

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

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

Ημερομηνία: Τετάρτη 15 Απριλίου 2015
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A.1. → δ,
A.2. → γ,
A.3. → β,
A.4. → γ,
A.5. → α. Λάθος, β. Σωστό, γ. Λάθος, δ. Σωστό, ε. Λάθος.

ΘΕΜΑ Β

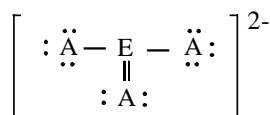
- B.1. α.** Μέχρι το στοιχείο Σ_5 η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται και στη συνέχεια στο στοιχείο Σ_6 παρατηρούμε απότομη και σημαντική μείωση. Άρα το στοιχείο Σ_5 είναι ευγενές αέριο (18^η ομάδα) και το στοιχείο Σ_6 αφού είναι το επόμενο στοιχείο, θα βρίσκεται στην πρώτη ομάδα της επόμενης περιόδου. Έτσι, με βάση την αλληλουχία των ατομικών αριθμών θα είναι: Το στοιχείο Σ_1 στην 13^η ομάδα, το στοιχείο Σ_2 στην 14^η ομάδα, το στοιχείο Σ_3 στην 16^η ομάδα, το στοιχείο Σ_4 στην 17^η ομάδα, το στοιχείο Σ_5 στην 18^η ομάδα το στοιχείο Σ_6 στην πρώτη ομάδα (της επόμενης περιόδου) και το στοιχείο Σ_7 στην δεύτερη ομάδα στην ίδια περίοδο με το Σ_6 . Το στοιχείο Σ_4 έχει τη μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού της ομάδας του, άρα είναι το πρώτο στοιχείο της ομάδας του (17^η ομάδα), καθώς σε κάθε ομάδα προς τα πάνω η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται, επομένως θα ανήκει στη δεύτερη περίοδο. Έτσι, τα στοιχεία Σ_1 έως Σ_5 ανήκουν στην δεύτερη περίοδο και τα στοιχεία Σ_6 και Σ_7 ανήκουν στην τρίτη περίοδο.
- β.** Το Σ_6 είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ και το Σ_7 είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$. Όταν το στοιχείο Σ_6 χάνει το πρώτο του ηλεκτρόνιο αποκτά δομή $1s^2 2s^2 2p^6$ που είναι σταθερή δομή ευγενούς αερίου κι απαιτείται μεγάλη ενέργεια για να αποσπαστεί το δεύτερο ηλεκτρόνιο. Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει με το στοιχείο Σ_7 , άρα η

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

ενέργεια δεύτερου ιοντισμού του στοιχείου Σ_6 είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια δεύτερου ιοντισμού του στοιχείου Σ_7 .

- γ. Το στοιχείο Μ στην πρώτη δομή Lewis σχηματίζει το ιόν M^+ , άρα το στοιχείο Μ ανήκει στην πρώτη ομάδα του περιοδικού πίνακα επομένως είναι το στοιχείο Σ_6 .



Από το ιόν βλέπουμε ότι το στοιχείο Α που σχηματίζει διπλό δεσμό θα είναι το στοιχείο Σ_3 που ανήκει στη 16^η ομάδα. Το στοιχείο Ε σχηματίζει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς και ταυτόχρονα το ιόν έχει φορτίο -2 , άρα το Ε ανήκει στην 14^η ομάδα του περιοδικού πίνακα δηλαδή είναι το στοιχείο Σ_2 . Το στοιχείο Ε (που είναι ο ${}_6C$) έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^2$ δηλαδή έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια στην εξωτερική στοιβάδα. Για να σχηματίσει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς πρέπει η δομή του να γίνει $1s^2 2s^1 2p^3$ και να κάνει υβριδισμό sp^2 ώστε να μπορεί να σχηματίσει 3σ και ένα π δεσμό. Στην δεύτερη δομή Lewis το στοιχείο Υ σχηματίζει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς και μένει με έξι ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, χωρίς να αποκτήσει οκτάδα ηλεκτρονίων στην εξωτερική του στοιβάδα. Αυτό είναι το στοιχείο Σ_1 . Το στοιχείο Σ_1 (που είναι το ${}_5B$) έχει δομή $1s^2 2s^2 2p^1$ δηλαδή έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα. Για να σχηματίσει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς πρέπει η δομή του να γίνει $1s^2 2s^1 2p^2$ και να κάνει υβριδισμό sp^2 ώστε να σχηματίσει 3σ δεσμούς. Το στοιχείο Τ σχηματίζει έναν ομοιοπολικό δεσμό κι είναι το στοιχείο Σ_4 που ανήκει στην 17η ομάδα του περιοδικού πίνακα ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, άρα έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο).

- δ. Το ψ^2 εκφράζει την πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σε ένα ορισμένο σημείο του χώρου γύρω από τον πυρήνα.

Στη θέση Α: $\psi = 0,1$ άρα $\psi^2 = 0,01$

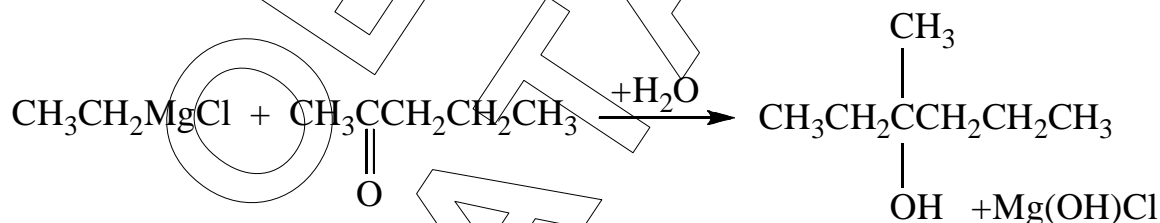
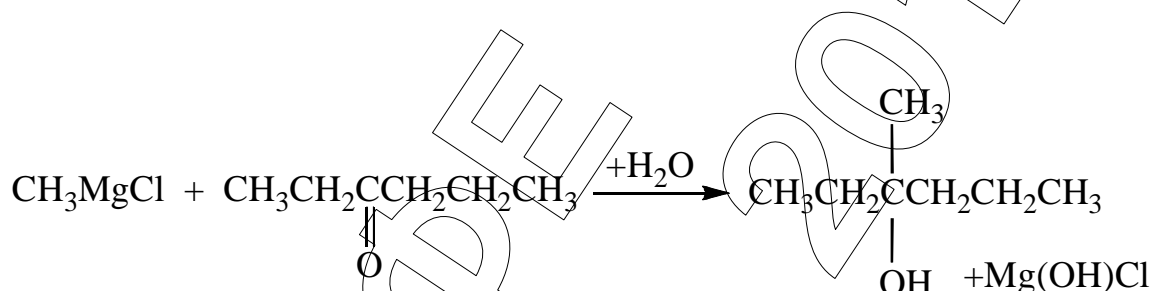
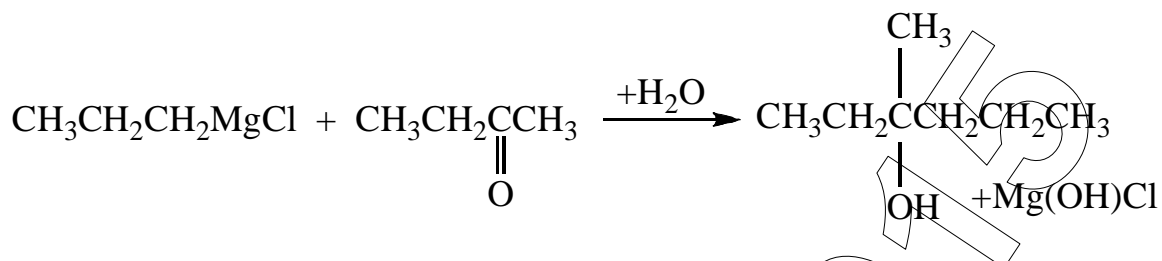
Στη θέση Β: $\psi = -0,3$ άρα $\psi^2 = 0,09$

Δηλαδή, η πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρόνιο στη θέση Β είναι εννιά φορές μεγαλύτερη από όσο στη θέση Α.

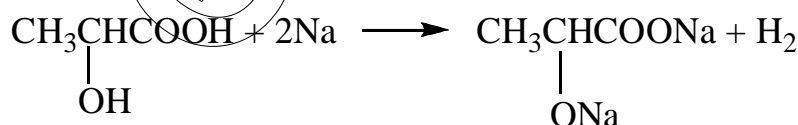
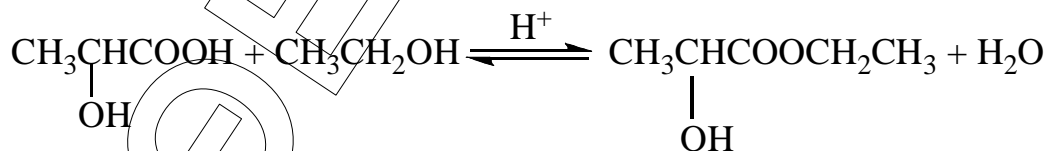
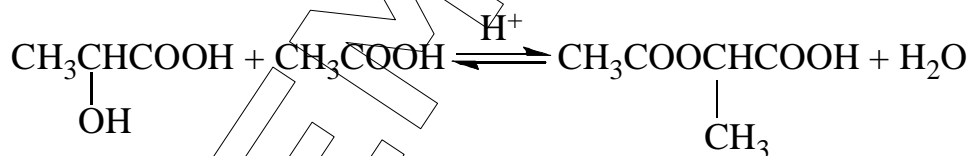
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

B.2. α. Υπάρχουν 3 τρόποι για να παρασκευαστεί η 3-μέθυλο-3-εξανόλη:



β.



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

- B.3.** 1) Επειδή τα διαλύματα που μας δίνονται έχουν όλα συγκέντρωση 0,1M και χρησιμοποιούμε ίσους όγκους, σε κάθε περίπτωση παίρνουμε ίσα mol από κάθε ηλεκτρολύτη. Επίσης σε όλες τις αντιδράσεις που γίνονται, η αναλογία mol που αντιδρούν οι ηλεκτρολύτες μεταξύ τους είναι 1:1.

Από τις παρατηρήσεις α και β:

Το διάλυμα στο δοχείο 1 πρέπει να μπορεί να δώσει βασικό διάλυμα με το διάλυμα στο δοχείο 4 και όξινο διάλυμα με το διάλυμα στο δοχείο 5. Αυτό μπορεί να το κάνει μόνο το διάλυμα NH_4Cl (το HCl δεν μπορεί να δώσει βασικό διάλυμα με κανένα από τα διαλύματα των δοχείων 4, 5, 6 και το KCl δεν μπορεί να δώσει όξινο διάλυμα με κανένα από τα διαλύματα των δοχείων 4, 5, 6). Επομένως θα είναι:

Δοχείο 1 NH_4Cl ,

δοχείο 5 NaBr .

Από την παρατήρηση γ:

Αφού στο δοχείο 5 είναι το NaBr στο δοχείο 2 θα είναι το KCl για να προκύπτει ουδέτερο διάλυμα (καθώς στις άλλες δύο περιπτώσεις προκύπτει όξινο διάλυμα).

Έτσι στο δοχείο 3 είναι το HCl (αφού βρήκαμε στο δοχείο 1 το NH_4Cl και στο δοχείο 2 το KCl).

Από την παρατήρηση δ:

Στο δοχείο 3 είναι το HCl άρα στο δοχείο 4 θα είναι το NaOH για να προκύπτει ουδέτερο διάλυμα με ανάμειξή τους (αφού έχουμε πλήρη εξουδετέρωση καθώς είναι ίσος ο αριθμός των mol τους κι είναι ισχυρό οξύ με ισχυρή βάση).

Στο δοχείο 6 που απομένει είναι η NH_3 .

Άρα τελικά είναι:

Δοχείο 1 NH_4Cl

δοχείο 2 KCl

δοχείο 3 HCl

δοχείο 4 NaOH

δοχείο 5 NaBr

δοχείο 6 NH_3 .

- 2) Παρασκευές των ρυθμιστικών διαλυμάτων:

1^{ος} τρόπος: αναμειγνύω το διάλυμα HCl στο δοχείο 3 και το διάλυμα της NH_3 στο δοχείο 6, με αναλογία όγκων τέτοια ώστε να περισσεύει αμμωνία.



2^{ος} τρόπος: αναμειγνύω το διάλυμα NH_4Cl στο δοχείο 1 και το διάλυμα NH_3 στο δοχείο 6 με κατάλληλη αναλογία όγκων.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

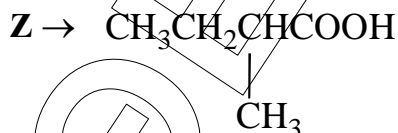
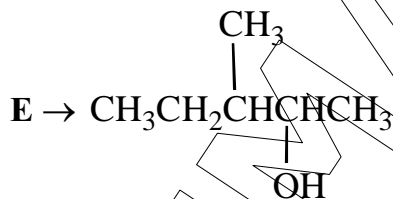
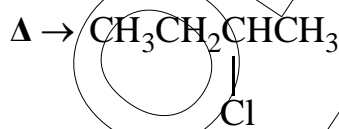
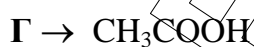
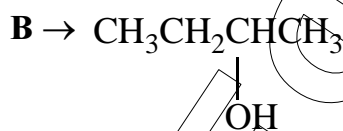
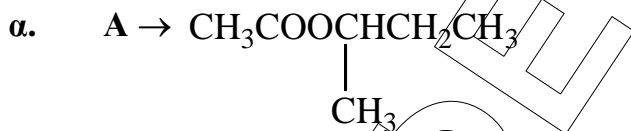
3^{ος} τρόπος: αναμειγνύω το διάλυμα NH₄Cl στο δοχείο 1 με το διάλυμα NaOH στο δοχείο 4 με αναλογία όγκων τέτοια ώστε να περισσεύει NH₄Cl.



Και με τους 3 τρόπους θα πρέπει οι συγκεντρώσεις των ενώσεων του ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει, να μην διαφέρουν σημαντικά και στην ιδανική περίπτωση πρέπει να είναι ίσες, ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

ΘΕΜΑ Γ

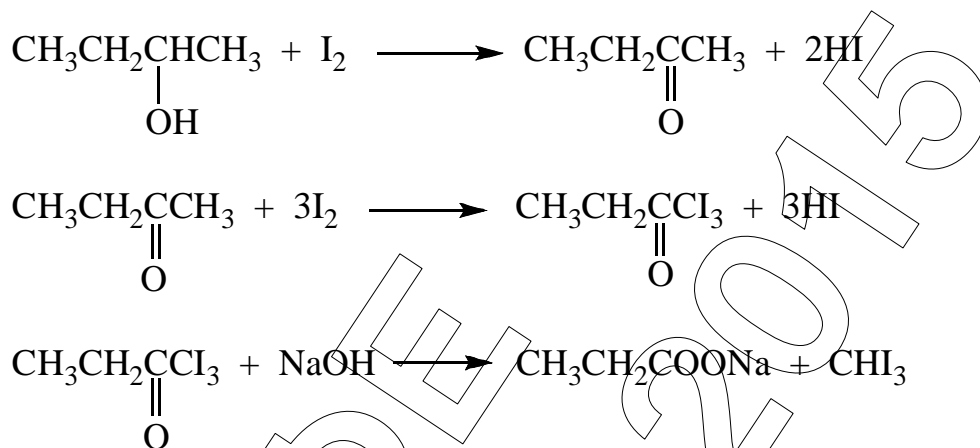
Γ.1.



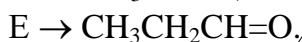
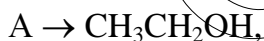
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

β. Τα στάδια της αλογονοφορμικής αντίδρασης της ένωσης Β με διάλυμα $I_2/NaOH$ είναι:



Γ.2. Η ένωση στο δοχείο Α αντιδρά με νάτριο και δίνει επίσης αλογονοφορμική αντίδραση άρα η C_2H_6O θα είναι η CH_3CH_2OH . Η ένωση στο δοχείο Γ αντιδρά με νάτριο άρα θα είναι το CH_3CH_2COOH . Επομένως η ένωση $C_2H_4O_2$ (οξύ ή εστέρας) δεν αντιδρά με νάτριο, άρα είναι ο εστέρας $HCOOCH_3$. Η ένωση στο δοχείο Δ δίνει αλογονοφορμική αντίδραση (αλλά δεν αντιδρά με νάτριο) κι αντιδρά με αντιδραστήριο Fehling. Άρα είναι η $CH_3CH=O$. Η ένωση στο δοχείο Ε αντιδρά με αντιδραστήριο Fehling άρα είναι αλδεΐδη, δηλαδή η ένωση C_3H_6O είναι η $CH_3CH_2CH=O$.



Γ.3.

$$n_{\text{CH}_3\text{B}} = \frac{m}{M_r} = \frac{118,2 \text{ g}}{394 \text{ mol}} = 0,3 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ag}} = \frac{m}{M_r} = \frac{21,6 \text{ g}}{108 \text{ mol}} = 0,2 \text{ mol}$$

Στην αλογονοφορμική αντίδραση οι οργανικές ενώσεις αντιδρούν και παράγονται με αναλογία mol 1:1, όπως προκύπτει από την χημική της εξίσωση. Στην αντίδραση της αλδεΐδης με το Tollens όπως προκύπτει από την χημική της εξίσωση, ο αριθμός mol του ιζήματος Ag είναι διπλάσιος από τον αριθμό mol της αλδεΐδης. Άρα τα mol της αλδεΐδης είναι 0,1 mol κι επειδή το

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Χλ3Θ(α)

μίγμα είναι ισομοριακό, τα mol κάθε ένωσης είναι 0,1 mol. Επειδή τα mol του CH_3 είναι 0,3 mol, συμπεραίνουμε ότι κι οι 3 ενώσεις δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση. Όμως η μοναδική αλδεΐδη που δίνει αλογονοφορμική αντίδραση είναι η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$.

Έστω η αλκοόλη $\text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH}$ κι η κετόνη $\text{C}_κ\text{H}_{2κ}\text{O}$.

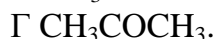
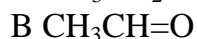
$$m_{\text{μυγατος}} = m_1 + m_2 + m_3$$

$$m_{\text{μυγατος}} = n_1 M_{r1} + n_2 M_{r2} + n_3 M_{r3}$$

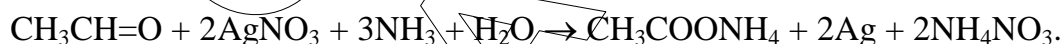
$$14,8 = 0,1(14v+18) + 0,1(14κ+16) + 0,1 \cdot 44$$

άρα προκύπτει: $v + κ = 5$ κι επειδή το (κ) αναφέρεται σε κετόνη $κ \geq 3$. Όμως πρέπει κι η αλκοόλη να δίνει αλογονοφορμική αντίδραση άρα $v \geq 2$.

Έτσι, μοναδική λύση είναι: $v = 2$ και $κ = 3$. Δηλαδή οι ενώσεις είναι:



Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιήθηκαν είναι:



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

ΘΕΜΑ Δ

Δ.1.

$$\frac{1}{\alpha_1} = \frac{2}{\alpha_2} = \frac{3}{\alpha_3} \text{ άρα } \alpha_2 = 2\alpha_1 \text{ και } \alpha_3 = 3\alpha_1. \text{ Ισχύει: } c_2 = 2c_1 \text{ και } c_3 = 3c_1.$$

Επειδή ισχύουν οι προσεγγίσεις έχουμε:

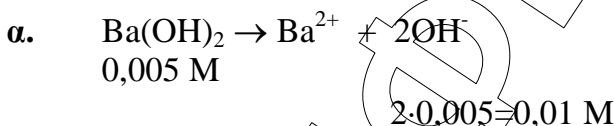
$$K_{a1} = \alpha_1^2 c_1$$

$$K_{a2} = \alpha_2^2 c_2 = (2\alpha_1)^2 2c_1 = 8 \cdot \alpha_1^2 c_1 = 8 \cdot K_{a1}$$

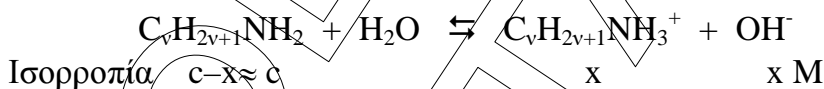
$$K_{a3} = \alpha_3^2 c_3 = (3\alpha_1)^2 3c_1/3 = 3 \cdot \alpha_1^2 c_1 = 3 \cdot K_{a1}$$

Άρα $K_{a2} > K_{a3} > K_{a1} \Rightarrow \theta_2 > \theta_3 > \theta_1$, γιατί με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η K_a του οξέος, καθώς ο ιοντισμός είναι ενδόθερμη αντίδραση κι η K_a εξαρτάται από την θερμοκρασία.

Δ.2.



Αφού το διάλυμα της (Α) έχει το ίδιο pH με το διάλυμα του Ba(OH)_2 , θα έχουν και την ίδια $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$.



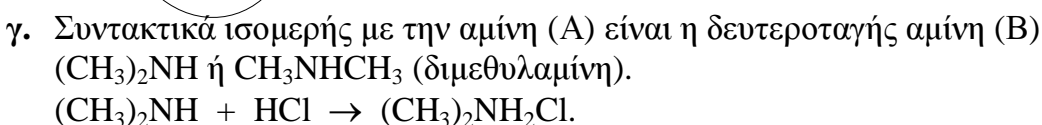
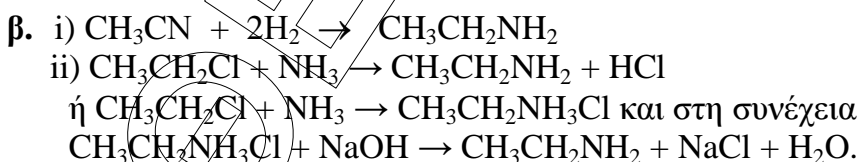
Αφού $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow x = 10^{-2}$.

$$K_{b(A)} = \frac{x^2}{c} \Leftrightarrow 10^{-4} = \frac{10^{-4}}{c} \Leftrightarrow c = 1 \text{ M}$$

$n_A = cV = 0,1 \text{ mol}$.

$n_A = m/Mr_A \Leftrightarrow Mr_A = 45 \Leftrightarrow 14v + 17 = 45 \Leftrightarrow v = 2$.

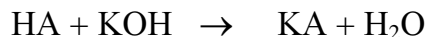
Επειδή η (Α) είναι πρωτοταγής αμίνη είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (αιθυλαμίνη).



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

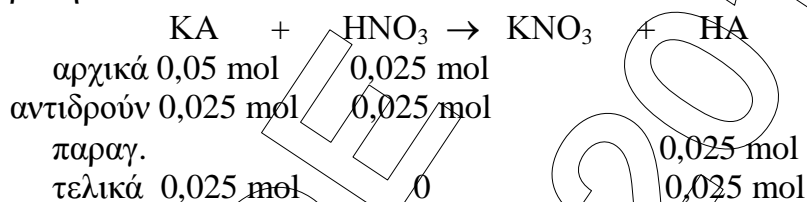
Δ.3.



$$n_{\text{KOH}} = cV = 0,05 \text{ mol.}$$

Για το ισοδύναμο σημείο ισχύει: $n_{\text{KOH}} = n_{\text{HA}} = 0,05 \text{ mol}$. Άρα το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο περιέχει μόνο $0,05 \text{ mol KA}$.

Στη συνέχεια προσθέτουμε HNO_3 , $n_{\text{HNO}_3} = cV = 0,025 \text{ mol}$ και πραγματοποιείται η αντίδραση:



Άρα τελικά έχω ρυθμιστικό διάλυμα HA/KA με $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}} = 0,025/V$. Το KNO_3 δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

Από τον δείκτη $\text{H}\Delta$ βρίσκουμε την $[\text{H}_3\text{O}^+]$ του διαλύματος καθώς ισχύει: $[\text{H}\Delta] = 1000[\Delta^-]$.

$$K_{\text{aHA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Leftrightarrow 10^{-8} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{1000[\Delta^-]} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$$

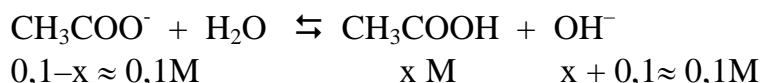
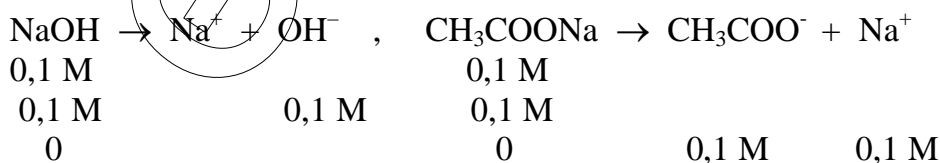
Άρα για το ρυθμιστικό διάλυμα, αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις θα είναι:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{aHA}} \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{βάσης}}} \Leftrightarrow 10^{-5} = K_{\text{aHA}} \frac{0,025}{0,025} \Leftrightarrow K_{\text{aHA}} = 10^{-5}$$

Δ.4. α. Βρίσκω νέες συγκεντρώσεις μετά την ανάμειξη των διαλυμάτων:

$$V_{\text{τελ.}} = 100 \text{ mL} = 0,1 \text{ L.}$$

$$C'_{\text{NaOH}} = \frac{C_{\text{αρχ.}} V_{\text{αρχ.}}}{V_{\text{τελ.}}} = \frac{0,2 \cdot 0,05}{0,1} = 0,1 \text{ M} = C'_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

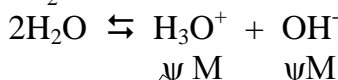
E_3.Xλ3Θ(α)

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις θα είναι:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}, \quad K_b = \frac{x \cdot 0,1}{0,1} = 10^{-9} \Leftrightarrow x = 10^{-9}$$

Άρα $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 10^{-9} \text{ M}$.

Από τον αυτοϊοντισμό του H_2O :



$$[\text{OH}]_{\text{ολ}} = 0,1 + \psi \approx 0,1 \text{ M}, \quad K_w = 10^{-14} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}] = 10^{-14} \Leftrightarrow \psi \cdot 0,1 = 10^{-14} \Leftrightarrow \psi = 10^{-13}$$

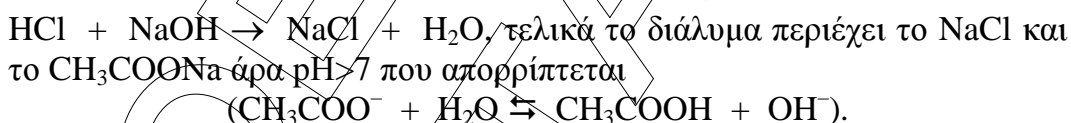
Άρα από τον αυτοϊοντισμό του H_2O ή $[\text{OH}] = 10^{-13} \text{ M}$.

β. Έστω ότι θα προσθέσουμε β mol HCl.

$$n_{\text{HCl}} = cV = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol} = n_{\text{CH}_3\text{COONa}}$$

Το HCl θεωρούμε ότι αντιδρά πρώτα με την ισχυρή βάση NaOH.

• Αν αντιδράσουν και το HCl και το NaOH πλήρως ($\beta = 0,01$):



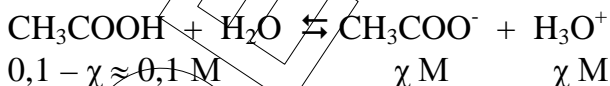
• Αν περισσεύει NaOH, το διάλυμα είναι ακόμα πιο βασικό $\text{pH} > 7$ απορρίπτεται.

• Αν περισσεύει HCl κι αντιδρά πλήρως στη συνέχεια με το CH_3COONa ($\beta = 0,01 + 0,01 = 0,02 \text{ mol}$):



το διάλυμα τελικά θα περιέχει NaCl και CH_3COOH 0,01 mol. Το NaCl δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = n/V = 0,01/0,1 = 0,1 \text{ M}.$$



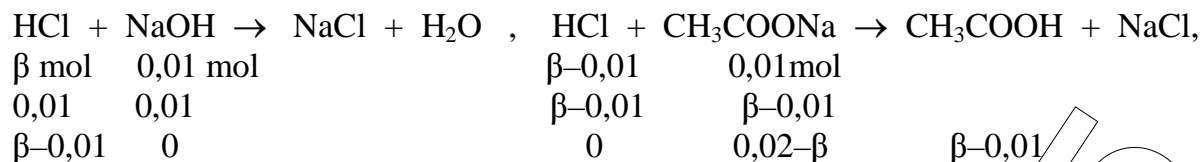
$$K_a = \frac{\chi^2/0,1}{\chi} = 10^{-5} \Rightarrow \chi = 10^{-3}, \text{ άρα } \text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow \text{pH} = 3, \text{ απορρίπτεται.}$$

• Αν περισσεύει HCl, αφού έχει αντιδράσει πλήρως με NaOH και CH_3COONa , το διάλυμα θα είναι πιο όξινο, άρα $\text{pH} < 3$ απορρίπτεται.

• Άρα το HCl αντιδρά πλήρως με το NaOH και μερικώς με το CH_3COONa , ώστε να μπορεί να είναι $\text{pH} = 5$.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2015
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)



Το NaCl δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

Ο τελικός όγκος είναι $V = 0,1 \text{ L}$.

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{n}{V} = \frac{0,02 - \beta}{0,1} = C_1, C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{n}{V} = \frac{\beta - 0,01}{0,1} = C_2$$

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις θα είναι:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \Leftrightarrow 5 = 5 + \log \frac{C_1}{C_2} \Leftrightarrow C_1 = C_2$$

Άρα $0,02 - \beta = \beta - 0,01 \Leftrightarrow \beta = 0,015$.

Επομένως θα προσθέσουμε $0,015 \text{ mol HCl}$.