

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.

A1. Ο τομέας p του περιοδικού πίνακα περιλαμβάνει:

- α. 2 ομάδες
- β. 4 ομάδες
- γ. 6 ομάδες
- δ. 10 ομάδες

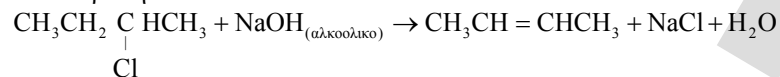
Μονάδες 5

A2. Από τα επόμενα οξέα ισχυρό σε υδατικό διάλυμα είναι το:

- α. HNO₂
- β. HClO₄
- γ. HF
- δ. H₂S

Μονάδες 5

A3. Η αντίδραση



αποτελεί παράδειγμα:

- α. εφαρμογής του κανόνα του Markovnikov
- β. εφαρμογής του κανόνα του Saytzev
- γ. αντίδρασης προσθήκης
- δ. αντίδρασης υποκατάστασης

Μονάδες 5

A4. Η ένωση CH₃-C≡C-CH=CH-CH₃ έχει:

- α. 9σ και 4π δεσμούς
- β. 5σ και 2π δεσμούς
- γ. 13σ και 3π δεσμούς
- δ. 11σ και 5π δεσμούς

Μονάδες 5

A5. Να διατυπώσετε:

- α. την Απαγορευτική Αρχή του Pauli.
- β. τον ορισμό των δεικτών (οξέων-βάσεων).

(μονάδες 3)

(μονάδες 2)

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Β

B1. Δίνονται τα στοιχεία: ₇N, ₈O, ₁₁Na.

- α. Ποιο από τα στοιχεία αυτά έχει περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση;
- β. Να γράψετε τον ηλεκτρονιακό τύπο Lewis της ένωσης NaNO₂.

(μονάδες 3)

(μονάδες 2)

Μονάδες 5

B2. 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. Ένα ηλεκτρόνιο σθένους του ατόμου ₃₄Se στη θεμελιώδη κατάσταση μπορεί να βρίσκεται σε ατομικό τροχιακό με τους εξής κβαντικούς αριθμούς:
n=4, ℓ=1, mℓ=0.
- β. Οι πρώτες ενέργειες ιοντισμού τεσσάρων διαδοχικών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (σε kJ/mol), είναι 1314, 1681, 2081, 496 αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτά μπορεί να είναι τα τρία τελευταία στοιχεία μιας περιόδου και το πρώτο στοιχείο της επόμενης περιόδου.
- γ. Σε υδατικό διάλυμα H₂SO₄ 0,1 M, η [H₃O⁺]=0,2 M στους 25° C.
- δ. Σε διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικής βάσης B, προσθέτουμε στερεό NaOH, χωρίς μεταβολή όγκου. Ο βαθμός ιοντισμού της βάσης B θα αυξηθεί.

(μονάδες 4)

Να αιτιολογήσετε όλες τις απαντήσεις σας.

(μονάδες 8)

Μονάδες 12

B3. Σε τέσσερα δοχεία περιέχεται κάθε μια από τις ενώσεις: βουτανάλη, βουτανόνη, βουτανικό οξύ, 2-βουτανόλη. Αν στηριχτούμε στις διαφορετικές χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να βρούμε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο; Να γράψετε τα αντιδραστήρια και τις παρατηρήσεις στις οποίες στηριχθήκατε για να κάνετε τη διάκριση (δεν απαιτείται η γραφή χημικών εξισώσεων).

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Ένωση Α ($C_5H_{10}O_2$) κατά τη θέρμανσή της με NaOH δίνει δύο οργανικές ενώσεις Β και Γ. Η ένωση Γ, με διάλυμα $KMnO_4$ οξεισιμένο με H_2SO_4 , δίνει την οργανική ένωση Δ. Η ένωση Δ με Cl_2 και NaOH δίνει τις οργανικές ενώσεις Β και Ε.

Να γραφούν:

- α. οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων.
β. οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε.

(μονάδες 9)

(μονάδες 5)

Μονάδες 14

Γ2. Ορισμένη ποσότητα αιθανόλης οξειδώνεται με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M οξεισιμένου με H_2SO_4 . Από το σύνολο της ποσότητας της αλκοόλης, ένα μέρος μετατρέπεται σε οργανική ένωση Α και όλη η υπόλοιπη ποσότητα μετατρέπεται σε οργανική ένωση Β. Η ένωση Α, κατά την αντίδραση της με αντιδραστήριο Fehling, δίνει 28,6 g ιζήματος. Η ένωση Β απαιτεί για πλήρη εξουδετέρωση 200 mL διαλύματος NaOH 1M. Να βρεθεί ο όγκος, σε L, του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που απαιτήθηκε για την οξείδωση ($Ar(Cu)=63,5$, $Ar(O)=16$).

Μονάδες 11

ΘΕΜΑ Δ

Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα:

Διάλυμα Y_1 : ασθενές μονοπρωτικό οξύ HA 0,1M

Διάλυμα Y_2 : NaOH 0,1M

Δ1. Αναμειγνύουμε 20 mL διαλύματος Y_1 με 10 mL διαλύματος Y_2 , οπότε προκύπτει διάλυμα Y_3 με pH=4. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_a του HA.

Μονάδες 5

Δ2. Σε 18 mL διαλύματος Y_1 προσθέτουμε 22 mL διαλύματος Y_2 και προκύπτει διάλυμα Y_4 . Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Y_4 .

Μονάδες 8

Δ3. Υδατικό διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HB όγκου 60 mL (διάλυμα Y_5) ογκομετρείται με το διάλυμα Y_2 . Βρίσκουμε πειραματικά ότι, όταν προσθέσουμε 20 mL διαλύματος Y_2 στο διάλυμα Y_5 , προκύπτει διάλυμα με pH=4, ενώ, όταν προσθέσουμε 50 mL διαλύματος Y_2 στο διάλυμα Y_5 , προκύπτει διάλυμα με pH=5. Να βρεθούν:

- α) η σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος HB
β) το pH στο ισοδύναμο σημείο της πιο πάνω ογκομέτρησης

(μονάδες 6)

(μονάδες 6)

Μονάδες 12

Δίνεται ότι:

- Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25^\circ C$
- $K_w = 10^{-14}$
- Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. $\rightarrow \gamma$ A2. $\rightarrow \beta$ A3. $\rightarrow \beta$ A4. $\rightarrow \gamma$

A5. α. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s)

β. Δείκτες οξέων-βάσεων (ή πρωτολυτικοί δείκτες) είναι ουσίες των οποίων το χρώμα μεταβάλλεται ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

B1. α.

${}_7N: 1s^2 2s^2 2p^3$ 3 μονήρη e^-

${}_8O: 1s^2 2s^2 2p^4$ 2 μονήρη e^-

${}_{11}Na: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 1 μονήρες e^-

Περισσότερα μονήρη e^- διαθέτει το N

β. $\left[: \ddot{N} a : \right]^+ \cdot \left[: \ddot{O} - \ddot{N} = \ddot{O} : \right]^-$

B2. α. ${}_{34}Se: [Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$

Το άτομο Se διαθέτει $4e^-$ σθένους, επομένως με βάση τον κανόνα Hund έχουμε: $\begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ 4s \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \\ 4p \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \end{array} \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ \end{array}$

Άρα, υπάρχει ένα (τουλάχιστον) e στο τροχιακό $4p_x$ δηλαδή με κβαντικούς αριθμούς $n = 4$, $l = 1$, $m_l = 0$. Άρα, η πρόταση είναι σωστή.

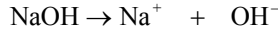
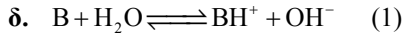
β. Όπως παρατηρούμε η E_{11} του τρίτου και του τέταρτου στοιχείου διαφέρουν σε σημαντικό βαθμό, άρα το τρίτο στοιχείο είναι ευγενές αέριο και το τέταρτο είναι αλκάλιο. Συνεπώς, το 1^ο στοιχείο ανήκει στην VIA ομάδα και το δεύτερο στοιχείο είναι αλογόνο. Συνεπώς η πρόταση είναι σωστή.

γ.

M	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$		
Τελ.	–	0,1	0,1

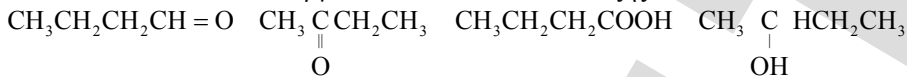
M	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$		
Ισορρ.	$0,1 - x$	x	x

$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 + x$ (η τιμή της K_{a2} είναι υψηλή). Άρα, αφού $x < 0,1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] < 0,2\text{M}$. Συνεπώς, η πρόταση είναι λανθασμένη.



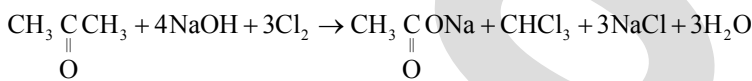
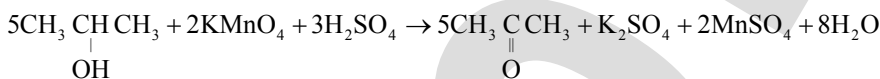
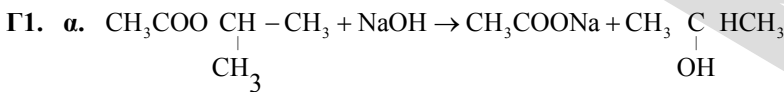
Η προσθήκη NaOH δημιουργεί Ε.Κ.Ι. (OH^-), άρα η (1) λόγω αύξησης της $[\text{OH}^-]$ μετατοπίζεται προς τα αριστερά, με αποτέλεσμα τη μείωση του βαθμού ιοντισμού της Β. Άρα, η πρόταση είναι λανθασμένη.

Β3. Οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων είναι οι εξής:

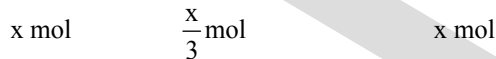


- Με το αντιδραστήριο Tollens αντιδρά μόνο η βουτανάλη σχηματίζοντας κάτοπτρο Ag.
- Με NaHCO_3 αντιδρά μόνο το βουτανικό οξύ εκλύοντας αέριο CO_2
- Από τις 2-βουτανόλη και βουτανόνη μόνο η 2-βουτανόλη αποχρωματίζει όξινο διάλυμα KMnO_4

ΘΕΜΑ Γ

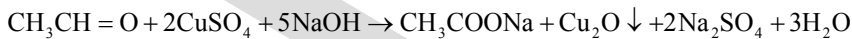


Γ2. Έστω x mol αιθανόλης μετατρέπονται σε $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ και y mol σε CH_3COOH .



1^ο μέρος

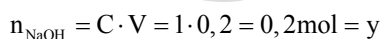
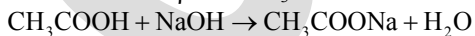
Με το αντιδραστήριο Fehling αντιδρά η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$



$n_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{m}{M_r} = \frac{28,6}{143} = 0,2 \text{ mol} = x$

2^ο μέρος

Με NaOH αντιδρά το CH_3COOH



Άρα: $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{x}{3} + \frac{2y}{3} = \frac{0,2}{3} + \frac{0,4}{3} = 0,2 \text{ mol}$

$$\text{Άρα: } C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{0,2}{0,1} = 2L$$

ΘΕΜΑ Δ

$$\Delta 1. n_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}} = 0,1 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	HA + NaOH → NaA + H ₂ O			
αρχ	2·10 ⁻³	10 ⁻³	-	-
τελ.	10 ⁻³	-	10 ⁻³	-

$$[\text{HA}] = \frac{n}{V_{\text{ολ}}} = \frac{10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}} = \frac{1}{30} \text{ M} = C_{\alpha}$$

$$[\text{NaA}] = \frac{1}{30} \text{ M} = C_{\beta}$$

Το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό καθώς περιέχει το ασθενές οξύ HA και τη συζυγή του βάση A⁻ με ίδιες συγκεντρώσεις που είναι σχετικά υψηλές. Άρα απ' την εξίσωση Hendersson - Hasselbalch και με δεδομένο ότι pH = 4 ⇒ [H₃O⁺] = 10⁻⁴ M:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{C_{\alpha}}{C_{\beta}} \Rightarrow 10^{-4} = K_a \frac{1/30}{1/30} \Rightarrow K_a = 10^{-4}$$

$$\Delta 2. n'_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} \cdot V'_{\text{HA}} = 0,1 \cdot 0,018 = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n'_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V'_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,022 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	HA + NaOH → NaA + H ₂ O			
αρχ	1,8·10 ⁻³	2,2·10 ⁻³	-	-
τελ.	-	4·10 ⁻⁴	1,8·10 ⁻³	-

$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_{\text{τελ}}} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-2}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NaA}] = \frac{n_{\text{NaA}}}{V_{\text{τελ}}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} = 0,045 \text{ M} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

M	NaA $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ Na ⁺ + A ⁻		
τελ	-	4,5·10 ⁻²	4,5·10 ⁻²

M	A ⁻ + H ₂ O ⇌ HA + OH ⁻			M	NaOH → Na ⁺ + OH ⁻		
Ισορ.	4,5·10 ⁻² - x	x	x	τελ	-	10 ⁻²	10 ⁻²

Δημιουργείται επίδραση κοινού ιόντος για το OH⁻: [OH⁻] = 10⁻² + x ≈ 10⁻²

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 12}$$

$$\text{Σημείωση: } K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-10} \Rightarrow \frac{x \cdot 10^{-2}}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 10^{-10} \Rightarrow x = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ M} \text{ άρα } x \ll 10^{-2} \text{ M, συνεπώς } 10^{-2} + x \approx 10^{-2} \text{ M}$$

$\Delta 3. \alpha.$ Για το σημείο της ογκομέτρησης που έχουν προστεθεί 20 ml απ' το V₂ έχουμε:

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,02 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	HB + NaOH → NaB + H ₂ O			
αρχ	0,06C	2·10 ⁻³	-	-

Επειδή το NaB είναι βασικό άλας και pH = 4 συμπεραίνουμε ότι σε περίσσεια βρίσκεται το HB.

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχ	0,06C		2·10 ⁻³		-		-
τελ.	0,06C - 2·10 ⁻³		-		2·10 ⁻³		-

$$[\text{HB}] = \frac{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-2}} = C_0$$

$$[\text{NaB}] = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 10^{-2}} = C_\beta$$

Θεωρούμε το διάλυμα ρυθμιστικό:

$$\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow K_a \frac{C_0}{C_\beta} = 10^{-4} \Rightarrow K_a = 10^{-4} \frac{C_\beta}{C_0} \Rightarrow K_a = 10^{-4} \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

Για το σημείο της ογκομέτρησης που έχουν προστεθεί 50 ml απ' το Y₂ έχουμε:

$$n_{\text{HB}} = C_{\text{HB}} \cdot V_{\text{HB}} = 0,06C \text{ mol} \quad n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V'_{\text{NaOH}} = 0,1 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Για να προκύψει διάλυμα με pH = 5 πρέπει σε περίσσεια να βρίσκεται το HA (NaB = βασικό άλας)

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχ	0,06C		5·10 ⁻³		-		-
τελ.	0,06C - 5·10 ⁻³		-		5·10 ⁻³		-

$$[\text{HA}] = \frac{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \text{ M} = C'_0$$

$$[\text{NaA}] = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \text{ M} = C'_\beta$$

θεωρούμε το διάλυμα ρυθμιστικό

$$\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \Rightarrow K_a \frac{C'_0}{C'_\beta} = 10^{-5} \Rightarrow K_a = 10^{-5} \frac{C'_\beta}{C'_0} \Rightarrow K_a = 10^{-5} \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}} \quad (2).$$

$$\text{Από (1), (2)} \Rightarrow \boxed{C = 0,1\text{M}}$$

$$\text{Από 1: } K_a = 10^{-4} \frac{2 \cdot 10^{-3}}{6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \boxed{K_a = 5 \cdot 10^{-5}}$$

β. Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε πλήρη εξουδετέρωση:

$$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow C_{\text{HB}} \cdot V_{\text{HB}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow \boxed{V_{\text{NaOH}} = 60\text{mL}}$$

$$\text{Άρα: } n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχ	6·10 ⁻³		6·10 ⁻³		-		-
τελ.	-		-		6·10 ⁻³		-

$$[\text{NaB}] = \frac{n}{V_{\text{ολ}}} = \frac{6 \cdot 10^{-3}}{12 \cdot 10^{-2}} = 0,05\text{M}$$

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1}{5} \cdot 10^{-9}$$

M	NaB	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	Na ⁺	+	B ⁻
Τελ.	-		0,05		0,05

M	B ⁻ + H ₂ O	\rightleftharpoons	HB + OH ⁻
Ισορ.	0,05 - y		y y

$$K_b = \frac{y^2}{0,05} \Rightarrow y = \sqrt{5 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{1}{5} \cdot 10^{-9}} = 10^{-5,5} \text{ M} = [\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = 5,5 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 8,5}$$

Επιμέλεια

Τσικαλός Γιάννης • Κυριακάκης Μιχάλης