ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ

2011

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

Για τις ερωτήσεις **Α1** *έως και* **Α4** *να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.*

Α1. Το στοιχείο που περιέχει στη θεμελιώδη κατάσταση τρία ηλεκτρόνια στην 2p υποστιβάδα έχει ατομικό αριθμό:

α. 5
β. 7
γ. 9
δ. 15

Μονάδες 5

Α2. Από τα παρακάτω ανιόντα, ισχυρότερη βάση κατά Brönsted-Lowry είναι:

α. $HCOO^-$
β. NO_3^-
γ. Cl^-
δ. ClO_4^-

Μονάδες 5

Α3. Από τα παρακάτω διαλύματα, μεγαλύτερη ρυθμιστική ικανότητα έχει:

α. CH_3COOH 0,1M – CH_3COONa 0,1M
β. CH_3COOH 0,01M – CH_3COONa 0,01M
γ. CH_3COOH 0,5M – CH_3COONa 0,5M
δ. CH_3COOH 1,0M – CH_3COONa 1,0M

Μονάδες 5

Α4. Ο δεσμός μεταξύ του $2^{ου}$ και του $3^{ου}$ ατόμου άνθρακα στην ένωση $HC{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$ δημιουργείται με επικάλυψη υβριδικών τροχιακών:

α. $sp^3 – sp^3$
β. $sp – sp^2$
γ. $sp^2 – sp^3$
δ. $sp^3 – sp$

Μονάδες 5

Α5. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν, γράφοντας στο τετράδιό σας δίπλα στο γράμμα που αντιστοιχεί σε κάθε πρόταση τη λέξη* ***Σωστό****, αν η πρόταση είναι σωστή, ή* ***Λάθος****, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.*

α. Οι τομείς s και p του περιοδικού πίνακα περιέχουν 2 και 6 ομάδες αντίστοιχα.
β. Ο αριθμός τροχιακών σε μία υποστιβάδα, με αζιμουθιακό κβαντικό αριθμό ℓ, δίνεται από τον τύπο: 2ℓ + 1.
γ. Το pH υδατικού διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 10^{-8} M είναι 6.
δ. Κατά την προσθήκη HCl στο προπίνιο, προκύπτει ως κύριο προϊόν το 1,2–διχλωροπροπάνιο.
ε. Κατά την προσθήκη Na σε αιθανόλη, παρατηρείται έκλυση αερίου.

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Β

Β1. Δίνονται τα άτομα/ιόντα: $_{12}Mg^{2+}$, $_{15}P$, $_{19}K$, $_{26}Fe^{2+}$.

α. Να γράψετε τις ηλεκτρονιακές δομές τους (κατανομή ηλεκτρονίων σε υποστιβάδες). (μονάδες 4)

β. Να γράψετε τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων που περιέχει καθένα από τα άτομα/ιόντα:
$_{15}P$, $_{19}K$, $_{26}Fe^{2+}$ (μονάδες 3)

Μονάδες 7

Β2. Να αιτιολογήσετε τις επόμενες προτάσεις:

α. Η $1^{η}$ ενέργεια ιοντισμού του $_{17}Cl$ είναι μεγαλύτερη από την $1^{η}$ ενέργεια ιοντισμού του $_{16}S$.

β. Η αντίδραση: $HNO_3 + F^- \rightleftarrows NO_3^- + HF$, είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

γ. Κατά την αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος σε σχετικά μικρά όρια, το pH του διατηρείται πρακτικά σταθερό.

δ. Το pH στο ισοδύναμο σημείο, κατά την ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl, είναι μικρότερο του 7.

ε. Κατά την προσθήκη HCN σε καρβονυλική ένωση και στη συνέχεια υδρόλυση του προϊόντος, προκύπτει 2–υδροξυοξύ.

Μονάδες 10

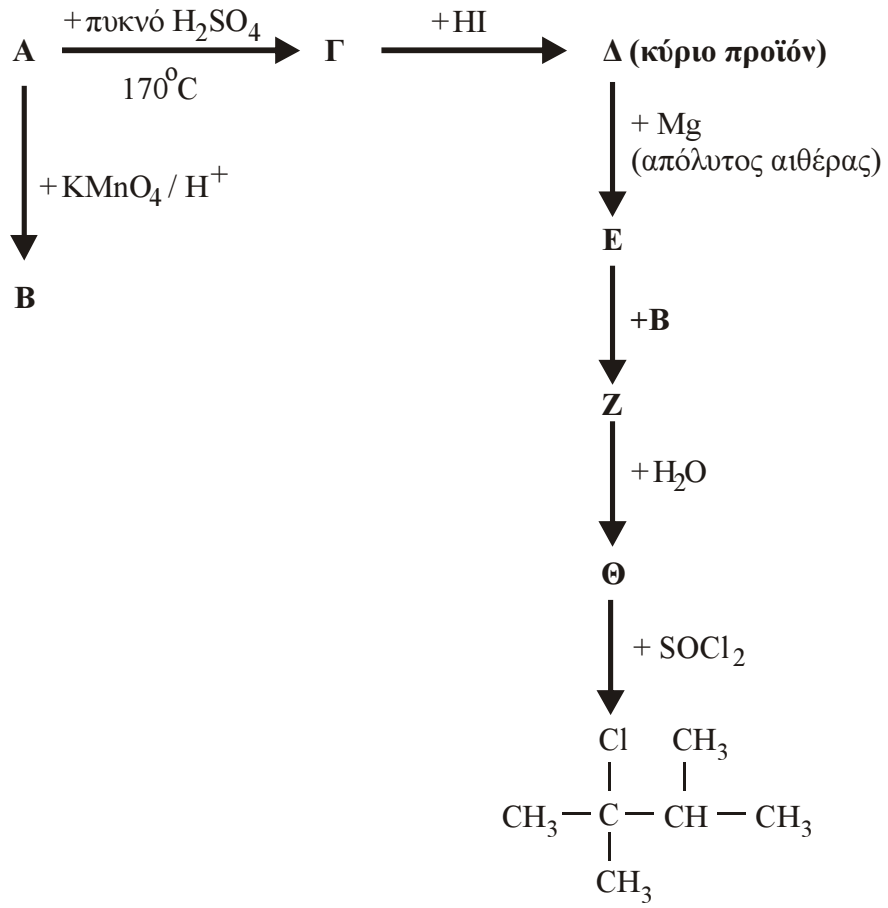
Β3. Κάθε μία από τις ενώσεις: HCH=O, HCOOH, $CH_3CH=O$ και CH_3COOH, περιέχεται αντίστοιχα σε τέσσερις διαφορετικές φιάλες.

Πώς θα ταυτοποιήσετε την ένωση που περιέχεται σε κάθε φιάλη, αν διαθέτετε μόνο τα εξής αντιδραστήρια: α. αντιδραστήριο Fehling, β. διάλυμα I_2 παρουσία NaOH, γ. όξινο διάλυμα $KMnO_4$. Να γράψετε τις παρατηρήσεις στις οποίες στηριχτήκατε για να κάνετε τις παραπάνω ταυτοποιήσεις.

Μονάδες 8

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Δίνονται οι παρακάτω χημικές μετατροπές:



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ.

Μονάδες 14

Γ2. Διαθέτουμε ομογενές μείγμα δύο αλκοολών του τύπου C_3H_8O. Το μείγμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη.

i. Το 1° μέρος αντιδρά με περίσσεια διαλύματος I_2 + NaOH και δίνει 78,8 g κίτρινου ιζήματος.

ii. Το 2° μέρος απαιτεί για την πλήρη οξείδωσή του 3,2L διαλύματος $KMnO_4$ 0,1M παρουσία H_2SO_4.

Να βρεθούν τα mol των συστατικών του αρχικού μείγματος.

Δίνεται: M_r (CHI_3) = 394

Μονάδες 11

ΘΕΜΑ Δ

Διαθέτουμε υδατικά διαλύματα CH_3COONa 0,1M (διάλυμα Α) και NaF 1M (διάλυμα Β).

Δ1. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Α.

Μονάδες 4

Δ2. Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 10 mL του διαλύματος Α, για να μεταβληθεί το pH του κατά μία μονάδα;

Μονάδες 6

Δ3. Πόσα mL διαλύματος HCl 0,01M πρέπει να προσθέσουμε σε 10 mL διαλύματος Α, για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;

Μονάδες 6

Δ4. 10 mL του διαλύματος Α αναμειγνύονται με 40 mL του διαλύματος Β και προκύπτουν 50 mL διαλύματος Γ. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Γ.

Μονάδες 9

Δίνεται ότι:

- Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ = 25°C, $K_{a(CH_3COOH)} = 10^{-5}$, $K_{a(HF)} = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$
- Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

Α1. → β, Α2. → α, Α3. → δ, Α4. → β,
Α5. α. → Σ, β. → Σ, γ. → Λ, δ. → Λ, ε. → Σ

ΘΕΜΑ Β

Β1.α. $_{12}Mg^{2+}$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$

$_{15}P$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^3$

$_{19}K$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $4s^1$

$_{26}Fe^{2+}$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^6$ $3d^6$

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

Β2.**α.** $_{17}C\ell$: $1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$

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

Πρόκειται για άτομα στοιχείων της ίδιας περιόδου. Το $C\ell$ 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 HNO_3 είναι ισχυρότερο του HF.
Λόγω της σχέσης για συζυγή ζεύγη Κα · Κb = Κw, το ιόν NO_3^- είναι ασθενέστερη βάση από το ιόν 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 $[H_3O^+]$.

Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η σχέση

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

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

Επίσης $pK_α$, 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.

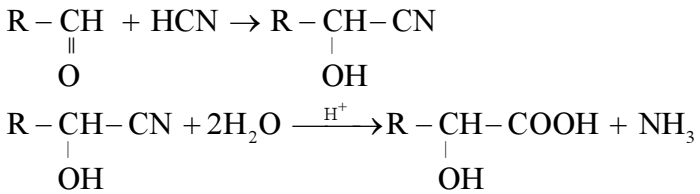
δ. $NH_3 + HC\ell \rightarrow NH_4C\ell$.

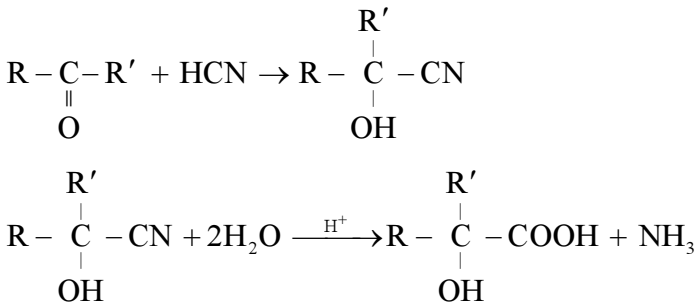
Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας $NH_4C\ell$:

$NH_4C\ell \rightarrow NH_4^+ + C\ell^-$.

Το ιόν NH_4^+ αντιδρά με το νερό $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$.

ε.





B3.

	Fehling	**I_2 / NaOH**	**$KMnO_4$ / H^+**
HCHO	√	–	√
HCOOH	–	–	√
CH_3CHO	√	√	√
CH_3COOH	–	–	–

Σε μέρος της κάθε φιάλης προσθέτω I_2 + NaOH. Εκεί όπου θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI_3 περιέχεται CH_3CHO. Σε μέρος της κάθε μιας από τις υπόλοιπες τρεις φιάλες προσθέτω αντιδραστήριο Fehling. Εκεί όπου θα σχηματιστεί καστανέρυθρο ίζημα Cu_2O περιέχεται HCHO. Σε μέρος των υπολοίπων δύο φιαλών προσθέτω $KMnO_4$ / H^+.
Το HCOOH οξειδώνεται με $KMnO_4/H^+$ και δίνει CO_2. Αυτό μπορεί να το καταλάβει κάποιος με τη μεταβολή του χρώματος του διαλύματος, καθώς και με την ταυτόχρονη έκλυση CO_2.

Εκεί που θα παρατηρήσουμε οποιαδήποτε μεταβολή περιέχεται το HCOOH. Άρα η τελευταία φιάλη περιέχει το CH_3COOH.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. A: $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$ B: $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$

Γ: $CH_3-CH=CH_2$ Δ: $CH_3-\underset{\underset{I}{|}}{CH}-CH_3$

E: $CH_3-\underset{\underset{MgI}{|}}{CH}-CH_3$ Z: $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OMgI}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

Θ: $CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

Γ2. i) C_3H_8O

Αλκοόλες $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

Έστω 2x mol και 2y mol αντίστοιχα.

Το πρώτο μέρος x mol $CH_3CH_2CH_2OH$ και y mol $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

Από τις δύο αλκοόλες αντιδρά με I_2 +NaOH μόνο η $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3+4I_2+6NaOH\rightarrow CH_3-COONa+CHI_3\downarrow+5NaI+5H_2O$$

1 mol 1 mol
y mol y mol

Για το CHI_3:

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

Γ2. ii) Στο 2ο μέρος έχουμε: 0,2 mol $CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3$

$$5CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3-\underset{\underset{O}{||}}{C}-CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\left.\begin{array}{ll} 5\text{ mol} & 2\text{ mol} \\ 0,2\text{ mol} & \varphi; \end{array}\right\} \quad 5\varphi = 0,4\text{ mol} \Leftrightarrow \varphi = 0,08\text{ mol} \quad KMnO_4$$

Συνολική ποσότητα $KMnO_4$: n = C · V = 0,1 · 3,2 = 0,32 mol
Άρα η ποσότητα της $CH_3CH_2CH_2OH$ αντιδρά με: 0,32 – 0,08 = 0,24 mol $KMnO_4$

$$5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

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

άρα η αρχική ποσότητα της $CH_3CH_2CH_2OH$ ήταν 0,6 mol.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(M) 0,1 0,1 0,1

Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + OH^-$$

(M) 0,1 – x – x x

Ισορροπία

$$Kb_{CH_3COO^-} = \frac{Kw}{Ka_{CH_3COOH}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = \left[OH^-\right] = 10^{-5}M$$

Άρα pH = 9.

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

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

(M) $C' - 10^{-6}$ 10^{-6} 10^{-6}

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

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 ml H_2O.

Δ3. Έστω VL ο όγκος του διαλύματος HCl

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

$n_{CH_3COONa} = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-3}$ mol

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα το HCl θα αντιδράσει πλήρως.

(mol)	CH_3COONa +	HCl	→	CH_3COOH +	NaCl
αρχ.	10^{-3}	10^{-2} V		–	–
αντιδρούν	10^{-2} V	10^{-2} V		10^{-2} V	10^{-2} V
τελικά	$10^{-2}(10^{-1} - V)$	–		10^{-2} V	10^{-2} V

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

$$CH_3COONa: \quad C_\beta = \frac{10^{-2}(10^{-1} - V)}{V_{τελ}} \text{ M}$$

$$CH_3COOH: \quad C_{οξ} = \frac{10^{-2} V}{V_{τελ}} \text{ M}$$

	CH_3COONa	→	CH_3COO^-	+	Na^+
(M)	C_β		C_β		C_β

	$CH_3COOH + H_2O$	⇌	$CH_3COO^- + H_3O^+$	
(M) ισορροπία	$C_{οξ} - \varphi$		$C_\beta + \varphi$	φ

$\varphi = 10^{-5}$ M (αφού pH = 5)

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

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

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

Δ4. Τα συστατικά των διαλυμάτων Α, Β δεν αντιδρούν.

10ml CH_3COONa 0,1M: $n_1 = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3}$ mol.

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

Στο διάλυμα Γ έχω:

$$CH_3COONa: \; C_1 = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ M}.$$

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

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$

(M) 0,02 0,02 0,02

$$NaF \rightarrow Na^+ + F^-$$

(M) 0,8 0,8 0,8

Το Na^+ δεν αντιδρά με H_2O.

(M)	$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons$	CH_3COOH	$+ OH^-$	
Ισορροπία	0,02 – w	–	w	w

(M)	$F^- + H_2O \rightleftharpoons$	HF	$+ OH^-$	
Ισορροπία	0,8–λ	–	λ	λ

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

$$\left.\begin{aligned} Kb_{CH_3COO^-} &= \frac{w(w+\lambda)}{0,02} = 10^{-9} \\ Kb_{F^-} &= \frac{\lambda(w+\lambda)}{0,8} = 10^{-10} \end{aligned}\right\} \text{διαιρούμε κατά μέλη}$$

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

$$Kb_{CH_3COO^-} = \frac{w \cdot 5w}{0,02} = 10^{-9} \Rightarrow 5w^2 = 2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow w^2 = 0,4 \cdot 10^{-11} = 4 \cdot 10^{-12} \Rightarrow w = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

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

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

Δηλαδή pH = 9.

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

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

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

Δηλαδή pH = 9