

ΣΑΒΒΑΤΟ 5 ΙΟΥΝΙΟΥ 2004
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ
ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ**ΘΕΜΑ 1^ο**

Για τις ερωτήσεις **1.1 - 1.4** να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

- 1.1.** Τι είδους τροχιακό περιγράφεται από τους κβαντικούς αριθμούς $n = 3$ και $\ell = 2$;
α. 3d **β.** 3f **γ.** 3p **δ.** 3s **Μονάδες 5**

- 1.2.** Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονιακές δομές αντιστοιχεί σε διεγερμένη κατάσταση του ατόμου του φθορίου (9F);
α. $1s^2 2s^2 2p^6$ **β.** $1s^2 2s^2 2p^5$
γ. $1s^2 2s^1 2p^6$ **δ.** $1s^1 2s^1 2p^7$ **Μονάδες 5**

- 1.3.** Ποια από τις παρακάτω ενώσεις αντιδρά με αλκοολικό διάλυμα NaOH;
α. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ **β.** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
γ. $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ **δ.** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ **Μονάδες 5**

- 1.4.** Σε αραιό υδατικό διάλυμα NH_3 όγκου V_1 με βαθμό ιοντισμού α_1 ($\alpha_1 < 0,1$) προσθέτουμε νερό σε σταθερή θερμοκρασία, μέχρι ο τελικός όγκος του διαλύματος να γίνει $4V_1$. Ο βαθμός ιοντισμού α_2 της NH_3 στο αραιωμένο διάλυμα είναι:
α. $\alpha_2 = 2\alpha_1$ **β.** $\alpha_2 = 4\alpha_1$ **γ.** $\alpha_2 = \alpha_1$ **δ.** $\alpha_2 = \frac{1}{2}\alpha_1$ **Μονάδες 5**

- 1.5.** 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. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός m_ℓ καθορίζει το μέγεθος του ηλεκτρονιακού νέφους.
β. Στο $\text{HC}\equiv\text{CH}$ τα δύο άτομα του άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με ένα σ και δύο π δεσμούς.
γ. Με την προσθήκη στερεού NH_4Cl σε υδατικό διάλυμα NH_3 , με σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή όγκου, η τιμή του pH του διαλύματος αυξάνεται.
δ. Από τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα (RCOOH) μόνο το μεθανικό οξύ (HCOOH) παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες.
ε. Στοιχείο που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση και έχει ηλεκτρονιακή δομή $1s^2 2s^2 2p^3$, ανήκει στην ομάδα 13 (IIIA) του Περιοδικού Πίνακα.

Μονάδες 5**ΘΕΜΑ 2^ο**

- 2.1.** Δίνονται τα χημικά στοιχεία $_{11}\text{Na}$ και $_{17}\text{Cl}$.
α. Ποιες είναι οι ηλεκτρονιακές δομές των παραπάνω στοιχείων στη θεμελιώδη κατάσταση; **Μονάδες 2**
β. Ποιο από τα δύο αυτά στοιχεία έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα; (μονάδες 1)
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. (μονάδες 3) **Μονάδες 4**

- 2.2. Διαθέτουμε τις οργανικές ενώσεις προπανικό οξύ ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), προπανάλη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) και 1-βουτίνιο ($\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$) καθώς και τα αντιδραστήρια: αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού I (CuCl/NH_3), όξινο ανθρακικό νάτριο (NaHCO_3), φελίγγειο υγρό ($\text{CuSO}_4/\text{NaOH}$).

Να γράψετε στο τετράδιό σας:

α. για καθεμιά από τις παραπάνω οργανικές ενώσεις το αντιδραστήριο με το οποίο αντιδρά.

Μονάδες 3

β. σωστά συμπληρωμένες (σώματα και συντελεστές) τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που θα πραγματοποιηθούν, όταν η καθεμιά οργανική ένωση αντιδράσει με το αντιδραστήριο που επιλέξατε.

Μονάδες 6

- 2.3. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα Δ_1 , Δ_2 και Δ_3 τα οποία περιέχουν HCl , CH_3COONa και NH_4Cl αντίστοιχα. Τα διαλύματα αυτά βρίσκονται σε θερμοκρασία 25°C και έχουν την ίδια συγκέντρωση c.

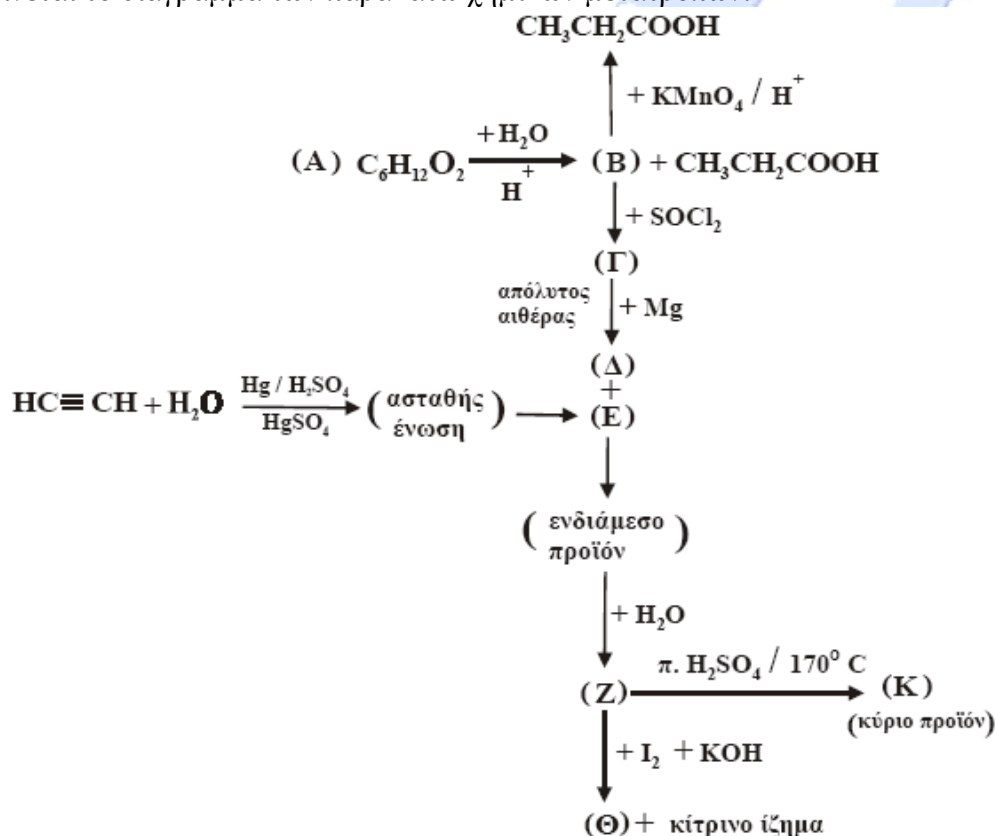
α. Να κατατάξετε τα παραπάνω διαλύματα κατά σειρά αυξανόμενης τιμής pH. **Μονάδες 3**

β. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Μονάδες 7

ΘΕΜΑ 3ο

Δίνεται το διάγραμμα των παρακάτω χημικών μετατροπών:



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

Μονάδες 16

- β. Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης πλήρους οξείδωσης της οργανικής ένωσης Β σε $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ με διάλυμα KMnO_4 οξινισμένου με H_2SO_4 ($\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$) (μονάδες 5).

Πόσα mL διαλύματος KMnO_4 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4 απαιτούνται για την παραγωγή 0,02 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ από την ένωση Β; (μονάδες 4)

Η παραπάνω αντίδραση θεωρείται μονόδρομη και ποσοτική

Μονάδες 9

ΘΕΜΑ 4^ο

Σε δύο διαφορετικά δοχεία περιέχονται τα υδατικά διαλύματα Δ₁: CH₃COOH 0,1 M και Δ₂: CH₃COONa 0,01 M.

Να υπολογίσετε:

- α. το pH καθενός από τα παραπάνω διαλύματα. **Μονάδες 6**
 β. το pH του διαλύματος Δ₃ που προκύπτει από την ανάμιξη ίσων όγκων από τα διαλύματα Δ₁ και Δ₂. **Μονάδες 8**
 γ. την αναλογία όγκων με την οποία πρέπει να αναμείξουμε το διάλυμα Δ₁ με διάλυμα NaOH 0,2 M, έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα Δ₄ το οποίο να έχει pH ίσο με 4. **Μονάδες 11**
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 °C και $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$.

Να γίνουν όλες οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος.

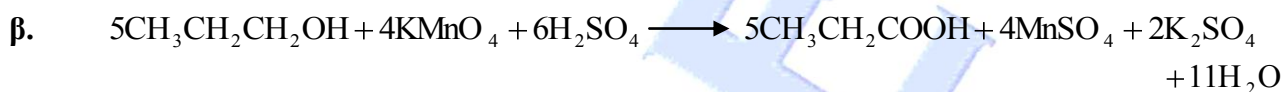
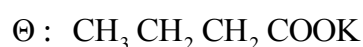
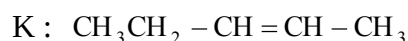
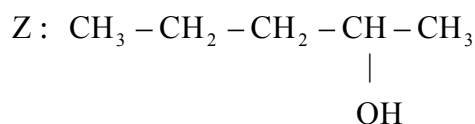
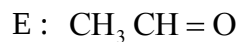
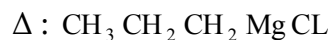
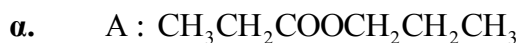
Απαντήσεις Θεμάτων**Θέμα 1^ο**

- 1.1 → α 1.2 → γ 1.3 → δ 1.4 → α
 1.5 α → Λ β → Σ γ → Λ δ → Σ ε → Λ

Θέμα 2^ο

- 2.1 α. $_{11}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
 $_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
- β. Μικρότερη ατομική ακτίνα έχει το άτομο $_{17}\text{Cl}$
 Αιτιολόγηση : Τα δύο άτομα $_{17}\text{Na}$ και $_{17}\text{Cl}$, βρίσκονται στην 3^η περίοδο του περιοδικού πίνακα οπότε το $_{17}\text{Cl}$ που έχει τον μεγαλύτερο ατομικό αριθμό (βρίσκεται πιο «δεξιά») από το $_{11}\text{Na}$ θα έχει και τη μικρότερη ατομική ακτίνα.
- 2.2. α. CH₃CH₂COOH : αντιδρά με NaHCO₃
 CH₃CH₂CH=O : αντιδρά με φελίγγειο υγρό
 CH≡C-CH₂-CH₃ : αντιδρά με το διάλυμα CuCl / NH₃
- β. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O} + 2\text{CuSO}_4 + 5\text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O} \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CuCl} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCu} \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 2.3 α. Δ₁ < Δ₃ < Δ₂
 β. HCL : ισχυρό οξύ
 NH₄CL: ασθενείς όξινες ιδιότητες λόγω του NH₄⁺ ($\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$)
 CH₃COONa : Βασικές ιδιότητες λόγω του CH₃COO⁻
 ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$)
 Μεταξύ διαλυμάτων οξέων που έχουν την ίδια συγκέντρωση, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση H₃O⁺ έχουμε στο πιο ισχυρό οξύ άρα και τη μικρότερη τιμή pH

Θέμα 3°



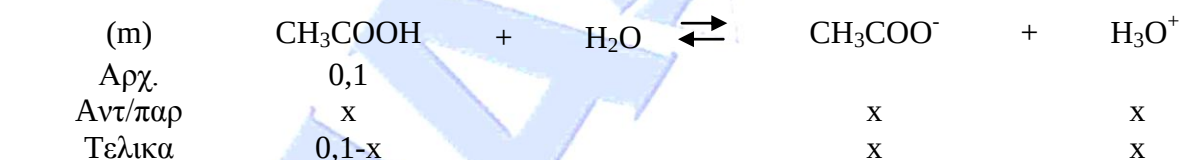
4 mol KMnO_4 παράγουν 5 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

x = 0,016 mol 0,02 mol

Διάλυμα KMnO_4 : $c = \frac{n}{v} \Rightarrow v = \frac{n}{c} = \frac{0,016\text{mol}}{0,1\text{mol/L}} = 0,16\text{L}$ ή 160mL

Θέμα 4°:

α. Διάλυμα Δ₁

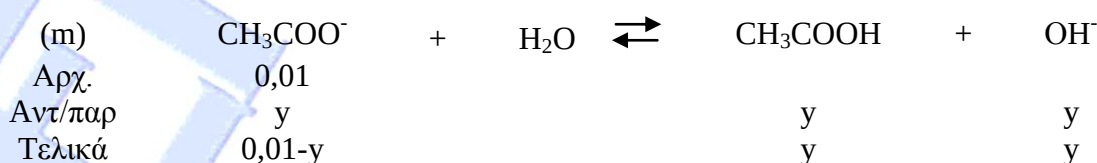
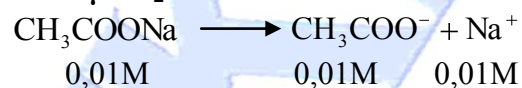


$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x^2 = 10^{-6} \Rightarrow x = 10^{-3}$

Άρα : $(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3}\text{M}$

$\text{Ph} = -\log 10 \Rightarrow \text{pH} = 3$

Διάλυμα Δ₂



$$K_{b_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{K_w}{K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_b = 10^{-9}$$

$$K_{b_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{OH}^-)}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{y^2}{0,01 - y} = \frac{y^2}{0,01} \Rightarrow$$

$$y^2 = 10^{-11} \Rightarrow y = 10^{-5,5}$$

$$\text{Άρα } (\text{OH}^-) = 10^{-5,5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = -\log 10^{-5,5} = 5,5$$

$$\text{ph} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 5,5 \Rightarrow \text{pH} = 8,5$$

β. Διάλυμα Δ₁

$$\begin{array}{l} \text{όγκος} = V(\text{L}) \\ \text{CH}_3\text{COOH } 0,1\text{M} \end{array} \left| \begin{array}{l} n = 0,1V \text{ mol CH}_3\text{COOH} \end{array} \right.$$

Διάλυμα Δ₂

$$\begin{array}{l} \text{όγκος} = V(\text{L}) \\ \text{CH}_3\text{COONa } 0,01\text{M} \end{array} \left| \begin{array}{l} n = 0,01V \text{ mol CH}_3\text{COONa} \end{array} \right.$$

Διάλυμα Δ₃

$$\text{όγκος} = 2V (\text{L})$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : 0,1V \text{ mol} \longrightarrow C = \frac{0,1V}{2V} = 0,05\text{M}$$

$$\text{CH}_3\text{COONa} : 0,01V \text{ mol} \longrightarrow C = \frac{0,01V}{2V} = 0,005\text{M}$$

Το σύστημα CH₃COOH – CH₃COONa αποτελεί ρυθμιστικό δ/μα

$$C_{\alpha} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,05\text{M}$$

$$C_{\beta} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 0,005\text{M}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{13}}{C_{07}} \Rightarrow \text{pH} = 5 + \log \frac{0,005}{0,05} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = 5 + \log 10^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 4$$

γ.

Διάλυμα Δ₁

$$\text{όγκος: } \kappa \text{ L}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} = 0,1\text{M}$$

$$n = 0,1\kappa \text{ mol CH}_3\text{COOH}$$

Διάλυμα NaOH

$$\text{όγκος: } \lambda \text{ L}$$

$$\text{NaOH} = 0,2\text{M}$$

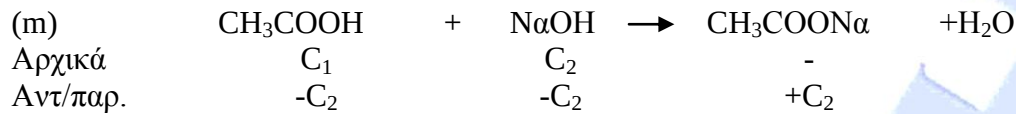
$$n = 0,2\lambda \text{ mol NaOH}$$

Διάλυμα Δ₄

$$\text{όγκος: } (\kappa + \lambda) \text{ L}$$

$$\text{CH}_3\text{COOH: } C_1 = \frac{0,1\kappa \text{ mol}}{\kappa + \lambda \text{ L}} \quad (1)$$

$$\text{NaOH: } C_2 = \frac{0,2\lambda \text{ mol}}{\kappa + \lambda \text{ L}} \quad (2)$$



Μετά την αντίδραση

$$\text{CH}_3\text{COOH}: (C_1 - C_2)M$$

$$\text{CH}_3\text{COONa}: C_2 M$$

Το σύστημα $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ αποτελεί ρυθμιστικό διάλυμα

$$C_{\alpha\zeta} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = (C_1 - C_2)M$$

$$C_{\beta} = C_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = C_2 M$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\alpha} + \log \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha\zeta}} \Rightarrow 4 = 5 + \log \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha\zeta}} \Rightarrow \log \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha\zeta}} = -1 \Rightarrow \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha\zeta}} = \frac{1}{10} \Rightarrow C_{\alpha\zeta} = 10C_{\beta}$$

$$\text{Άρα: } C_1 - C_2 = 10 C_2 \Rightarrow C_1 = 11 C_2 \xRightarrow{(1)} \frac{0,1 \kappa}{\kappa + \lambda} = \frac{11}{\kappa + \lambda} \xRightarrow{(2)} \frac{0,2\lambda}{\kappa + \lambda} \Rightarrow \text{Άρα: } \frac{\kappa}{\lambda} = \frac{22}{1}$$

Σχόλιο: Στην αντίδραση CH_3COOH και NaOH η ποσότητα του NaOH εξουδετερώθηκε πλήρως καθώς το διάλυμα Δ_4 έχει $\text{pH} = 4$