

ΤΑΞΗ: Γ΄ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ: ΘΕΤΙΚΗ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Κυριακή 14 Απριλίου 2013
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

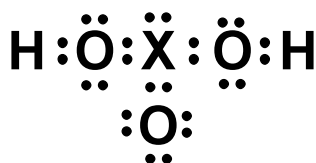
ΘΕΜΑ Α

- A1. β
 A2. β.
 A3. β.
 A4. γ.

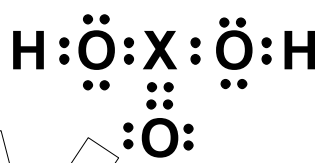
- A5. α) Το κύριο προϊόν της αντίδρασης καθορίζεται από τον κανόνα του Saytseff ο οποίος διατυπώνεται ως εξής:
 «Κατά την απόσπαση ενός μορίου της μορφής HA από μία οργανική ένωση, το H αποσπάται ευκολότερα από το τριτοταγές άτομο άνθρακα, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα και δυσκολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα.»
- β) Αμφιπρωτικές ουσίες σύμφωνα με την θεωρία *Brønsted – Lowry* ονομάζονται οι ουσίες που άλλοτε δρουν ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις ανάλογα με την ουσία με την οποία αντιδρούν. πχ H_2O , HS^- .

ΘΕΜΑ Β

- B1. i. Ηλεκτρονιακή δομή $_{10}Ne : K^2 L^8$
 Άρα το στοιχείο X αφού έχει το ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων με το $_{10}Ne$ έχει δύο στιβάδες κατειλημμένες με ηλεκτρόνια.
 Το στοιχείο X ανήκει στην 2^η περίοδο του περιοδικού πίνακα είναι αμέταλλο άρα θα ανήκει στην 13^η – 17^η ομάδα.
 Ο ηλεκτρονιακός τύπος Lewis της ομοιοπολικής ένωσης H_2XO_3 μπορεί να είναι ο τύπος (I) ή ο τύπος (II):

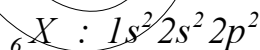


Τύπος (I)



Τύπος (II)

Ο τύπος (II) έχει ίσο αριθμό δεσμικών και μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων, άρα είναι ο ζητούμενος, οπότε το στοιχείο X να έχει 4 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα.



ii. $l = l$ έχουν τα ηλεκτρόνια που ανήκουν σε υποστιβάδα p, άρα 2.

iii. Η ένωση H_2XO_3 έχει 5 σίγμα (σ) και 1 πι (π) δεσμούς.

B2. α. Το αρχικό διάλυμα αραιώνεται με νερό οπότε από τον τύπο της αραιώσης έχουμε:

$$C_A \cdot V_A = C_T \cdot V_T \Rightarrow C \cdot V = C_T \cdot 50V \Rightarrow C_T = \frac{C}{50} M \quad (1)$$

Από την στιγμή που ο βαθμός ιοντισμού με την αραιώση πενταπλασιάζεται ισχύει ότι $a_\tau = 5 \cdot a$ (2)

Αν θεωρήσουμε ότι επιτρέπονται οι απλοποιήσεις στο νόμο αραιώσης του Ostwald οδηγούμαστε σε άτοπο.

Χρησιμοποιώντας τον Νόμο αραιώσης του Ostwald χωρίς να κάνουμε τις απλοποιήσεις για το αρχικό και το τελικό διάλυμα έχουμε ότι

$$K_a = \frac{x^2}{C-x} = \frac{a^2 C^2}{C(1-a)} = \frac{a^2 C}{1-a} \quad (3)$$

$$K_a = \frac{x^2}{C-x} = \frac{a_\tau^2 C_T^2}{C_T(1-a_\tau)} = \frac{(5a)^2 \frac{C}{50}}{1-5a} = \frac{a^2 C}{2(1-5a)} \quad (4)$$

Από τις σχέσεις (3), (4) προκύπτει ότι $a = \frac{1}{9}$

Αντικαθιστώντας την τιμή του a που βρήκαμε σε μία από τις σχέσεις (3) ή

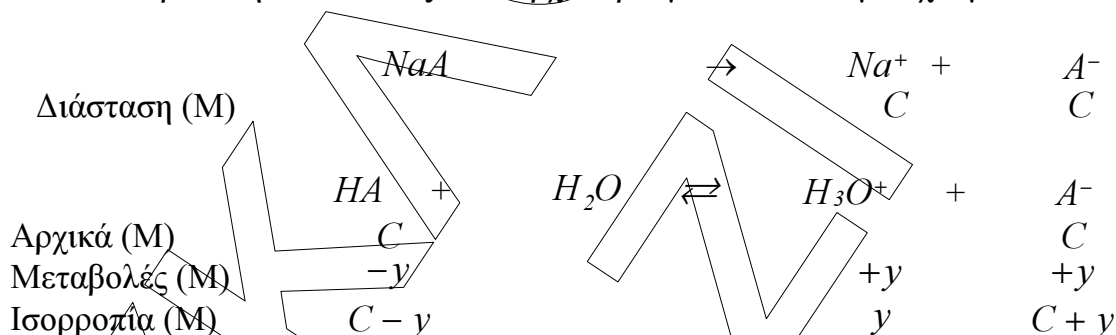
$$(4) \text{ προκύπτει ότι } K_a = \frac{C}{72}.$$

- β. i. Η πρόταση είναι **σωστή**. Στο διάλυμα του οξέος προσθέτουμε μικρή άλτος KF το οποίο δίσταται:



Το ιόν K^+ είναι συζυγές οξύ του KOH που είναι ισχυρότατη βάση, οπότε δεν αντιδρά με το H_2O . Το ιόν F^- είναι συζυγής βάση του HF που είναι ασθενές οξύ, οπότε αντιδρά με το H_2O και σχηματίζει ιόντα OH^- . Άρα η συγκέντρωση των OH^- στο διάλυμα αυξάνει, άρα το pH του διαλύματος αυξάνεται.

- ii. Η πρόταση είναι **λάθος**. Στο αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα έχουμε:



Τα δεδομένα της ερώτησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, οπότε:
 $[HA] = C - y \approx C$ και $[A^-] = C + y \approx C$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot C}{C} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \quad (5)$$

$$a_{HA} = \frac{\text{ποσότητα HA που ιοντίζεται}}{\text{αρχική ποσότητα HA}} \Rightarrow a_{HA} = \frac{y}{C} \Rightarrow a_{HA} = \frac{K_a}{C} \quad (6)$$

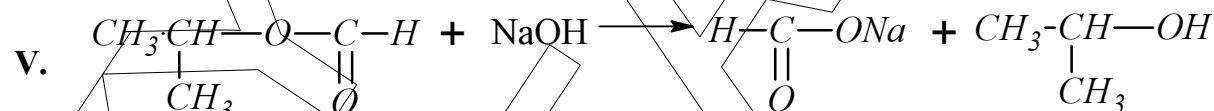
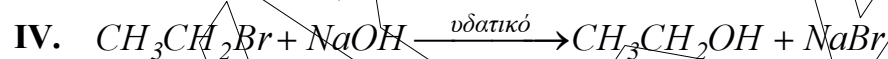
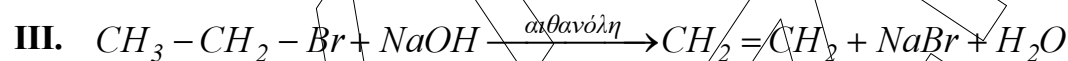
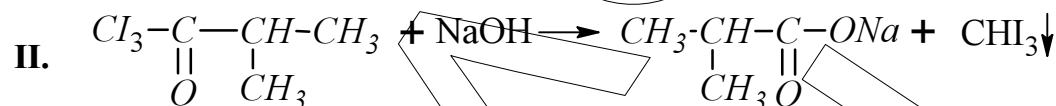
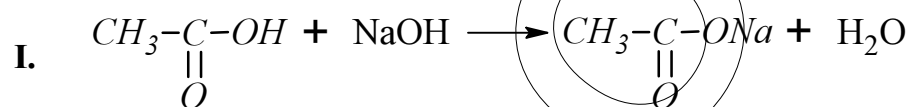
Με την αραιώση σε διπλάσιο όγκο οι νέες συγκεντρώσεις θα είναι ίσες με $\frac{C}{2}$, οπότε λόγω της σχέσεως (5) η συγκέντρωση οξονίων δεν

μεταβάλλεται, άρα και το pH του διαλύματος (η σταθερά K_a παραμένει σταθερή αφού εξαρτάται από την θερμοκρασία).

$$\text{Η σχέση (6) γίνεται: } a_{HA}' = \frac{y}{C/2} \Rightarrow a_{HA}' = \frac{2 \cdot K_a}{C} \Rightarrow a_{HA}' = 2 \cdot a_{HA}$$

- iii. Η πρόταση είναι **λάθος**. Το οξύ HA μπορεί να είναι ασθενές οξύ και οι σταθερές ιοντισμού του οξέος HA και της NH_3 να είναι ίσες ($Ka(HA) = Kb(NH_3)$), οπότε το διάλυμα να είναι ουδέτερο, οπότε με αρραίωση παραμένει ουδέτερο.

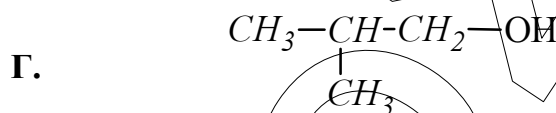
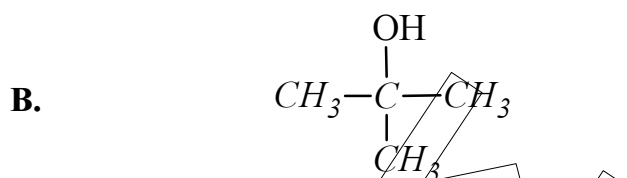
B3.



ΘΕΜΑ Γ

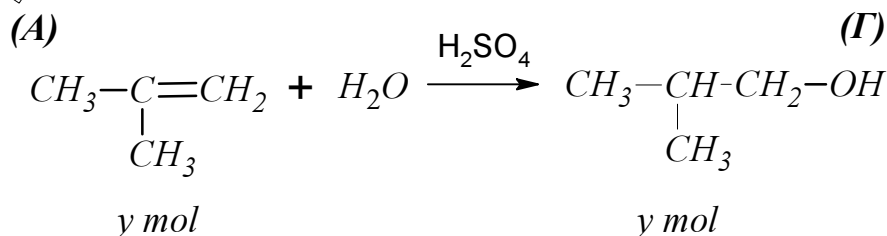
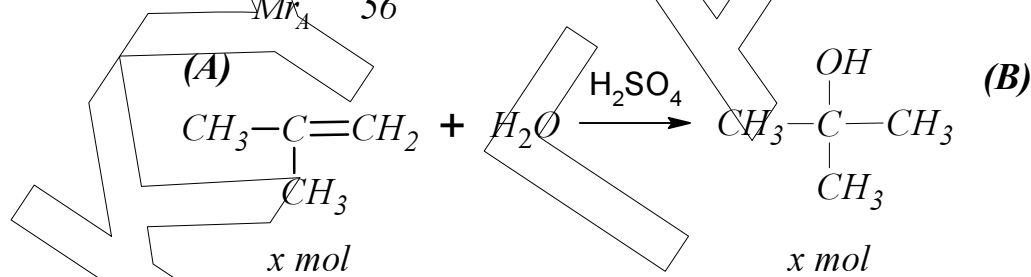
Γ1. i.





Γ1. ii. Η ένωση A έχει $Mr_A = 4 \cdot 12 + 8 \cdot 1 = 56$, άρα

$$n_A = \frac{m_A}{Mr_A} = \frac{5,6}{56} = 0,1 \text{ mol.}$$



$$x + y = 0,1 \text{ mol} \quad (1)$$

Από τις ισομερές ενώσεις (B) και (Γ) η μόνη που μπορεί να οξειδωθεί από

το οξεινωμένο με H_2SO_4 διάλυμα $KMnO_4$ είναι η πρωτοταγής αλκοόλη (Γ):

(Γ)

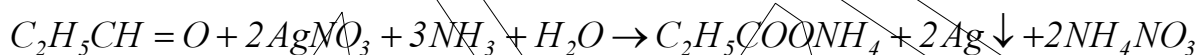


$$y \text{ mol} \quad \frac{4y}{5} \text{ mol}$$

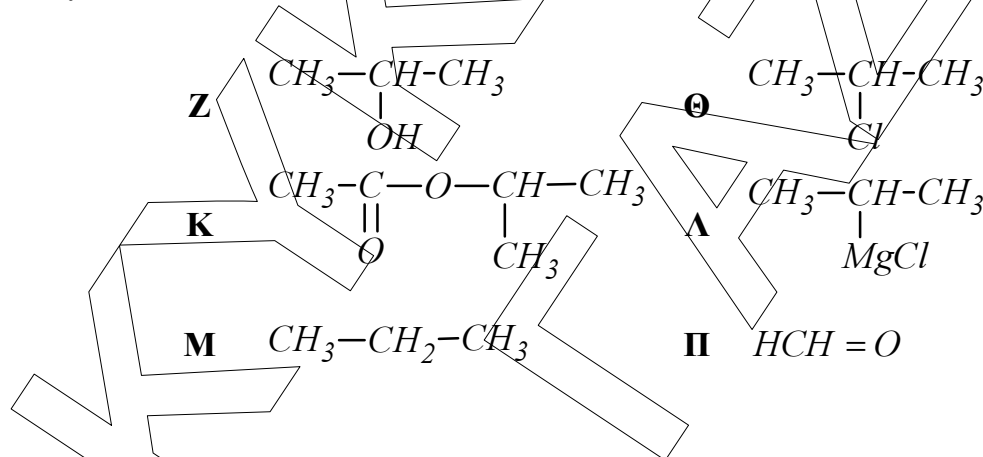
Για το $KMnO_4$ έχουμε: $n = C \cdot V \Rightarrow \frac{4y}{5} = 0,1M \cdot 0,08L \Rightarrow y = 0,01 \text{ mol}$ (2)

Από (1) και (2) προκύπτει: $\frac{n_B}{n_T} = \frac{x}{y} = \frac{0,09}{0,01} = \frac{9}{1}$

Γ1. iii.



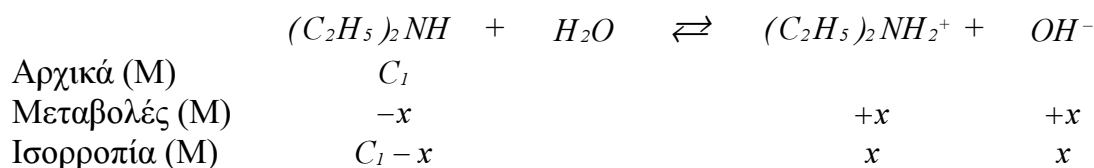
Γ2.



ΘΕΜΑ Δ

α) Για να βρούμε ποια βάση είναι ισχυρότερη θα υπολογίσουμε τις σταθερές ιοντισμού K_b .

Διάλυμα Δ1:



Επειδή $a_1 < 10^{-1} \Rightarrow C_1 - x \approx C_1$ (1)

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2013

E_3.Xλ3Θ(α)

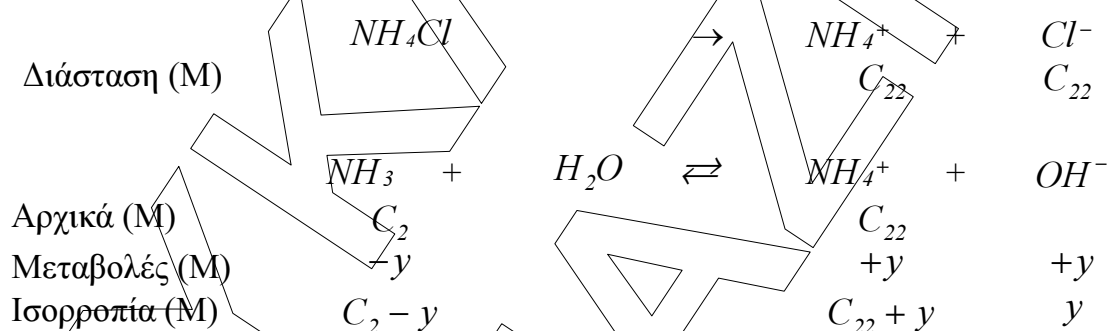
$$\left. \begin{array}{l} pH = 12 \\ pH + pOH = 14 \end{array} \right\} \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-2} M \Rightarrow x = 10^{-2} M \quad (2)$$

$$a_1 = \frac{\text{ποσότητα αμίνης που ιοντίζεται}}{\text{αρχική ποσότητα αμίνης}} \Rightarrow a_1 = \frac{x}{C_1} \Rightarrow C_1 = \frac{x}{a_1} \stackrel{(2)}{=} \frac{10^{-2}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,2 M \quad (3)$$

$$Kb_1 = \frac{[(C_2H_5)_2NH_2^+][OH^-]}{[(C_2H_5)_2NH]} = \frac{x^2}{C_1} \stackrel{(2),(3)}{=} \frac{10^{-4}}{0,2} = 5 \cdot 10^{-4} \quad (4)$$

Διάλυμα Δ2:

Το άλας NH_4Cl δίσταται πλήρως και η βάση NH_3 ιοντίζεται μερικώς:



Επειδή $a_2 < 10^{-1} \Rightarrow C_2 - y \approx C_2$ (5)

$$a_2 = \frac{\text{ποσότητα } NH_3 \text{ που ιοντίζεται}}{\text{αρχική ποσότητα } NH_3} \Rightarrow a_2 = \frac{y}{C_2} \Rightarrow$$

$$y = 5 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1 = 5 \cdot 10^{-6} M$$

(6)

Επειδή η τιμή του y είναι πολύ μικρή έχουμε: $[NH_4^+] = C_{22} + y \approx C_{22}$ (7)

$$Kb_2 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{C_{22} \cdot y}{C_2} \stackrel{(5),(6),(7)}{=} \frac{0,2 \cdot 5 \cdot 10^{-6}}{0,1} = 10^{-5} \quad (8)$$

Από την σύγκριση των σταθερών ιοντισμού συμπεραίνουμε ότι η $(C_2H_5)NH$ είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 αφού $Kb_1 > Kb_2$.

- β) i) Στο διάλυμα Δ3 η $(C_2H_5)_2NH$ έχει συγκέντρωση C_3 .
Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης έχει γίνει πλήρη εξουδετέρωση της $(C_2H_5)_2NH$ με το HCl . Η εξουδετέρωση γίνεται με αναλογία mol 1:1



Άρα θα έχουμε $mol((C_2H_5)_2NH) = mol(HCl) \Rightarrow$

$$C_3 \cdot V_3 = C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)} \quad (9)$$

Από την καμπύλη εξουδετέρωσης βλέπουμε ότι ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που χρησιμοποιείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο είναι $V_{(HCl)} = 25 mL$.

Το διάλυμα Δ3 προέκυψε με αραίωση ορισμένου όγκου του διαλύματος Δ1, έστω V_{11} , άρα έχουμε:

$$C_1 \cdot V_{11} = C_3 \cdot V_3 \quad (10)$$

Από (9) και (10) έχουμε: $C_1 \cdot V_{11} = C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)} \Rightarrow$

$$V_{11} = \frac{C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)}}{C_1} = \frac{0,25 M \cdot 25 \cdot 10^{-3} L}{0,2 M} = 31,25 \cdot 10^{-3} L = 31,25 mL$$

- ii) Όταν το $pH = 7,5$ δηλαδή $[H_3O^+] = 10^{-7,5} M$ στο ογκομετρούμενο διάλυμα, τότε για το δείκτη $H\Delta$ ισχύει:



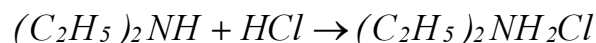
Έχουμε με $[H_3O^+] = 10^{-7,5} M$ και $pK_\delta = 7,5 \Rightarrow K_\delta = 10^{-7,5}$:

$$K_\delta = \frac{[H_3O^+][\Delta^-]}{[H\Delta]} \Rightarrow 10^{-7,5} = \frac{10^{-7,5} [\Delta^-]}{[H\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = 1$$

- iii) Για να βρούμε το χρώμα του διαλύματος πρέπει να υπολογίσουμε το pH του τελικού διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

Το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο έχει όγκο $V_T = 125 mL$.

Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης έχει γίνει πλήρη εξουδετέρωση της $(C_2H_5)_2NH$ με το HCl . Η εξουδετέρωση γίνεται με αναλογία mol 1:1



$$mol((C_2H_5)_2NH) = mol(HCl) = mol((C_2H_5)_2NH_2Cl)$$

$$mol(HCl) = C_{(HCl)} \cdot V_{(HCl)} = 0,25 M \cdot 25 \cdot 10^{-3} L = 6,25 \cdot 10^{-3} mol$$

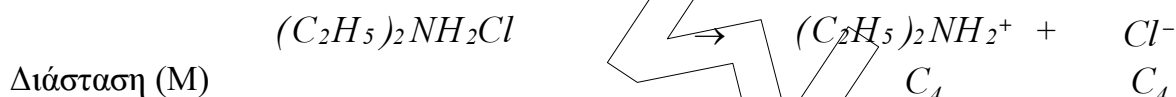
$$\text{Άρα } mol(HCl) = mol((C_2H_5)_2NH_2Cl) = 6,25 \cdot 10^{-3} mol$$

Η συγκέντρωση του άλατος στο ισοδύναμο σημείο είναι

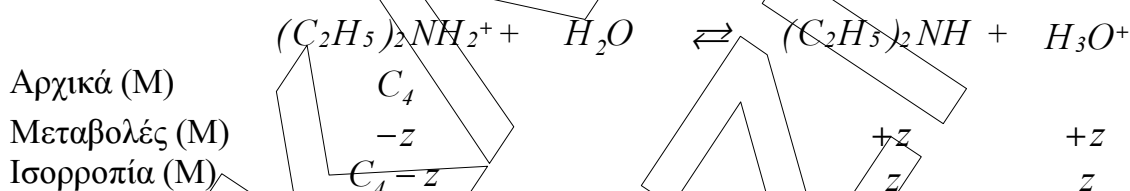
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2013

E_3.Xλ3Θ(α)

$$C_4 = [(C_2H_5)_2NH_2Cl] = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{125 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$



Το διάλυμα είναι όξινο, αφού τα ιόντα Cl^- βρίσκονται στο διάλυμα υπό τη μορφή του εφυδατωμένου ιόντος $[Cl(H_2O)_y]^-$. Το Cl^- είναι συζυγής βάση του HCl που είναι ισχυρότατο οξύ, οπότε δεν αντιδρά με το H_2O . Το άλλο ιόν, δηλαδή το $(C_2H_5)_2NH_2^+$, είναι συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης $(C_2H_5)_2NH$ οπότε αντιδρά με το H_2O .



$$Kb_1 = 5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow Ka_1 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ και επειδή } Kb_1 \cdot Ka_1 = Kw$$

$$\frac{Ka_1}{C_4} < 10^{-2} \Rightarrow C_4 - z \approx C_4$$

$$Ka_1 = \frac{[(C_2H_5)_2NH][H_3O^+]}{[(C_2H_5)_2NH_2^+]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-11} = \frac{z^2}{C_4} \Rightarrow z = 10^{-6} \text{ M}$$

$$\left. \begin{array}{l} [H_3O^+] = 10^{-6} \text{ M} \\ pH = -\log[H_3O^+] \end{array} \right\} \Rightarrow pH = 6$$

Η όξινη μορφή του δείκτη $H\Delta$ έχει κόκκινο χρώμα σε $pH < pKa - 1 \Rightarrow pH < 6,5$. Άρα στο χρώμα του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι κόκκινο.

γ) Η βάση $NaOH$ θα αντιδράσει με το NH_4Cl στο διάλυμα Δ2 και θα προκύψει επιπλέον αμμωνία. Το διάλυμα θα είναι βασικό αφού

$$[H_3O^+] = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 10^{-11} \text{ M.}$$

Έστω ότι η $NaOH$ και το NH_4Cl αντιδρούν πλήρως.

$$n_{22} = C_{22} \cdot V_2 = 0,2M \cdot 0,1L = 0,02 \text{ mol } NH_4Cl$$

$$n_2 = C_2 \cdot V_2 = 0,1M \cdot 0,1L = 0,01 \text{ mol } NH_3$$

	NH_4Cl	+	$NaOH$	\rightarrow	NH_3	+	$NaCl$	+	H_2O
Αρχικά (mol)	n_{22}		n		n_2				
Μεταβολές (mol)	$-n$		$-n$		$+n$		$+n$		
Τελικά (mol)	$n_{22} - n$		$-$		$n_2 + n$		n		

Αφού αντιδρούν πλήρως: $n_{22} - n = 0 \Rightarrow n = 0,02 \text{ mol}$

Στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει NH_3 ($n_2 + n = 0,02 + 0,01 = 0,03 \text{ mol}$) και $NaCl$.

Το pH καθορίζεται μόνο από τον ιοντισμό της NH_3 αφού τα ιόντα που προκύπτουν από την διάσταση του $NaCl$ δεν αντιδρούν με το νερό.

Η συγκέντρωση της NH_3 στο τελικό διάλυμα είναι $C_5 = \frac{0,03 \text{ mol}}{0,1 L} = 0,3 M$

	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Αρχικά (M)	C_5						
Μεταβολές (M)	$-\omega$				$+\omega$		$+\omega$
Ισορροπία (M)	$C_5 - \omega$				ω		ω

Επειδή $\frac{Ka_2}{C_5} < 10^{-2} \Rightarrow C_5 - \omega \approx C_5$

$$Ka_2 = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\omega^2}{C_5} \Rightarrow \omega = \sqrt{3} \cdot 10^{-3} M$$

$$\left. \begin{array}{l} [OH^-] = \omega = \sqrt{3} \cdot 10^{-3} M \\ [H_3O^+][OH^-] = K_w \end{array} \right\} \Rightarrow [H_3O^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{3} \cdot 10^{-3}} = \frac{\sqrt{3}}{3} \cdot 10^{-11} M$$

Άρα η $NaOH$ και το NH_4Cl αντιδρούν πλήρως, αφού προκύπτει η ζητούμενη συγκέντρωση οξονίων.