

ΤΑΞΗ: Γ΄ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ: ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Κυριακή 17 Απριλίου 2016

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A.1 α
- A.2 γ
- A.3 γ
- A.4 δ

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων με $n+l=4$ είναι ίσος με 8 (υποστοιβάδες 3p και 4s) για όλα τα άτομα που έχουν $Z > 19$, αφού έχουν συμπληρωθεί αυτές οι υποστοιβάδες. Έτσι, δεν απαιτείται η συμπλήρωση της δομής του στοιχείου για να επιλέξει τη σωστή απάντηση.

- A.5 α

ΘΕΜΑ Β

- B.1 α-Σ, β-Λ, γ-Λ, δ-Λ, ε-Σ

- B.2 α Η ένωση Α έχει γενικό τύπο $C_nH_{2n+1}COOH$ με $n \geq 0$.

Επειδή δεν οξειδώνεται, δεν είναι το $HCOOH$, άρα θα είναι $n \geq 1$. Η ένωση Β δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, οπότε είναι της μορφής:



Επειδή κατά τη θέρμανση της Β παρουσία χαλκού, παράγεται καρβονυλική ένωση που δεν ανάγει το αντιδραστήριο Tollens, δηλαδή κετόνη, θα είναι

τελικά $\mu \geq 1$

Η ένωση Γ είναι της μορφής $C_nH_{2n+1}COOCH(CH_3)C_\mu H_{2\mu+1}$ και έχει πέντε άτομα άνθρακα, αφού έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$ και προκύπτει η σχέση:

$$n+1+2+\mu=5 \Rightarrow n+\mu=2$$

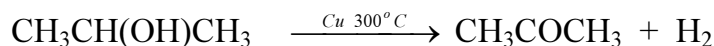
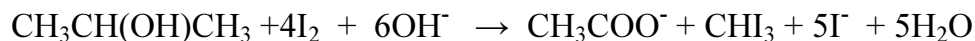
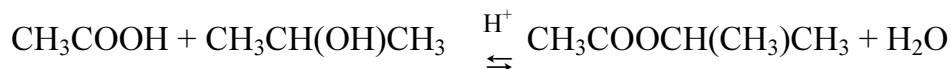
Με βάση τα παραπάνω προκύπτει $n=\mu=1$ και προκύπτουν οι συντακτικοί τύποι:



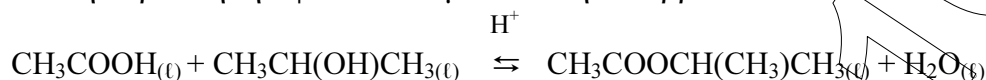
Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, είναι:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

E_3.Xλ3Θ(α)



β. Με την προσθήκη αφυδατικού μέσου στην ισορροπία:



ελαττώνεται η συγκέντρωση του νερού και σύμφωνα με την αρχή

Le Chatelier η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που παράγεται νερό, δηλαδή προς τα δεξιά, οπότε αυξάνει την απόδοση της παρασκευής του εστέρα.

B.3 α. Διάλυμα Δ₁



Επειδή το pH του διαλύματος είναι 7, πρέπει και το ιόν A⁻ να αντιδρά με το νερό, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: A⁻ + H₂O ⇌ HA + OH⁻.

Επίσης πρέπει να ισχύει K_{b(A⁻)} = K_{a(NH₄⁺)} = 10⁻⁹ ώστε [OH⁻] = [H₃O⁺].

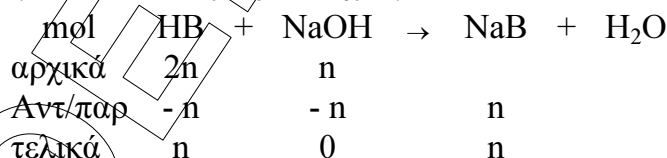
Επομένως το οξύ HA είναι ασθενές οξύ με K_a = 10⁻⁵

Διάλυμα Δ₂

Έστω n mol η ποσότητα του NaOH που περιέχεται στον όγκο των V ml. Επομένως στον όγκο των 2V ml περιέχονται 2n mol NaOH. Αφού παρατηρείται η αλλαγή χρώματος του διαλύματος κατά την προσθήκη των 2V ml διαλύματος NaOH θα ισχύει:

$$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} = 2n \text{ mol}$$

Τη στιγμή που έχουμε προσθέσει V ml του πρότυπου διαλύματος NaOH στο διάλυμα (Δ₂) του οξέος HB έχουμε:



Δηλαδή έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα HB, NaB του οποίου τα συστατικά έχουν ίσα mol, άρα και ίσες συγκεντρώσεις. Επομένως pH = pK_a(HB) ή K_a(HB) = 10⁻⁴.

Έτσι ισχύει K_a(HB) > K_a(HA) οπότε το οξύ HB είναι ισχυρότερο.

β) $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$ ή $K_b(\text{A}^-) > K_b(\text{B}^-)$.

Αφού τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση, οι βάσεις A^- , B^- είναι μονοπρωτικές και $K_b(\text{A}^-) > K_b(\text{B}^-)$ ισχύει: $[\text{OH}^-]_{\text{A}^-} > [\text{OH}^-]_{\text{B}^-}$ οπότε

$$\text{pH}_{\text{NaA}} > \text{pH}_{\text{NaB}}.$$

B.4 α. Το στοιχείο ${}_{34}\text{Σ}_1$ έχει ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ και ανήκει στην 4^η περίοδο και 16^η ομάδα.

Έστω Z_1 , Z_2 και Z_3 οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Σ_1 , Σ_2 και Σ_3 αντίστοιχα. Αφού ο ατομικός αριθμός του Σ_2 διαφέρει από αυτόν του Σ_1 κατά 3, θα διακρίνουμε περιπτώσεις:

Αν ισχύει ότι $Z_2 = Z_1 + 3 = 34 + 3 = 37$, το στοιχείο Σ_2 θα έχει την ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ και ανήκει στην 5^η περίοδο. Η περίπτωση αυτή απορρίπτεται, γιατί το Σ_2 ανήκει σε διαφορετική περίοδο από το Σ_1 .

Άρα θα ισχύει: $Z_2 = Z_1 - 3 = 34 - 3 = 31$ και το Σ_2 θα έχει την ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ οπότε ανήκει στην 4^η περίοδο και στην 13^η ομάδα.

Αφού το Σ_3 ανήκει στην ίδια ομάδα με το Σ_1 , θα ανήκει στη 16^η ομάδα και επειδή έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα από όλα τα στοιχεία της ομάδας αυτής, θα ανήκει στη 2^η περίοδο. Αυτό συμβαίνει γιατί σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από κάτω προς τα πάνω, αφού ελαττώνεται ο αριθμός των στιβάδων των στοιχείων της ομάδας.

Με βάση τα παραπάνω, το Σ_2 θα έχει δύο στιβάδες και δομή τελευταίου ηλεκτρονίου $2p^4$ αφού ανήκει στη 16^η ομάδα και η ηλεκτρονική του δομή είναι: $1s^2 2s^2 2p^4$ οπότε $Z_3 = 8$.

Συνοπτικά, έχουμε: $Z_2 = 31$ και $Z_3 = 8$

Το Σ_1 ανήκει στην 16^η ομάδα και στην 4^η περίοδο

Το Σ_2 ανήκει στην 13^η ομάδα και στην 4^η περίοδο

Το Σ_3 ανήκει στην 16^η ομάδα και στην 2^η περίοδο

β. Κατά μήκος μιας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα των στοιχείων ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Αυτό είναι συνέπεια της αύξησης του ατομικού αριθμού, οπότε και του δραστικού πυρηνικού φορτίου των ατόμων άρα και της ισχυρότερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα.

Όταν μεγαλώνει η ατομική ακτίνα, αυξάνει και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, οπότε ελαττώνεται η έλξη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι:

Το Σ_1 έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το Σ_2 , γιατί βρίσκεται πιο δεξιά στην ίδια περίοδο: $E_{i,1}(\Sigma_1) > E_{i,1}(\Sigma_2)$

Το Σ_3 έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το Σ_1 , γιατί βρίσκεται πιο πάνω στην ίδια ομάδα: $E_{i,1}(\Sigma_3) > E_{i,1}(\Sigma_1)$

Τελικά έχουμε: $E_{i,1}(\Sigma_2) < E_{i,1}(\Sigma_1) < E_{i,1}(\Sigma_3)$

ΘΕΜΑ Γ

Γ.1

α.

Α: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Β: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	Γ: CH_3COOH
Δ: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Ε: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	Ζ: HCOONa
Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	Λ: $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	

β. Στην ένωση Θ που έχει συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ το άτομο άνθρακα που ενώνεται με το άτομο αζώτου (τριπλός δεσμός), έχει υβριδισμό sp . Τα άλλα δύο άτομα άνθρακα, έχουν υβριδισμό sp^3 .

Γ.2 Τα ισομερή αλκυλοβρωμίδια με τύπο $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ είναι δύο: Το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (προπυλοβρωμίδιο) και το $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ (ισοπροπυλοβρωμίδιο) με κοινή $M_r = 3 \cdot 12 + 7 \cdot 1 + 80 = 123$

Έστω ότι έχουμε x mol από το κάθε ένα, αφού το μείγμα είναι ισομοριακό.

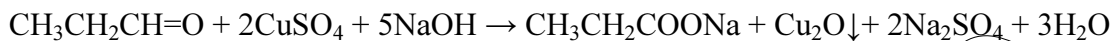
$$m_{\text{μείγμα}} = m_1 + m_2 = n_1 \cdot M_{r1} + n_2 \cdot M_{r2} = 123x + 123x = 246x \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 24,6 = 246x \Rightarrow x = 0,1 \text{ mol}$$

Αντιδρούν και τα δύο αλκυλοβρωμίδια με υδατικό διάλυμα NaOH ως εξής:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
E_3.Χλ3Θ(α)

Το μείγμα M_3 που προκύπτει, περιέχει την προπανάλη και την προπανόνη. Από τις δύο αυτές ενώσεις, μόνο η προπανάλη ανάγει το φελλίγγιο υγρό και δίνει ίζημα Cu_2O , ως εξής:

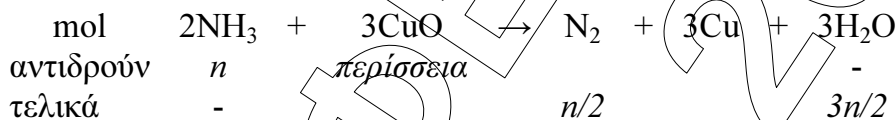


Αντιδρούν $0,05 \text{ mol } CH_3CH_2CH=O$ και παράγονται $0,05 \text{ mol } Cu_2O$

Άρα προκύπτουν $0,05 \text{ mol } Cu_2O$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Η αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνεται παρακάτω:



Το αέριο που παράγεται είναι το N_2 : $n_{N_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24}{22,4} \Rightarrow$

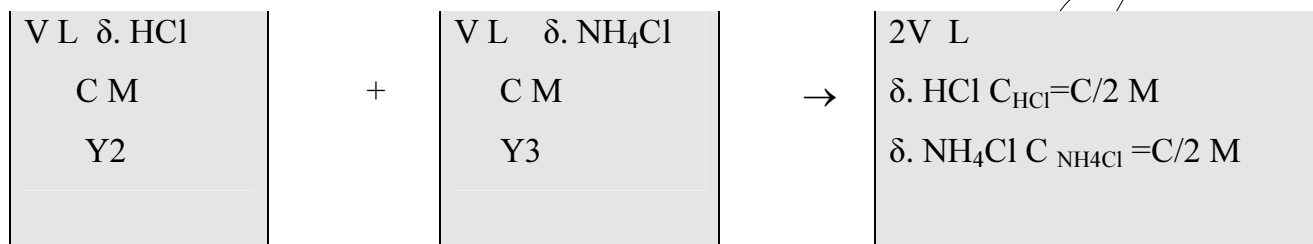
$\Rightarrow \frac{n}{2} = 0,1 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol}$

α. Το στερεό που παράγεται είναι ο Cu : $n_{Cu} = \frac{3n}{2} = \frac{3 \cdot 0,2}{2} \Rightarrow n_{Cu} = 0,3 \text{ mol}$

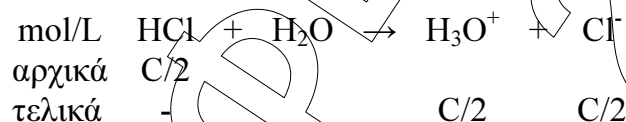
β. Τα mol της NH_3 που αντέδρασαν είναι n , όπως φαίνεται παραπάνω.

Άρα αντέδρασαν: $n_{NH_3} = 0,2 \text{ mol}$

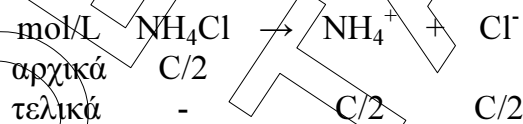
Δ2. Το διάλυμα Y1 περιέχει NH₃ συγκέντρωσης C=n/V=0,2/V mol/L



Ο ιοντισμός του ισχυρού οξέος HCl έχει ως εξής



Το NH₄Cl δίσταται ως εξής



Το ιόν του NH₄⁺ αντιδρά με το H₂O υπό την επίδραση κοινού ιόντος H₃O⁺ από τον ιοντισμό του HCl

mol/L	NH ₄ ⁺	+ H ₂ O	⇌	NH ₃	+ H ₃ O ⁺
αρχικά	C/2			-	C/2
ιοντίζονται	x			-	
παράγονται	-			x	x
τελικά	C/2-x			x	C/2 + x

Ο βαθμός ιοντισμού του NH₄⁺ είναι $\alpha = \frac{n_{\text{ιοντ}}(\text{NH}_4^+)}{n_{\text{αρχ}}(\text{NH}_4^+)} \Rightarrow \alpha = \frac{x}{C/2}$ (1)

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

E_3.Xλ3Θ(α)

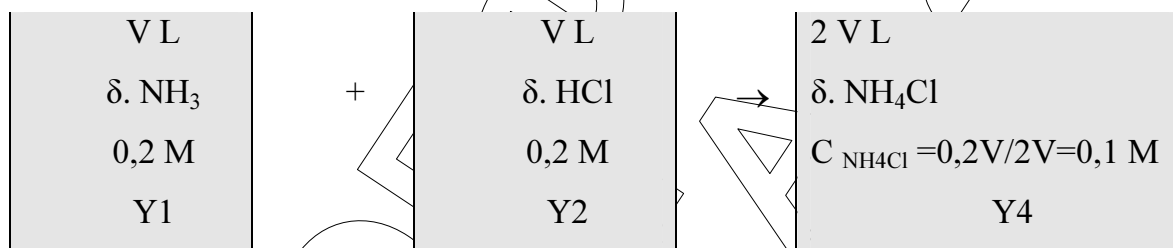
Για το ιόν NH_4^+ ισχύει: $K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_a = \frac{x \cdot (x + \frac{C}{2})}{\frac{C}{2} - x} \approx \frac{x \cdot \frac{C}{2}}{\frac{C}{2}}$ και από

τη σχέση (1) έχουμε: $K_a = a \cdot \frac{C}{2} \Rightarrow K_a = 10 K_a \cdot \frac{C}{2} \Rightarrow$

$\Rightarrow 1 = 5C \Rightarrow \boxed{C = 0,2\text{M}}$

Η ποσότητα της NH_3 που διαβίβαστηκε στο δοχείο Α (0,2 mol), διαλύθηκε πλήρως στο νερό και δημιουργείται διάλυμα Y1 συγκέντρωσης C mol/L που όπως βρήκαμε είναι ίση με 0,2 mol.

Άρα $C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} \Rightarrow V = \frac{0,2}{0,2} \Rightarrow \boxed{V = 1\text{L}}$



Έχω ανάμειξη με αντίδραση. Βρίσκω αρχικά τα mol του HCl και της NH_3 και κάνω την αντίδραση.

mol	NH_3	HCl	→	NH_4Cl
αρχικά	0,2V	0,2V		-
αντιδρούν	0,2V	0,2V		-
παράγονται	-	-		0,2V
τελικά	0	0		0,2V

Βρίσκω τη C του NH_4Cl : $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V} = \frac{0,2 \cdot V}{2 \cdot V} \Rightarrow C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1\text{M}$

Έχω πλέον ένα διάλυμα άλατος.

mol/L	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
αρχικά	0,1				
τελικά	-		0,1		0,1

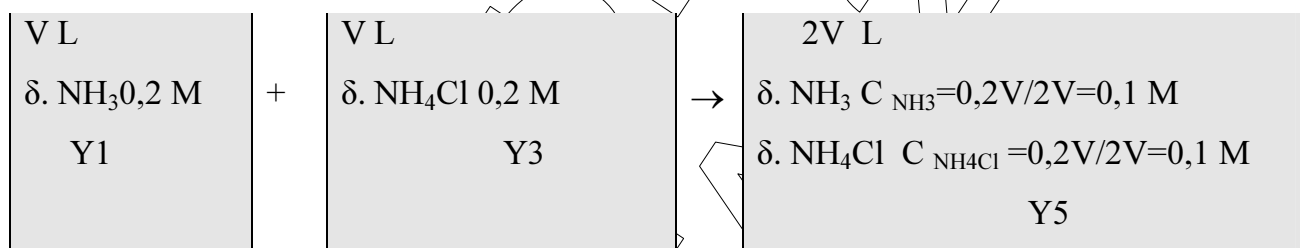
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

E_3.Xλ3Θ(α)

mol/L	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
αρχικά	0,1				-		
ιοντίζονται	ψ				-		
παράγονται	-				ψ		ψ
τελικά	$0,1-\psi$				ψ		ψ

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}}$$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\psi^2}{0,1-\psi} \approx \frac{\psi^2}{0,1} \Rightarrow \psi = \sqrt{0,1 \cdot K_a} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_4 = \sqrt{0,1 \cdot K_a} \quad (2)$$



Για την NH_3 : $C_{\text{βασ}} = 0,1 \text{ M}$

Για το NH_4Cl : $C_{\text{οξ}} = 0,1 \text{ M}$

Το παραπάνω σύστημα αποτελεί ένα Ρυθμιστικό Διάλυμα

Για το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ισχύει: $K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}}$

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις, ισχύει η σχέση Henderson - Hasselbach

$$\text{pH}_5 = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάση}}}{C_{\text{οξύ}}} \Rightarrow \text{pH}_5 = \text{p}K_a + \log \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow \text{pH}_5 = \text{p}K_a \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_5 = K_{a(\text{NH}_4^+)} \Rightarrow \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_5} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} \Rightarrow [\text{OH}^-]_5 = K_{b(\text{NH}_3)} \quad (3)$$

Γνωρίζουμε ότι για τα διαλύματα Y4 και Y5 που παράγονται ισχύει ότι

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_4 = [\text{OH}^-]_5 \text{ και από τη σχέση (3) έχουμε: } [\text{H}_3\text{O}^+]_4 = K_{b(\text{NH}_3)}$$

και από τη σχέση (2) βγαίνει ότι: $\sqrt{0,1 \cdot K_a} = K_{b(\text{NH}_3)} \Rightarrow$

$$0,1 K_{a(\text{NH}_4^+)} = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} \cdot 0,1 = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow \frac{10^{-14}}{K_{b(\text{NH}_3)}} \cdot 0,1 = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow (K_{b(NH_3)})^3 = 10^{-15} \Rightarrow K_{b(NH_3)} = 10^{-5}$$

για το συζυγές οξύ NH_4^+ ισχύει: $K_{a(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_{a(NH_4^+)} = 10^{-9}$

Διάλυμα Υ4

$$[H_3O^+]_4 = \psi = \sqrt{0,1 \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

$$pH_4 = -\log[H_3O^+]_4 = -\log 10^{-5} \Rightarrow pH_4 = 5$$

Διάλυμα Υ5

$$pH_5 = pK_a \Rightarrow pH_5 = -\log 10^{-9} \Rightarrow pH_5 = 9$$

Δ3.

1 L δ. NH_4Cl $C_{NH_4Cl} = 0,2 M$ Υ3	+	VL δ. NaOH 0,2 M	→	Διάλυμα $[OH^-] = 10^8 [H_3O^+]$
--	---	------------------------	---	-------------------------------------

Είναι δεδομένο ότι $[OH^-] = 10^8 [H_3O^+]$

Γνωρίζουμε επίσης ότι $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14} \Rightarrow 10^8 [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \Rightarrow$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{10^{-14}}{10^8} = 10^{-22} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-11} \text{ και } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-11} = 11$$

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ:

i) Έστω ότι έχω πλήρη αντίδραση μεταξύ NaOH και

$$\text{NH}_4\text{Cl} \text{ δηλαδή για το NaOH: } n=0,2\text{mol} \Rightarrow \frac{n}{V} = 0,2 \Rightarrow \boxed{V=1\text{L}}$$

Έχω ανάμειξη με αντίδραση. Βρίσκω αρχικά τα mol του NaOH και του NH₄Cl και κάνω την αντίδραση.

mol	NH ₄ Cl	+ NaOH	→	NH ₃	+ NaCl	+ H ₂ O
αρχικά	0,2	0,2		-		
αντιδρούν	0,2	0,2		-		
παράγονται	-	-		0,2	0,2	
τελικά	0	0		0,2	0,2	

Τα ιόντα που παράγονται από τη διάσταση του NaCl δεν αντιδρούν με το νερό.

Βρίσκω τη συγκέντρωση της NH₃: $C=n/V=0,2/2=0,1\text{ M}$

Ένα τέτοιο διάλυμα NH₃ ιοντίζεται

mol/L	NH ₃	+ H ₂ O	⇌	NH ₄ ⁺	+ OH ⁻
αρχικά	0,1			-	
ιοντίζονται	ω			-	
παράγονται	-			ω	ω
τελικά	0,1-ω			ω	ω

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\omega^2}{0,1-\omega} \approx \frac{\omega^2}{0,1} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\omega^2}{0,1} \Rightarrow \omega = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$$

$$\text{Άρα } [\text{OH}^-] = 10^{-3} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-11} = 11$$

Το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με το επιθυμητό pH.

Άρα ο όγκος του διαλύματος NaOH που θα προσθέσω είναι 1L

ii) Αν $n > 0,2$

Έχουμε τελικά εκτός από NH_3 και περίσσεια ισχυρής βάσης άρα $\text{pH} > 11$ απορρίπτεται.

iii) Αν $n < 0,2$

Έχουμε τελικά εκτός από NH_3 και περίσσεια NH_4Cl άρα $\text{pH} < 11$ απορρίπτεται.

ΘΕΜΑΤΑ 2016