 - \alpha \approx 1$) και επομένως $K_a = \alpha^2 \cdot c$

Διάλυμα Δ1 ($\theta_1^\circ\text{C}$): $K_{a1} = 10^{-5}$

Διάλυμα Δ2 ($\theta_2^\circ\text{C}$): $K_{a2} = 4 \cdot 10^{-5}$

Διάλυμα Δ3 ($\theta_3^\circ\text{C}$): $K_{a3} = 2 \cdot 10^{-5}$

Ο ιοντισμός είναι ενδόθερμη αντίδραση, επομένως με αύξηση της θερμοκρασίας η K_a αυξάνεται.

Ισχύει: $K_{a1} < K_{a3} < K_{a2}$.

Άρα $\theta_1 < \theta_3 < \theta_2$ και σωστή απάντηση η β.

ΘΕΜΑ Γ

1α. Ο νόμος της ταχύτητας θα είναι της μορφής:

$$v = k \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]^x \cdot [\text{HNO}_2]^y \quad (2)$$

Από τα δεδομένα του 1ου πειράματος η (2) γίνεται:

$$10^{-4} = k \cdot \left(\frac{0,1}{V}\right)^x \cdot \left(\frac{0,1}{V}\right)^y \quad (3)$$

Από τα δεδομένα του 2ου πειράματος η (2) γίνεται:

$$2 \cdot 10^{-4} = k \cdot \left(\frac{0,2}{V}\right)^x \cdot \left(\frac{0,1}{V}\right)^y \quad (4)$$

Από τα δεδομένα του 3ου πειράματος η (2) γίνεται:

$$4 \cdot 10^{-4} = k \cdot \left(\frac{0,2}{V}\right)^x \cdot \left(\frac{0,2}{V}\right)^y \quad (5)$$

Διαιρώ κατά μέλη τις (3) και (4):

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^x \Rightarrow x = 1$$

Διαιρώ κατά μέλη τις (4) και (5):

$$\frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^y \Rightarrow y = 1$$

Άρα ο νόμος της ταχύτητας της αντίδρασης είναι:

$$v = k \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot [\text{HNO}_2] \quad (6)$$

Η αντίδραση είναι 1ης τάξης ως προς το NH_4Cl ($x=1$), 1ης τάξης ως προς το HNO_2 ($y=1$) και συνολικά 2ης τάξης ($x+y=2$).

β. Από τη σχέση (6) και τα δεδομένα του πρώτου πειράματος:

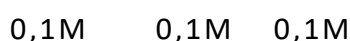
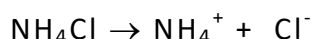
$$v_1 = k \cdot [\text{NH}_4\text{Cl}]_1 \cdot [\text{HNO}_2]_1$$

$$\text{Όπου } [\text{NH}_4\text{Cl}]_1 = \frac{0,1 \text{ mol}}{10 \text{ L}} = 10^{-2} \text{ M} \quad \text{και} \quad [\text{HNO}_2]_1 = 10^{-2} \text{ M}$$

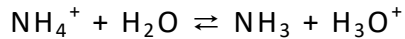
$$k = \frac{10^{-4} \text{ M.s}^{-1}}{10^{-2} \text{ M} \cdot 10^{-2} \text{ M}} \Rightarrow k = 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

2.α. Διάλυμα Δ1

Το NH_4Cl διίσταται:



Το Cl^- δεν αντιδρά πρακτικά με το H_2O , ως συζυγής βάση του ισχυρού οξέος HCl . Το NH_4^+ αντιδρά με το H_2O ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 .



A-Π x x x

$$\text{Για το } \text{NH}_4^+ \quad K_a = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = 10^{-9}$$

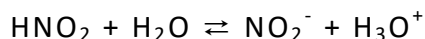
Τελικές συγκεντρώσεις: $[\text{NH}_4^+] = 0,1 - x \approx 0,1 \text{ M}$ και $[\text{NH}_3] = [\text{H}_3\text{O}^+] = x$

$$K_a = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Άρα $\text{pH}_{\Delta 1} = 5$

Διάλυμα Δ2

Το HNO_2 είναι ασθενές οξύ και ιοντίζεται:



A-Π y y y

Τελικές συγκεντρώσεις: $[\text{HNO}_2] = 0,1 - y \approx 0,1 \text{ M}$ και $[\text{NO}_2^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = y$

$$\text{Από την } K_a \text{ του } \text{HNO}_2: K_a = \frac{y^2}{0,1} \Rightarrow y = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} = [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Άρα $\text{pH}_{\Delta 2} = 2,5 - \log 2$

β. Συγκεντρώσεις αμέσως μετά την ανάμειξη

$$\text{Για κάθε ουσία: } n_{\alpha\rho\chi} = n_{\tau\epsilon\lambda} \Rightarrow c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi} = c_{\tau\epsilon\lambda} \cdot V_{\tau\epsilon\lambda} \Rightarrow c_{\tau\epsilon\lambda} = \frac{c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi}}{V_{\tau\epsilon\lambda}}$$

$$\text{Για το } \text{NH}_4\text{Cl} \quad c_1 = \frac{0,1\text{M} \cdot 0,1\text{L}}{0,2\text{L}} = 0,05\text{M}$$

$$\text{Για το } \text{HNO}_2 \quad c_2 = \frac{0,1\text{M} \cdot 0,1\text{L}}{0,2\text{L}} = 0,05\text{M}$$

i. Από τη σχέση (6):

$$u = 1\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,05\text{M} \cdot 0,05\text{M} = 25 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

ii. Αρχικά mol από $n = c \cdot V$

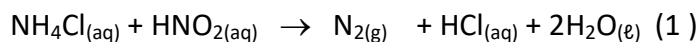
$$n_1 = 0,05\text{M} \cdot 0,2\text{L} = 0,01\text{mol } \text{NH}_4\text{Cl}$$

$$n_2 = 0,01\text{mol } \text{HNO}_2$$

$$\text{Έχουν παραχθεί } 44,8\text{mL } \text{N}_2 \text{ (STP) ή } \frac{44,8\text{mL}}{22400\text{mL/mol}} = 0,002\text{mol } \text{N}_2$$

Έστω ότι έχουν παραχθεί $0,002\text{mol } \text{N}_2$ τη χρονική στιγμή t .

Κάνουμε τον παρακάτω πίνακα mol



Αρχ	0,01	0,01	---	---
A-Π	0,002	0,002	0,002	0,002
t	0,008	0,008	0,002	0,002

Όταν έχουν παραχθεί 0,002mol N₂ οι συγκεντρώσεις του NH₄Cl και του HNO₂ θα είναι:

$$\text{Για το NH}_4\text{Cl} \quad c_3 = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$$

$$\text{Για το HNO}_2 \quad c_4 = \frac{0,008 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,04 \text{ M}$$

Από τη σχέση (6):

$$u = 1.0,04.0,04 = 16.10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$$

iii. Το pH του διαλύματος μεταβάλλεται γιατί καθώς πραγματοποιείται η (1) καταναλώνεται το ασθενές οξύ HNO₂ και το πολύ ασθενές οξύ NH₄⁺ και παράγεται ισχυρό οξύ HCl που ιοντίζεται πλήρως. Επομένως η [H₃O⁺] στο διάλυμα μεταβάλλεται (αυξάνεται), άρα θα μεταβάλλεται και το pH.

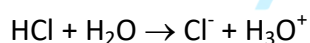
iv. Όταν η αντίδραση ολοκληρωθεί η συγκέντρωση οι συγκεντρώσεις των ουσιών που μετέχουν σε αυτή δεν θα μεταβάλλονται πλέον και επομένως το pH του διαλύματος θα σταθεροποιείται.

Από τη στοιχειομετρία της (1):

0,01mol NH₄Cl αντιδρούν με 0,01mol HNO₂ και παράγονται 0,01mol HCl.

Η συγκέντρωση του HCl στο τελικό διάλυμα είναι $c_5 = \frac{0,01 \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$

Το HCl ιοντίζεται πλήρως:



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

$$\text{pH} = -\log(5.10^{-2}) = 2 - \log 5$$

3. Συγκεντρώσεις αμέσως μετά την ανάμειξη

$$\text{Για κάθε ουσία: } n_{\alpha\rho\chi} = n_{\tau\epsilon\lambda} \Rightarrow c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi} = c_{\tau\epsilon\lambda} \cdot V_{\tau\epsilon\lambda} \Rightarrow c_{\tau\epsilon\lambda} = \frac{c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi}}{V_{\tau\epsilon\lambda}}$$

$$\text{Για το NH}_4\text{Cl} \quad c_6 = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

$$\text{Για το HNO}_2 \quad c_7 = \frac{0,1 \text{ M} \cdot 0,1 \text{ L}}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$$

Από τη σχέση (6):

$$u = 1 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0,01 \text{ M} \cdot 0,01 \text{ M} = 10^{-4} \text{ M.s}^{-1}$$

ΘΕΜΑ Δ

Για το διάλυμα (X) ισχύει ότι:

$$Π.V = n.R.T \Rightarrow n = \frac{Π.V}{R.T} = \frac{2,46 \text{ atm} \cdot 8 \text{ L}}{0,082 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,8 \text{ mol}$$

Άρα το διάλυμα (X) περιέχει 0,8 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

1. Έστω ότι το 1ο μέρος περιέχει x mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Από τη στοιχειομετρία της (1) φαίνεται ότι:

Όταν αντιδρούν x mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ παράγονται 2x mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Άρα:

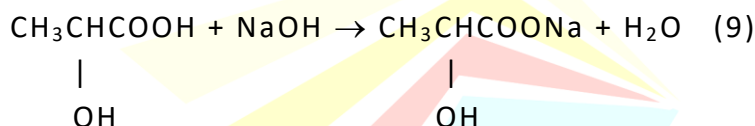
Τα 200 mL του διαλύματος (Y) περιέχουν 2x mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Και

Τα 500 mL του αραιωμένου διαλύματος θα περιέχουν 2x mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

Επομένως τα 50 mL του αραιωμένου διαλύματος περιέχουν 0,2x mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Το $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ αντιδρά με NaOH σύμφωνα με:



Από τη στοιχειομετρία της (9):

0,2x mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση 0,2x mol NaOH

Για το NaOH $n = c \cdot V \Rightarrow 0,2x = 0,1 \cdot 0,4 \Rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$

Άρα το 1ο μέρος περιέχει 0,2 mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ και

τα 200 mL του διαλύματος (Y) περιέχουν $2x = 0,4 \text{ mol}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ ($M_r = 90$) ή από $m = n \cdot M_r = 0,4 \cdot 90 = 36 \text{ g}$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Άρα: 200 mL διαλύματος περιέχουν 36 g $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$

100 mL ; 18 g ή 18% w/v

2. α. Έστω ότι το 2ο μέρος περιέχει y mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Από τη στοιχειομετρία της (2) φαίνεται ότι:

Όταν αντιδρούν y mol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ παράγονται 2y mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και 2y mol CO_2 .

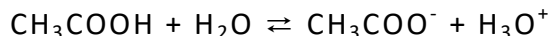
Από τη στοιχειομετρία της (3) φαίνεται ότι:

Όταν αντιδρούν 2y mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται 2y mol CH_3COOH

Διάλυμα Ω

Η συγκέντρωση του CH_3COOH είναι $c = \frac{2y}{4} \Rightarrow c = \frac{y}{2}$ (10)

Το CH_3COOH ιοντίζεται:



Το διάλυμα Ω έχει $\text{pH}=3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-3}\text{M}=\text{k}$

$$K_a = \frac{k^2}{c} \Rightarrow c = 0,1\text{M}$$

Από (8) $\Rightarrow \gamma = 0,2\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ περιέχονται στο 2ο μέρος

Το διάλυμα Ω περιέχει $2\gamma = 0,4\text{mol CH}_3\text{COOH}$

Έστω ότι προσθέτουμε $\mu\text{mol NaOH}$

Γίνεται η αντίδραση:



Με την προσθήκη NaOH (ισχυρή βάση) το pH του διαλύματος αυξάνεται, άρα $\text{pH}_{\text{τελ}}=9$. Άρα το τελικό διάλυμα είναι βασικό.

Έστω ότι $\mu = 2\gamma = 0,4\text{mol}$

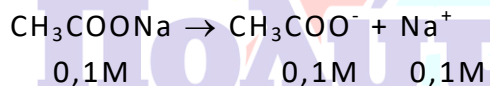
Τότε από (11)

$0,4\text{mol CH}_3\text{COOH}$ αντιδρούν με $0,4\text{mol NaOH}$ και παράγονται $0,4\text{mol CH}_3\text{COONa}$.

Το διάλυμα θα περιέχει $0,4\text{mol CH}_3\text{COONa}$

με συγκέντρωση $c_1 = \frac{0,4}{4} = 0,1\text{M}$

Το CH_3COONa διίσταται:



Το Na^+ δεν αντιδρά με το H_2O γιατί προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH . Το CH_3COO^- αντιδρά με το H_2O ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος CH_3COOH



$$\text{Για το CH}_3\text{COO}^- \quad K_b = \frac{K_w}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = 10^{-9}$$

$$K_b = \frac{\pi^2}{0,1} \Rightarrow \pi = 10^{-5}\text{M} = [\text{OH}^-]$$

Άρα $\text{pOH}=5$

Και επειδή στους 25°C $\text{pH}+\text{pOH}=14 \Rightarrow \text{pH}=9$

Άρα σωστή η υπόθεση, δηλαδή πρέπει να προσθέσουμε $0,4\text{mol NaOH}$

β. i. Παράγονται $2\gamma = 0,4\text{mol CO}_2$

Κάνουμε τον παρακάτω πίνακα mol

Το πρώτο μέρος περιέχει $x=0,2\text{mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ και το δεύτερο $y=0,2\text{mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

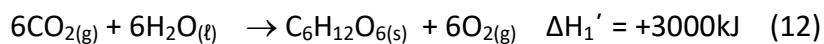
Οπότε το τρίτο μέρος περιέχει $0,8-0,2-0,2=0,4\text{mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Άρα όταν καίγονται $0,4\text{mol}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ εκλύονται 1200kJ

$$1\text{mol} \qquad \qquad \qquad ;3000\text{kJ}$$

Άρα $\Delta H_1 = -3000\text{kJ}$

Αντιστρέφουμε την (5):



Πολλαπλασιάζουμε τις (7) και (8) με το 6



Προσθέτουμε τις (12), (13), (14):

