

# ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

23 ΜΑΪΟΥ 2011

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

## ΘΕΜΑ Α

A1. → β, A2. → α, A3. → δ, A4. → β,  
A5. α. → Σ, β. → Σ, γ. → Λ, δ. → Λ, ε. → Σ

## 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.  ${}_{15}\text{P} : 3$ ,  ${}_{19}\text{K} : 1$ ,  ${}_{26}\text{Fe}^{2+} : 4$ .

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

${}_{16}\text{S} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Πρόκειται για άτομα στοιχείων της ίδιας περιόδου. Το Cl βρίσκεται δεξιότερα από το S στον περιοδικό πίνακα, άρα έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο και η έλξη από τον πυρήνα στα ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας είναι μεγαλύτερη. Οπότε απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από την εξωτερική στιβάδα.

β. Οι αντιδράσεις οξέων – βάσεων, είναι μετατοπισμένες προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Το  $\text{HNO}_3$  είναι ισχυρότερο του HF.

Λόγω της σχέσης για συζυγή ζεύγη  $K_a \cdot K_b = K_w$ , το ιόν  $\text{NO}_3^-$  είναι ασθενέστερη βάση από το ιόν  $\text{F}^-$ .

γ. Μία από τις ιδιότητες των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι να διατηρούν το pH (πρακτικά) σταθερό κατά την αραίωσή τους σε ορισμένα όρια, τέτοια ώστε να ισχύουν οι σχετικές προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ .

Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η σχέση

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad \text{καθώς και} \quad pOH = pK_b + \log \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Κατά την αραίωση μεταβάλλονται οι  $C_{\text{οξέος}}$  και  $C_{\text{βάσης}}$  το ίδιο ώστε το πηλίκο  $\frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$  διατηρείται σταθερό.

Επίσης  $pK_a$ ,  $pK_b$  είναι σταθερά σε καθορισμένη θερμοκρασία οπότε και  $pH$  σταθερό και  $pOH$  σταθερό.

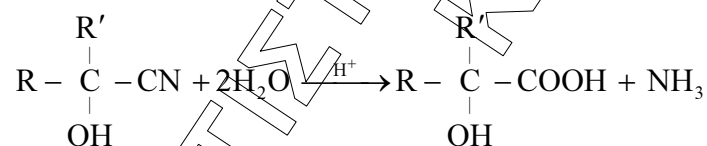
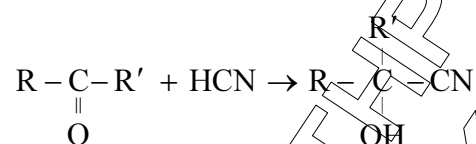
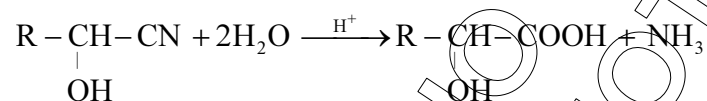
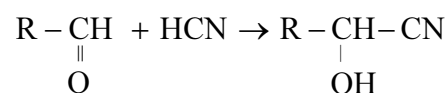
Για αραίωση με μεγάλη ποσότητα διαλύτη οι παραπάνω τύποι δεν ισχύουν, το διάλυμα δε θεωρείται ρυθμιστικό και το  $pH$  του μεταβάλλεται.



Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας  $NH_4Cl$ :



ε.



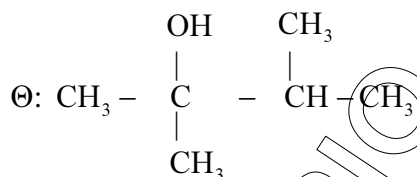
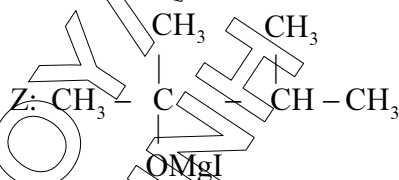
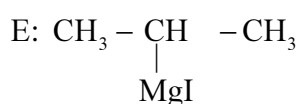
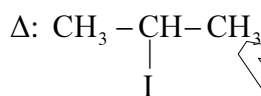
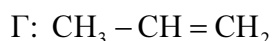
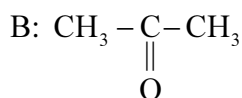
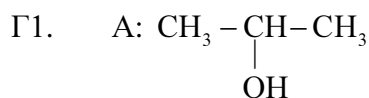
B3.

	Fehling	I <sub>2</sub> / NaOH	KMnO <sub>4</sub> / H <sup>+</sup>
HCHO	√	-	√
HCOOH	-	-	√
CH <sub>3</sub> CHO	√	√	√
CH <sub>3</sub> COOH	-	-	-

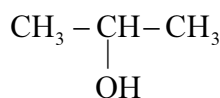
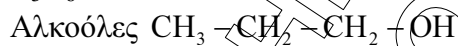
Σε μέρος της κάθε φιάλης προσθέτω I<sub>2</sub> + NaOH. Εκεί όπου θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI<sub>3</sub> περιέχεται CH<sub>3</sub>CHO. Σε μέρος της κάθε μιας από τις υπόλοιπες τρεις φιάλες προσθέτω

αντιδραστήριο Fehling. Εκεί όπου θα σχηματιστεί καστανέρυθρο ίζημα  $\text{Cu}_2\text{O}$  περιέχεται  $\text{HCHO}$ . Σε μέρος των υπολοίπων δύο φιαλών προσθέτω  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ . Το  $\text{HCOOH}$  οξειδώνεται με  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$  και δίνει  $\text{CO}_2$ . Αυτό μπορεί να το καταλάβει κάποιος με την μεταβολή του χρώματος του διαλύματος, καθώς και με την ταυτόχρονη έκλυση  $\text{CO}_2$ . Εκεί που θα παρατηρήσουμε οποιαδήποτε μεταβολή περιέχεται το  $\text{HCOOH}$ . Άρα η τελευταία φιάλη περιέχει το  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### ΘΕΜΑ Γ



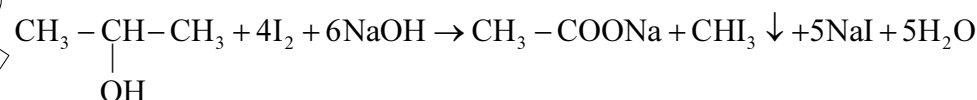
Γ2. i)  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$



Έστω  $2x \text{ mol}$  και  $2y \text{ mol}$  αντίστοιχα.

Το πρώτο μέρος  $x \text{ mol}$   $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  και  $y \text{ mol}$   $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$

Από τις δύο αλκοόλες αντιδρά με  $\text{I}_2 + \text{NaOH}$  μόνο η  $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$



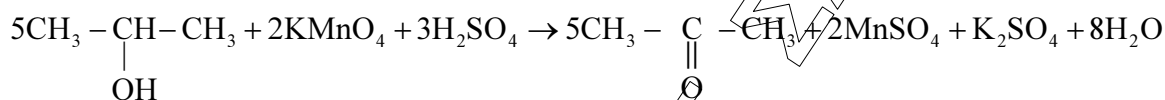
1 mol  
y mol

1 mol  
y mol

Για το  $\text{CHI}_3$ :

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{78,8}{394} = 0,2 \text{ mol. Επομένως } y = 0,2 \text{ mol, άρα στο αρχικό μείγμα η ποσότητα ήταν } 0,4 \text{ mol.}$$

Γ2. ii) Στο 2<sup>ο</sup> μέρος έχουμε:  $0,2 \text{ mol } \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$



$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ 0,2 \text{ mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ mol} \\ \varphi; \end{array} \left. \right\} 5\varphi = 0,4 \text{ mol} \Leftrightarrow \varphi = 0,08 \text{ mol } \text{KMnO}_4$$

Συνολική ποσότητα  $\text{KMnO}_4$ :  $n = C \cdot V = 0,1 \cdot 3,2 = 0,32 \text{ mol}$

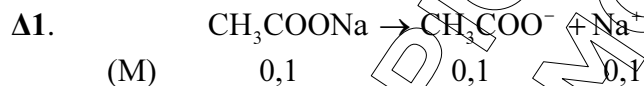
Άρα η ποσότητα της  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  αντιδρά με:  $0,32 - 0,08 = 0,24 \text{ mol } \text{KMnO}_4$



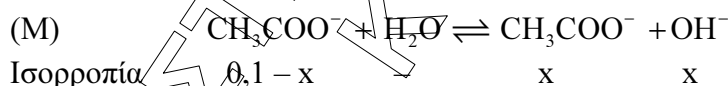
$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ y; \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 4 \text{ mol} \\ 0,24 \text{ mol} \end{array} \right\} 4y = 1,2 \text{ mol} \Leftrightarrow y = 0,3 \text{ mol}$$

άρα η αρχική ποσότητα της  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ήταν  $0,6 \text{ mol}$ .

### ΘΕΜΑ Δ



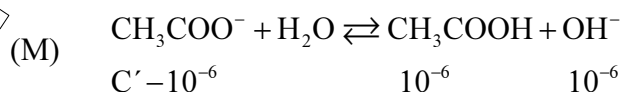
Το  $\text{Na}^+$  δεν αντιδρά με το νερό.



$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα  $\text{pH} = 9$ .

Δ2. Κατά την αραίωση του διαλύματος Α λόγω αύξησης του όγκου μειώνεται η  $[\text{OH}^-]$  άρα έχουμε μείωση στο pH δηλαδή  $\text{pH} = 8$  και  $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$ .



$$K_b = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-6}}{C'} = 10^{-9} \Rightarrow C' = 10^{-3} \text{ M}$$

Κατά την αραίωση ισχύει:  $CV = C'V'$

$$V' = \frac{CV}{C'} = \frac{0,1 \cdot 10}{10^{-3}} = 1000 \text{ ml}$$

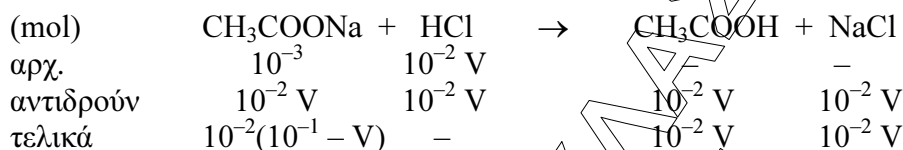
άρα  $1000 - 10 = 990 \text{ ml H}_2\text{O}$ .

**Δ3.** Έστω VL ο όγκος του διαλύματος HCl

$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 10^{-2} V \text{ mol}$$

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

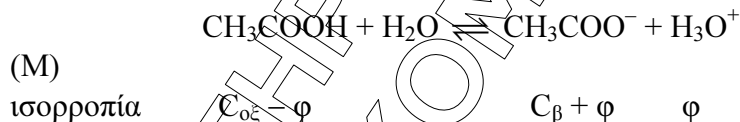
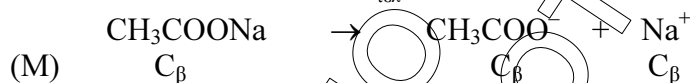
Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα το HCl θα αντιδράσει πλήρως.



Το NaCl είναι ουδέτερο άλας και δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

$$\text{CH}_3\text{COONa} : C_{\beta} = \frac{10^{-2}(10^{-1} - V)}{V_{\text{τελ}}} \text{ M}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : C_{\alpha} = \frac{10^{-2} V}{V_{\text{τελ}}} \text{ M}$$



$$\varphi = 10^{-5} \text{ M (αφού pH} = 5)$$

$$K_a = \frac{C_{\beta} \cdot 10^{-5}}{C_{\alpha}} = 10^{-5} \Leftrightarrow C_{\beta} = C_{\alpha} \Leftrightarrow \frac{10^{-2} \cdot (10^{-1} - V)}{V_{\text{τελ}}} = \frac{10^{-2} V}{V_{\text{τελ}}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 2V = 10^{-1} \Leftrightarrow V = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ L ή } 50 \text{ mL}$$

Μπορεί επίσης, να γίνει χρήση της εξίσωσης Henderson – Hasselbalch.

**Δ4.** Τα συστατικά των διαλυμάτων A, B δεν αντιδρούν.

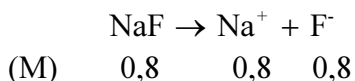
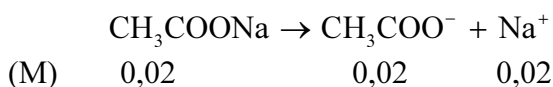
$$10 \text{ ml CH}_3\text{COONa } 0,1 \text{ M} : n_1 = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$40 \text{ ml NaF } 1 \text{ M} : n_2 = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

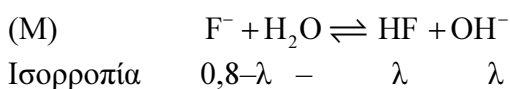
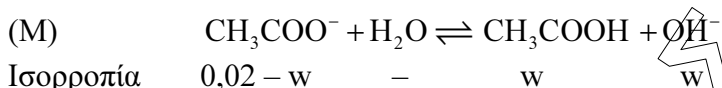
Στο διάλυμα Γ έχω:

$$\text{CH}_3\text{COONa} : C_1 = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,2 \text{ M.}$$

$$\text{NaF} : C_2 = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,8 \text{ M.}$$



Το  $\text{Na}^+$  δεν αντιδρά με  $\text{H}_2\text{O}$ .



Λόγω κοινού ιόντος :  $[\text{OH}^-] = w + \lambda \text{ M.}$

$$K_{b_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{w(w + \lambda)}{0,02} = 10^{-9}$$

$$K_{b_{\text{F}^-}} = \frac{\lambda(w + \lambda)}{0,8} = 10^{-10}$$

διαιρούμε κατά μέλη

$$\frac{\frac{w(w + \lambda)}{0,02}}{\frac{\lambda(w + \lambda)}{0,8}} = \frac{10^{-9}}{10^{-10}} \Rightarrow \frac{0,8 \cdot w}{0,02 \cdot \lambda} = 10 \Rightarrow 0,8 \cdot w = 0,2 \cdot \lambda \Rightarrow \lambda = 4w.$$

$$K_{b_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{w \cdot 5w}{0,02} = 10^{-9} \Rightarrow 5w^2 = 2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow w^2 = 0,4 \cdot 10^{-11} = 4 \cdot 10^{-12} \Rightarrow w = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Άρα  $\lambda = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$

Οπότε  $[\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-6} + 8 \cdot 10^{-6} = 10 \cdot 10^{-6} = 10^{-5} \text{ M.}$

Δηλαδή  $\text{pH} = 9$ .

Μία δεύτερη μαθηματική προσέγγιση για να βρούμε το pH είναι, να προσθέσουμε κατά μέλη τις σχέσεις των δυο  $K_b$ , δηλαδή:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{w(w + \lambda)}{0,02} = 10^{-9} \\ \frac{w(w + \lambda)}{0,8} = 10^{-10} \end{array} \right\} \quad w(w + \lambda) + \lambda(w + \lambda) = 2 \cdot 10^{-11} + 8 \cdot 10^{-11}$$

$$(w + \lambda)(w + \lambda) = 10^{-10} \Rightarrow (w + \lambda)^2 = 10^{-10} \Rightarrow (w + \lambda) = 10^{-5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

Δηλαδή  $\text{pH} = 9$