

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

Ημερομηνία: Μ. Τετάρτη 16 Απριλίου 2014

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A.1 Ποια από τις παρακάτω τετράδες κβαντικών αριθμών αντιστοιχεί σε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου με την μεγαλύτερη ενέργεια:

- α. (3,1,1,1/2)
- β. (4,0,0,-1/2)
- γ. (3,2,-2,1/2)
- δ. (2,1,0,-1/2)

Μονάδες 5

A.2 Από τα παρακάτω αλκυλαλογονίδια, δίνει πιο εύκολα αντιδράσεις υποκατάστασης το:

- α. CH₃CH₂F
- β. CH₃CH₂I
- γ. CH₃CH₂Br
- δ. CH₃CH₂Cl

Μονάδες 5

A.3 Θέλετε να παρασκευάσετε στο εργαστήριο ένα ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9. Ποιο από τα παρακάτω οξέα, μαζί με τα κατάλληλα αντιδραστήρια, μπορείτε να χρησιμοποιήσετε, ώστε το ρυθμιστικό διάλυμα να έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα:

- α. ΗΑ με $K_a=10^{-4}$
- β. ΗΒ με $K_a=10^{-5}$
- γ. ΗΓ με $K_a=10^{-8}$
- δ. Οποιοδήποτε από τα παραπάνω.

Μονάδες 5

A.4 Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες χωρίς αιτιολόγηση:

- α. Η ενέργεια 2^{ου} ιοντισμού του ${}_{19}\text{K}$, είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια 2^{ου} ιοντισμού του ${}_{20}\text{Ca}$.
- β. Στην ηλεκτρονιακή δομή K(2), L(8), M(19), N(2) παραβιάζεται ο κανόνας του Hund.
- γ. Για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου στην ογκομέτρηση του CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH , η βασική μορφή του δείκτη μπορεί να έχει $P_{\text{Kb}}=5$. Δίνεται $K_w=10^{-14}$ και $\theta=25^\circ\text{C}$.
- δ. Τα υβριδικά τροχιακά δε συμμετέχουν σε π δεσμούς.
- ε. Η ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος, ελαττώνεται με την αραιώση του διαλύματος σε σταθερή θερμοκρασία.

Μονάδες 5

A.5 Δίνονται τα στοιχεία ${}_{26}\text{Fe}$ και ${}_{28}\text{Ni}$.

- α. Να αναφέρετε τρεις (3) κοινές ιδιότητες των παραπάνω στοιχείων.
- β. Να εξηγήσετε που οφείλονται αυτές οι κοινές ιδιότητες.

Μονάδες 3

Μονάδες 2

ΘΕΜΑ Β

B.1 α. Δύο ηλεκτρόνια α και β έχουν ίδιους και τους τέσσερις κβαντικούς αριθμούς και ανήκουν στα στοιχεία Α και Β αντίστοιχα. Τα στοιχεία Α και Β ανήκουν στην 3^η περίοδο του περιοδικού πίνακα και σχηματίζουν βασικά οξείδια.

Για τους ατομικούς αριθμούς τους ισχύει η σχέση: $Z_B = Z_A + 1$.

Αν το ηλεκτρόνιο α είναι αυτό με τη μεγαλύτερη ενέργεια στο στοιχείο Α και όλες οι ηλεκτρονιακές δομές αναφέρονται στη θεμελιώδη κατάσταση, να βρεθούν οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Α και Β, καθώς και οι πιθανές κοινές τετράδες των κβαντικών αριθμών των δύο ηλεκτρονίων.

Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

Μονάδες 4

β. Δίνονται τα στοιχεία: ${}_{8}\text{O}$, ${}_{6}\text{C}$, ${}_{17}\text{Cl}$ και ${}_{20}\text{Ca}$.

- i. Να γράψετε τα σύμβολα Lewis των παραπάνω στοιχείων.
- ii. Να γράψετε τους ηλεκτρονιακούς τύπους κατά Lewis των παρακάτω ενώσεων:

α. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ και β. COCl_2

Μονάδες 6

B.2 α. Υδατικό διάλυμα Δ_1 θερμοκρασίας θ_1 °C περιέχει το ασθενές οξύ HA συγκέντρωσης 0,1M και έχει pH=3.

Υδατικό διάλυμα Δ_2 θερμοκρασίας θ_1 °C περιέχει NaA (άλας του ασθενούς οξέος HA) συγκέντρωσης 0,01M και pH=8.

Υδατικό διάλυμα Δ_3 θερμοκρασίας $\theta_2=25$ °C περιέχει το ασθενές οξύ HB συγκέντρωσης 0,01M και pH=3,5.

i. Να εξηγήσετε αν η θερμοκρασία θ_1 είναι μικρότερη, μεγαλύτερη ή ίση από τη θερμοκρασία θ_2 .

Μονάδες 4

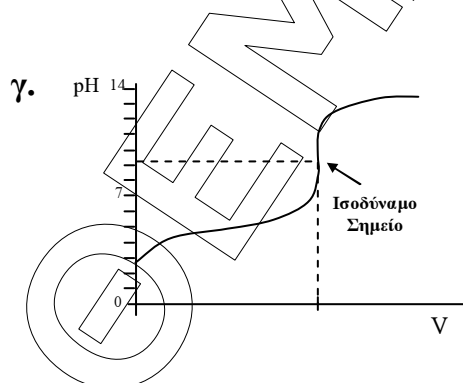
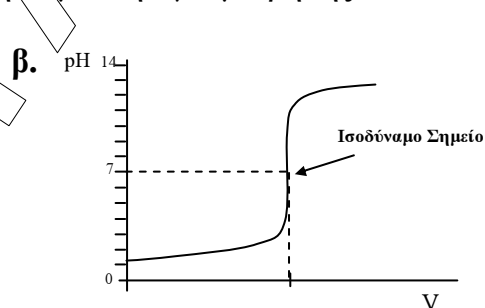
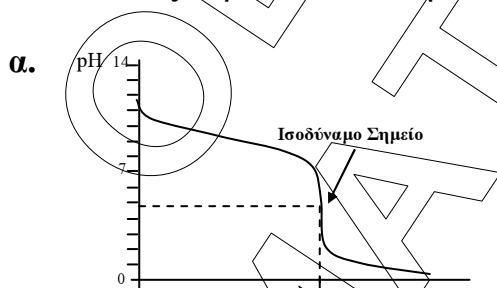
ii. Να εξηγήσετε ποιο από τα οξέα HA και HB είναι ισχυρότερο, σε υδατικό τους διάλυμα στους 25 °C

Μονάδες 2

Δίνεται $K_w=10^{-14}$ στους 25 °C. Να χρησιμοποιήσετε τις προσεγγίσεις που επιτρέπονται από το σχολικό βιβλίο.

β. Ογκομετρούμε στους 25 °C υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΓ, με πρότυπο διάλυμα NaOH και σχεδιάζουμε την καμπύλη ογκομέτρησης.

i. Ποια από τις παρακάτω είναι η σωστή καμπύλη ογκομέτρησης;

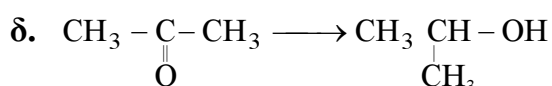
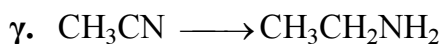
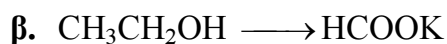
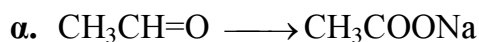


Μονάδες 1

ii. Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Μονάδες 3

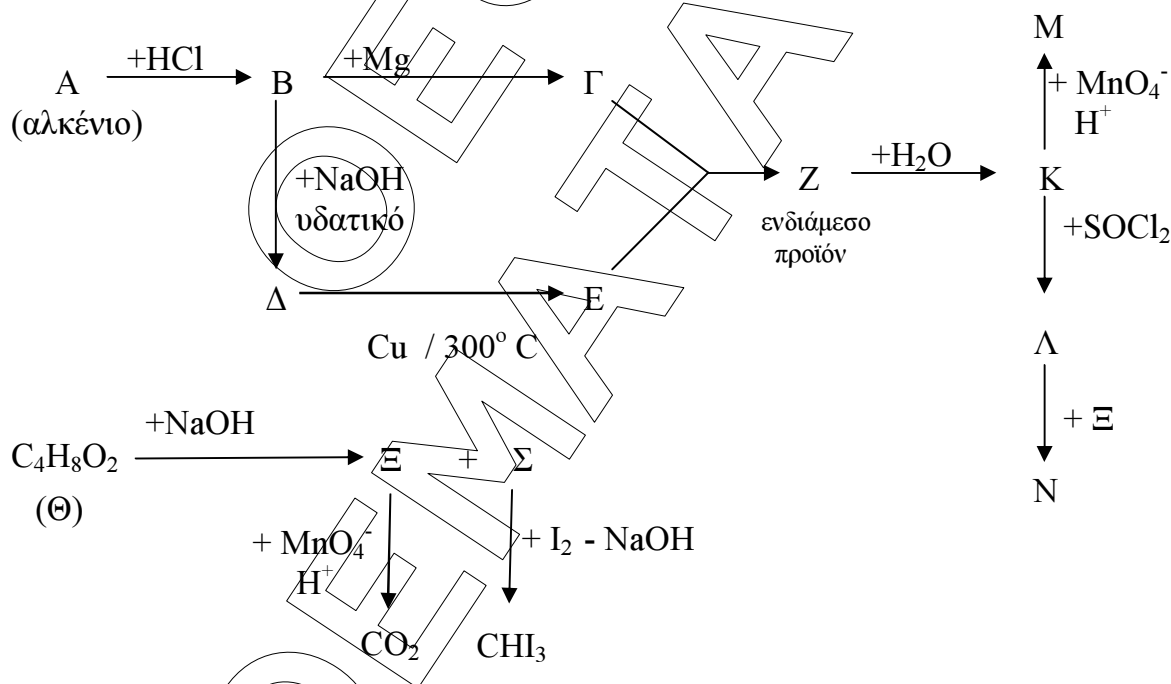
B.3 Να γράψετε μία χημική εξίσωση για την κάθε μία από τις πιο κάτω μετατροπές:



Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Γ

Γ.1 Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α ως Σ:



Μονάδες 13

Γ.2 Να εξηγήσετε τη διαδικασία με την οποία θα διακρίνετε τις ενώσεις E, K και M του παραπάνω διαγράμματος, γράφοντας και τις αντίστοιχες χημικές εξισώσεις, αν έχετε στη διάθεσή σας τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- α. Υδατικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ οξυνισμένο με H_2SO_4 .
β. Αντιδραστήριο Tollen's.

Μονάδες 6

Γ.3 Ισομοριακό μίγμα μάζας 13,2g που αποτελείται από ακετυλένιο (C_2H_2) και προπίνιο (C_3H_4) αντιδρά με περίσσεια υδατικού διαλύματος που περιέχει H_2SO_4 , H_g και H_gSO_4 και τελικά παράγεται υγρό μίγμα κορεσμένων μονοκαρβονυλικών ενώσεων. Σε κατάλληλες συνθήκες, το παραπάνω μίγμα των καρβονυλικών ενώσεων προστίθεται σε απόλυτο αιθέρα που περιέχει και 90g CH_3CH_2MgI . Στη συνέχεια προσθέτουμε περίσσεια νερού.

Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων που προκύπτουν τελικά, μετά την προσθήκη του νερού και οι ποσότητες αυτών των ενώσεων σε mol.

Δίνονται οι Ar: H = 1, C = 12, Mg = 24, I = 127.

Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις θεωρούνται μονόδρομες και ότι παράγουν αποκλειστικά τα κύρια προϊόντα, ενώ τα μίγματα είναι ομογενή.

Μονάδες 6

ΘΕΜΑ Δ

Τρία διαφορετικά δοχεία, περιέχουν τα εξής διαλύματα:

Διάλυμα Y1 περιέχει $HCOOH$ με $C_1=1M$.

Διάλυμα Y2 περιέχει $HCOONa$ με $C_2=0,5M$.

Διάλυμα Y3 περιέχει $NaHSO_4$ με $C_3=2M$.

Δ1. Αναμιγνύουμε τα διαλύματα Y1 και Y2 με αναλογία όγκων 4:1 αντίστοιχα και προκύπτει διάλυμα Y4.

- α. Να βρεθεί η % μεταβολή του βαθμού ιοντισμού του $HCOOH$ στο Y4, σε σχέση με το Y1.

Μονάδες 5

- β. Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται το pH του διαλύματος Y4, με τη συνεχή αραίωσή του, υπό σταθερή θερμοκρασία.

Μονάδες 4

Δ2. Σε 3L του Y3 προσθέτουμε 2L διαλύματος NaOH συγκέντρωσης C_4 mol/L και προκύπτει διάλυμα Y5 όγκου 5L που έχει $pH=2$. Να βρεθεί η συγκέντρωση C_4 του NaOH.

Μονάδες 6

Δ3. Στο διάλυμα Y1 το pH ρυθμίζεται στην τιμή 1 ($pH=1$), χωρίς πρακτική μεταβολή του όγκου του διαλύματος και προκύπτει το διάλυμα Y6.

α. Να βρεθεί ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα Y6.

Μονάδες 6

β. Στο διάλυμα Y6 διαλύεται πλήρως ορισμένη ποσότητα στερεάς ισχυρής μονόξινης βάσης MOH, (χωρίς πρακτική μεταβολή στον όγκο και τη θερμοκρασία του διαλύματος) μέχρι η $[OH^-]$ να αποκτήσει την τιμή $4 \cdot 10^{-10} M$, οπότε προκύπτει διάλυμα Y7.

Να βρεθεί η $[HCOO^-]$ στο διάλυμα Y7.

Μονάδες 4

- Δίνεται για το HCOOH $K_a=10^{-4}$ στους $25^\circ C$.
- Για το δεύτερο στάδιο ιοντισμού του H_2SO_4 δίνεται $K_a=5 \cdot 10^{-3}$ στους $25^\circ C$.
- Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις του σχολικού βιβλίου.
- Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι $25^\circ C$, όπου $K_w=10^{-14}$.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ!!

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

Ημερομηνία: Μ. Τετάρτη 16 Απριλίου 2014

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A.1 β

A.2 β

A.3 γ

A.4 α-Σ, β-Λ, γ-Σ, δ-Σ, ε-Σ

A.5 α. Οι ηλεκτρονιακές δομές των δύο στοιχείων στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι: ${}_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ και ${}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

Άρα είναι στοιχεία του τομέα d δηλαδή στοιχεία μετάπτωσης, αφού το τελευταίο τους ηλεκτρόνιο τοποθετείται σε υποστιβάδα d.

Τα στοιχεία μετάπτωσης αν και ανήκουν σε διαφορετικές ομάδες, έχουν πολλές κοινές ιδιότητες που συνοψίζονται παρακάτω:

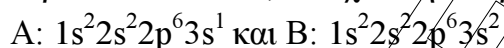
- 1) Έχουν μεταλλικό χαρακτήρα.
- 2) Έχουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης.
- 3) Είναι παραμαγνητικά.
- 4) Σχηματίζουν σύμπλοκα ιόντα.
- 5) Σχηματίζουν εγχρωμες ενώσεις.
- 6) Έχουν την ικανότητα να καταλύουν αντιδράσεις.

β. Οι κοινές ιδιότητες των στοιχείων μετάπτωσης οφείλονται στο γεγονός ότι κατά τη ηλεκτρονιακή δόμηση των στοιχείων αυτών, το τελευταίο ηλεκτρόνιο εισέρχεται σε εσωτερική υποστιβάδα, δηλαδή στην 3d, ενώ η τέταρτη στιβάδα (στοιβάδα N) παραμένει με δύο ηλεκτρόνια.

ΘΕΜΑ Β

B.1 α. Βασικά οξείδια σχηματίζουν τα μέταλλα και ειδικά στην τρίτη περίοδο του περιοδικού πίνακα, τα στοιχεία των δύο πρώτων ομάδων. Το τρίτο στοιχείο της τρίτης περιόδου που ανήκει στη 13^η ομάδα, σχηματίζει επαμφοτερίζον οξείδιο. Επομένως τα στοιχεία Α και Β ανήκουν στις δύο πρώτες ομάδες του περιοδικού πίνακα.

Αφού δίνεται η σχέση: $Z_B = Z_A + 1$, το Α θα ανήκει στην 1^η ομάδα (ΙΑ) και το Β στη 2^η ομάδα (ΙΙΑ) και με δεδομένο ότι ανήκουν στην 3^η περίοδο του περιοδικού πίνακα, θα έχουν ηλεκτρονιακή δομή:



Από τις παραπάνω δομές φαίνεται ότι $Z_A = 11$ και $Z_B = 12$

Το ηλεκτρόνιο του Α με τη μεγαλύτερη ενέργεια είναι το ηλεκτρόνιο της υποστοιβάδας 3s που έχει άθροισμα $n+l=3$. Αυτό συμβαίνει γιατί έχει μεγαλύτερο κύριο κβαντικό αριθμό n, σε σχέση με τα ηλεκτρόνια της υποστοιβάδας 2p που έχουν το ίδιο άθροισμα $n+l=3$, αλλά κύριο κβαντικό αριθμό $n=2$.

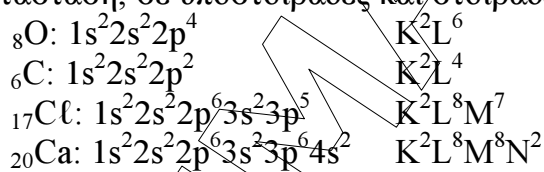
Οι τετράδες των κβαντικών αριθμών του ηλεκτρονίου α μπορεί να είναι:

$n=3, l=0, m_l=0, m_s=1/2$ ή $n=3, l=0, m_l=0, m_s=-1/2$

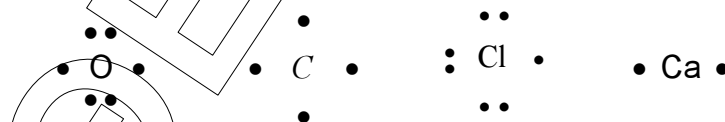
Οπότε οι κοινές τετράδες για τα ηλεκτρόνια α και β, μπορεί να είναι:

$(3, 0, 0, 1/2)$ ή $(3, 0, 0, -1/2)$

β. Οι ηλεκτρονιακές δομές των δεδομένων στοιχείων στη θεμελιώδη κατάσταση, σε υποστοιβάδες και στοιβάδες, είναι:



i) Τα σύμβολα Lewis των στοιχείων, είναι:



ii) Οι ηλεκτρονιακοί τύποι κατά Lewis των ζητούμενων ενώσεων, είναι:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2014

E_3.Xλ3Θ(α)

mol/ L διάσταση	$\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$
	0,01 0,01

mol/ L	$\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$
αρχικά	0,01
μεταβολές	-ψ +ψ +ψ
ισορροπία	0,01 - ψ ψ ψ

$pH = 8 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-8}$. Οπότε: $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_w}{10^{-8}}$. Άρα $\psi = \frac{K_w}{10^{-8}}$

$K_b(\text{A}^-) = \frac{[\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{A}^-]} = \frac{\psi^2}{0,01 - \psi} \approx \frac{\psi^2}{0,01} = \frac{(10^{-8})^2}{0,01} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow \frac{K_w^2}{10^{-18}} = K_b(\text{A}^-)$ στους θ_1 °C

$K_a(\text{HA}) \cdot K_b(\text{A}^-) = K_w \Rightarrow 10^{-5} \cdot \frac{K_w^2}{10^{-18}} = K_w \Rightarrow 10^{-5} K_w = 10^{-18} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow K_w = 10^{-13}$ στους θ_1 °C

Διάλυμα Δ3 (25°C)

$pH = 3,5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5}$. Άρα $\omega = 10^{-3,5}$

mol/ L	$\text{HB} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{B}^-$
αρχικά	0,01
μεταβολές	-ω +ω +ω
ισορροπία	0,01 - ω ω ω

$K_a(\text{HB}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{\omega^2}{0,01 - \omega} \approx \frac{\omega^2}{0,01} = \frac{(10^{-3,5})^2}{0,01} \Leftrightarrow$

$\Leftrightarrow K_a(\text{HB}) = 10^{-5}$ (25°C)

Η K_w στους θ_1 °C είναι ίση με 10^{-13} , δηλαδή μεγαλύτερη από την K_w στους 25°C.

Όμως η K_w αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας, αφού ο ιοντισμός του νερού είναι ενδόθερμο φαινόμενο και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τα ενδόθερμα φαινόμενα. Άρα: $\theta_1 > 25^\circ\text{C}$. Αντίστοιχα και η K_a αυξάνει με αύξηση της θερμοκρασίας για τον ίδιο λόγο.

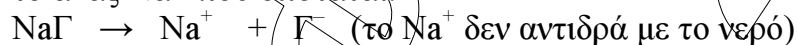
Με βάση τα παραπάνω το οξύ HA θα έχει στους 25°C $K_a(\text{HA}) < 10^{-5}$, οπότε στους 25°C $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$. Προκύπτει λοιπόν, ότι:

Ισχυρότερο οξύ είναι το HB αφού έχει μεγαλύτερη K_a στην ίδια θερμοκρασία.

B.2 β i) Σωστή είναι η καμπύλη (γ)

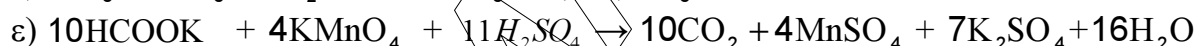
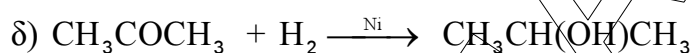
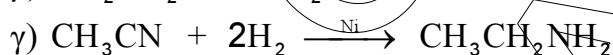
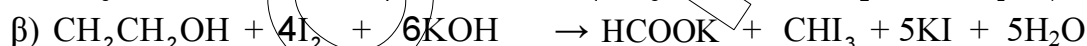
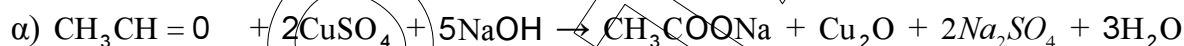


Στο ισοδύναμο σημείο που έχουμε πλήρη εξουδετέρωση, έχουμε μόνο το άλας NaF που διασπάται:



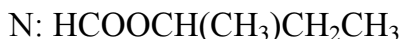
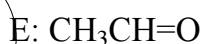
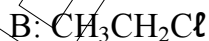
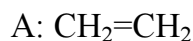
Άρα στο ισοδύναμο σημείο το pH είναι βασικό $\text{pH} > 7$ στους 25°C , πράγμα που φαίνεται στην καμπύλη (γ).

B.3

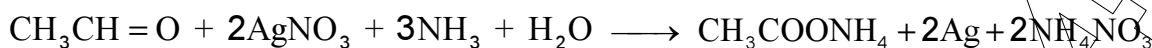


ΘΕΜΑ Γ

Γ.1



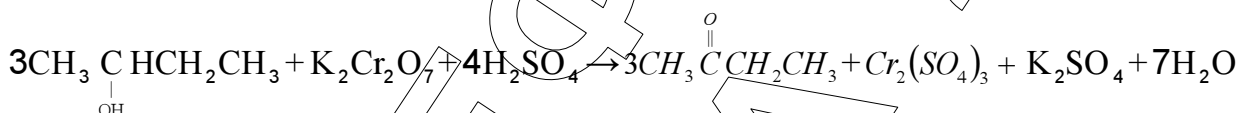
Γ.2 Παίρνουμε ένα δείγμα από την άγνωστη ένωση και αν αντιδράσει με αντιδραστήριο Tollen's θα δούμε να σχηματίζεται κάτοπτρο αργύρου (Ag). Τότε η ένωση είναι η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ (ένωση E)



Αν δεν είναι η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, παίρνουμε δεύτερο δείγμα από την άγνωστη ένωση και αν αντιδράσει με το όξινο διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ θα δούμε μετατροπή του πορτοκαλί χρώματος του διαλύματος σε πράσινο, δηλαδή η ένωση οξειδώθηκε χωρίς να είναι η E.

Άρα είναι η $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (ένωση K) που αντιδρά με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ και όχι με Tollen's.

Η χημική εξίσωση της αντίδρασης, είναι η εξής:



Αν στις δύο παραπάνω διεργασίες δεν παρατηρήσουμε ένα από τα οπτικά αποτελέσματα που περιγράψαμε, τότε η ένωση θα είναι η κετόνη $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ (βουτανόνη) η οποία δεν ανάγει το Tollen's και δεν οξειδώνεται από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$.

(οξειδώνεται μόνο σε δραστικές συνθήκες με διάσπαση του μορίου της)

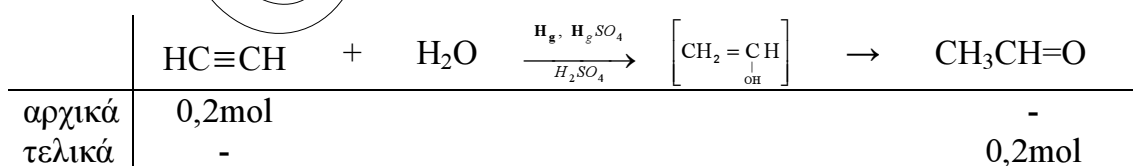
Γ.3 Έστω ότι το μίγμα περιέχει α mol C_2H_2 και α mol C_3H_4 αφού είναι ισομοριακό.

$$M_r(\text{C}_2\text{H}_2) = 2 \cdot 12 + 2 = 26 \quad M_r(\text{C}_3\text{H}_4) = 3 \cdot 12 + 4 = 40$$

$$m_{\text{μικτ.}} = m_1 + m_2 = n_1 M_{r1} + n_2 M_{r2} \Rightarrow 13,2 = 26\alpha + 40\alpha \Rightarrow 66\alpha = 13,2$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{13,2}{66} \Rightarrow \alpha = 0,2 \text{ mol}$$

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται είναι οι εξής:



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2014

E_3.Xλ3Θ(α)

	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_g, \text{H}_g\text{SO}_4} \left[\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_3} \right] \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3$	
αρχικά	0,2mol	-
τελικά	-	0,2mol

Στη συνέχεια το μίγμα των καρβονυλικών ενώσεων που παράγεται, προστίθεται στο αιθερικό διάλυμα του αντιδραστήριου Grignard $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgI}$.

$$\text{Mr} (\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}) = 2 \cdot 12 + 5 + 24 + 127 = 180$$

$$\text{Τα mol του Grignard είναι: } n = \frac{m}{\text{Mr}} = \frac{90}{180} \Rightarrow n = 0,5 \text{ mol}$$

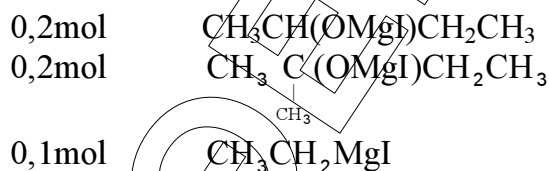
Οι αντιδράσεις του Grignard με το μίγμα των καρβονυλικών είναι:

	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OMgI})\text{CH}_2\text{CH}_3$	
αντιδρούν	0,2mol	0,2mol
παράγονται	-	-
		0,2mol
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgI} \rightarrow \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{OMgI})\text{CH}_2\text{CH}_3$	
αντιδρούν	0,2mol	0,2mol
παράγονται	-	-
		0,2mol

Παρατηρούμε ότι η ποσότητα του $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ που αντέδρασε με το μίγμα των καρβονυλικών είναι 0,4 mol.

Επειδή η αρχική ποσότητα του $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$ ήταν 0,5mol, περίσσεψαν 0,1mol.

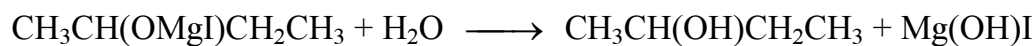
Δηλαδή στο δοχείο υπάρχουν:



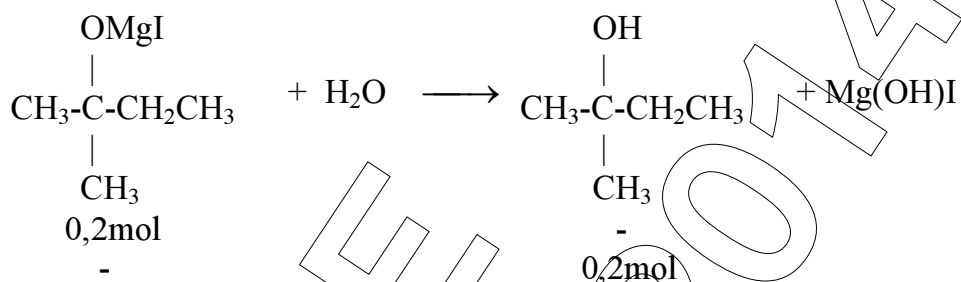
Όταν στη συνέχεια προσθέσουμε περίσσεια νερού θα αντιδράσουν και οι τρεις παραπάνω ενώσεις με το νερό, ως εξής:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2014

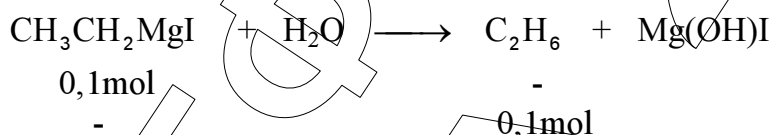
E_3.Xλ3Θ(α)



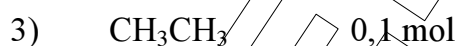
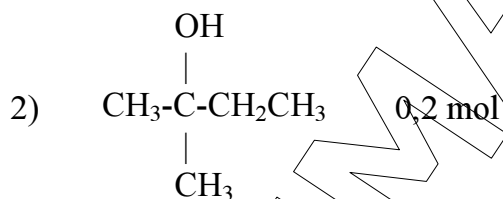
αντιδρούν
τελικά



αντιδρούν
τελικά



Τελικά οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν και οι ποσότητές τους σε mol, είναι:



ΘΕΜΑ Δ

Δ.1 α Διάλυμα Υ1

mol/ L	HCOOH + H ₂ O ⇌ HCOO ⁻ + H ₃ O ⁺		
αρχικά	c ₁		
μεταβολές	-x	+x	+x
ισορροπία	c ₁ - x	x	x

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = K_a = \frac{x^2}{c_1 - x} \approx \frac{x^2}{c_1} \Rightarrow x = \sqrt{K_a \cdot c_1} = \sqrt{10^{-4} \cdot 1} \Rightarrow$$

$$x = 10^{-2}$$

$$\alpha_1 = \frac{n_{\text{ιοντ}}(\text{HCOOH})}{n_{\text{αρχ}}(\text{HCOOH})} \Rightarrow \alpha_1 = \frac{x}{c_1} = \frac{10^{-2}}{1} \Rightarrow \alpha_1 = 10^{-2}$$

Διάλυμα Υ4

Γίνεται ανάμιξη διαλυμάτων του ίδιου διαλύτη και διαφορετικών διαλυμένων ουσιών, που δεν αντιδρούν μεταξύ τους.

Γίνεται αραιώση λοιπόν για κάθε διάλυμα.

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα HCOOH/HCOO⁻

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{1} \Rightarrow V_1 = 4V_2 \text{ οπότε } \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{4}{5} \text{ και } \frac{V_2}{V_1 + V_2} = \frac{1}{5}$$

$$\text{για το HCOOH: } n_{1(\text{τελ})} = n_{1(\text{αρχ})} \Rightarrow C_{\alpha\xi}(V_1 + V_2) = c_1 \cdot V_1 \Rightarrow C_{\alpha\xi} = \frac{c_1 V_1}{V_1 + V_2} \Rightarrow$$

$$C_{\alpha\xi} = 1 \cdot \frac{4}{5} \Rightarrow C_{\alpha\xi} = 0,8\text{M}$$

$$\text{για το HCOONa: } n_{2(\text{τελ})} = n_{2(\text{αρχ})} \Rightarrow C_{\beta}(V_1 + V_2) = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow C_{\beta} = \frac{c_2 V_2}{V_1 + V_2} \Rightarrow$$

$$= 0,5 \cdot \frac{1}{5} \Rightarrow C_{\beta} = 0,1\text{M}$$

mol/L	HCOONa → HCOO ⁻ + Na ⁺	
Διάσταση	0,1	0,1

mol/ L	HCOOH + H ₂ O ⇌ HCOO ⁻ + H ₃ O ⁺		
αρχικά	0,8	0,1	
μεταβολές	-ψ	+ψ	+ψ
ισορροπία	0,8 - ψ	0,1 + ψ	ψ

Αφού δίνεται ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις, έχουμε:

$$[H_3O^+] = K_a \frac{C_{\alpha\xi}}{C_{\beta}} = 10^{-4} \frac{0,8}{0,1} \Rightarrow [H_3O^+] = 8 \cdot 10^{-4} M \text{ Άρα: } \psi = 8 \cdot 10^{-4} M$$

$$\alpha_2 = \frac{n_{\text{ιοντ}}(HCOOH)}{n_{\text{αρχ}}(HCOOH)} = \frac{\psi}{C_{\alpha\xi}} = \frac{8 \cdot 10^{-4}}{0,8} \Rightarrow \alpha_2 = 10^{-3}$$

Η μεταβολή του βαθμού ιοντισμού του HCOOH είναι:

$$\Delta\alpha = \alpha_{\text{τελ}} - \alpha_{\text{αρχ}} = \alpha_2 - \alpha_1 = 10^{-3} - 10^{-2} = 10^{-1} \cdot 10^{-2} - 10^{-2} = 10^{-2} (0,1 - 1) = -0,9 \cdot 10^{-2} \Rightarrow \Rightarrow \Delta\alpha = -9 \cdot 10^{-3}$$

$$\% \text{ μεταβολή} = \frac{\Delta\alpha}{\alpha_1} \cdot 100 = -\frac{9 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \cdot 100 = -90$$

Οπότε η % μεταβολή είναι -90%, δηλαδή ελάττωση 90%

Δ.1 β Με την αραιώση του ρυθμιστικού διαλύματος Y4 ελαττώνονται οι συγκεντρώσεις των συστατικών του:

$$HCOOH : C'_{\alpha\xi} \cdot V_{\tau} = C_{\alpha\xi} \cdot V_{\text{αρχ}} \Rightarrow C'_{\alpha\xi} = \frac{C_{\alpha\xi} \cdot V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{τελ}}}$$

$$HCOONa : C'_{\beta} \cdot V_{\tau} = C_{\beta} \cdot V_{\text{αρχ}} \Rightarrow C'_{\beta} = \frac{C_{\beta} \cdot V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{τελ}}}$$

Με την προϋπόθεση να ισχύουν οι προσεγγίσεις, δηλαδή για αραιώση σε κάποια όρια, για τη $[H_3O^+]_{\text{αραιωμ}}$ στο αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

$$[H_3O^+]_{\text{αραιωμ}} = K_a \frac{C'_{\alpha\xi}}{C'_{\beta}} = K_a \frac{\frac{C_{\alpha\xi} \cdot V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{τελ}}}}{\frac{C_{\beta} \cdot V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{τελ}}}} = K_a \frac{C_{\alpha\xi}}{C_{\beta}} = [H_3O^+]_{\text{αρχικό}}$$

Άρα για αραιώση σε όρια που ισχύουν οι προσεγγίσεις, το pH του ρυθμιστικού διαλύματος Y4 πρακτικά δε μεταβάλλεται.

Το συγκεκριμένο ρυθμιστικό διάλυμα είναι όξινο, αφού έχει $pH < 7$ στους 25 °C:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{\beta}}{C_{\alpha\xi}} = 4 + \log \frac{1}{8} < 7$$

Με τη συνεχή αραιώση του όξινου διαλύματος Y4 πάνω από τα όρια που ισχύουν οι προσεγγίσεις, θα ελαττώνονται όλο και περισσότερο οι συγκεντρώσεις των συστατικών του Y4 .

Το pH του διαλύματος θα αυξάνει και για πολύ μεγάλη αραιώση τείνει στη τιμή του ουδέτερου pH ($pH = 7$ στους 25 °C).

Δ2. Τα mol του NaHSO_4 είναι: $n_{\text{NaHSO}_4} = C_3 \cdot V_3 = 2 \cdot 3 = 6 \text{ mol}$

Τα mol του NaOH είναι: $n_{\text{NaOH}} = C_4 \cdot V_4 = 2 \cdot C_4 \text{ mol} = n$

Γίνεται αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου (H^+) από το οξύ HSO_4^- στη βάση OH^- : $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

ή σε μοριακή μορφή: $\text{NaHSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (I)

Το διάλυμα που προκύπτει (Υ5) έχει $\text{pH}=2$

Θα κάνουμε διερεύνηση:

i) Αν τα αντιδρώντα βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία, δηλαδή $n = 6$, τότε τελικά όπως προκύπτει από τη χημική εξίσωση (I), θα υπήρχε διάλυμα Na_2SO_4 , όπου: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$

Τα ιόντα Na^+ δεν αντιδρούν με το νερό, ενώ τα ιόντα SO_4^{2-} αντιδρούν ως εξής: $\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{OH}^-$

Δηλαδή θα προέκυπτε βασικό διάλυμα $\text{pH} > 7$, απορρίπτεται.

ii) Αν το NaOH βρίσκεται σε περίσσεια, $n > 6$, τότε θα είχαμε τελικά ίδια ποσότητα Na_2SO_4 με την προηγούμενη περίπτωση και επιπλέον ισχυρή βάση. Άρα ακόμη μεγαλύτερο pH , οπότε απορρίπτεται.

iii) Για να έχουμε τελικά $\text{pH} = 2$ περισσεύει το NaHSO_4 ($n < 6$)

mol	NaHSO_4	+	NaOH	\rightarrow	Na_2SO_4	+	H_2O
αρχικά	6		n		-		
αντιδρούν	n		n		-		
παράγονται	-		-		n		
τελικά	6 - n		0		n		

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$.

Για το HSO_4^- έχουμε: $C_{\alpha} = \frac{6-n}{V_T} = \frac{6-n \text{ mol}}{5 \text{ L}}$

Για το SO_4^{2-} έχουμε: $C_{\beta} = \frac{n}{V_T} = \frac{n \text{ mol}}{5 \text{ L}}$

$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	NaHSO_4	\rightarrow	Na^+	+	HSO_4^-
Διάσταση			C_{α}		C_{α}
$\frac{\text{mol}}{\text{L}}$	Na_2SO_4	\rightarrow	2Na^+	+	SO_4^{2-}
Διάσταση			$2C_{\beta}$		C_{β}

Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2014

E_3.Xλ3Θ(α)

mol/L	HSO_4^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	SO_4^{2-}	+	H_3O^+
αρχικά	$C_{\text{oξ}}$				C_{β}		
μεταβολές	$-\phi$				$+\phi$		$+\phi$
ισορροπία	$C_{\text{oξ}} - \phi$				$C_{\beta} + \phi$		ϕ

$\text{pH}=2 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{M}$ και προκύπτει $\phi = 10^{-2}$

$$K_a(\text{HSO}_4^-) = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{(C_{\beta} + \phi) \phi}{C_{\text{oξ}} - \phi} \approx \frac{C_{\beta} \cdot \phi}{C_{\text{oξ}}} \Rightarrow \frac{C_{\beta}}{C_{\text{oξ}}} = \frac{K_a}{\phi} \Rightarrow \frac{C_{\beta}}{C_{\text{oξ}}} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{10^{-2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{C_{\beta}}{C_{\text{oξ}}} = 0,5 \Rightarrow C_{\text{oξ}} = 2C_{\beta} \Rightarrow \frac{6-n}{5} = \frac{2 \cdot n}{5} \Rightarrow 6-n = 2n \Rightarrow 6 = 3n \Rightarrow n = 2 \text{mol}$$

Για τη συγκέντρωση του NaOH θα έχουμε:

$$C_4 = \frac{n}{V_4} = \frac{2 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 1 \text{M} \quad \text{Άρα: } C_4 = 1 \text{M}$$

- Δ3 α.** Το διάλυμα Υ6 περιέχει HCOOH με $C_1 = 1 \text{M}$ και $\text{pH}=1$.
 Η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ του διαλύματος είναι $0,1 \text{M}$ λόγω της ρύθμισης που έγινε.
 $\text{pH}=1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{M}$

mol/L	HCOOH	+	H_2O	\rightleftharpoons	HCOO^-	+	H_3O^+
ισορροπία	$1 - \omega$				ω		$0,1$ (ρύθμιση)

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = K_a = \frac{0,1 \cdot \omega}{1 - \omega} \approx \frac{0,1 \cdot \omega}{1} = 0,1 \cdot \omega \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \omega = \frac{K_a}{0,1} = \frac{10^{-4}}{0,1} = 10^{-3}$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{κοι}}(\text{HCOOH})}{n_{\text{αρχ}}(\text{HCOOH})} = \frac{\omega}{1} = \frac{10^{-3}}{1} \quad \text{Άρα: } \alpha = 10^{-3}$$

β. Το διάλυμα Υ7 που προκύπτει μετά την προσθήκη της ΜΟΗ, έχει

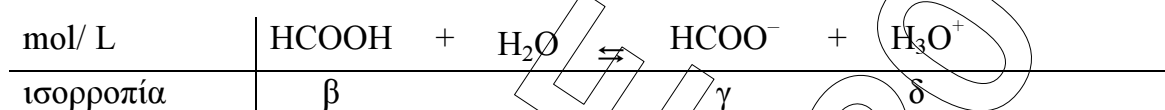
$$[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ M} \text{ άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{4 \cdot 10^{-10}} = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Έστω ότι στο διάλυμα Υ7 έχουμε τελικά:

$$[\text{HCOOH}] = \beta \text{ mol/L} \text{ και } [\text{HCOO}^-] = \gamma \text{ mol/L}$$

Οι παραπάνω συγκεντρώσεις έχουν προκύψει τελικά, μετά από τις όποιες αντιδράσεις έχουν συμβεί.

Εκτός των άλλων, στο διάλυμα Υ7 έχουμε και την ισορροπία:



Είναι $\delta = [\text{H}_3\text{O}^+] = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

Τα ανιόντα HCOO^- έχουν προκύψει από την αρχική ποσότητα του HCOOH :

$$(\text{mol HCOOH τελικά}) + (\text{mol HCOO}^- \text{ τελικά}) = (\text{mol HCOOH αρχικά})$$

και επειδή ο όγκος δεν έχει μεταβληθεί, θα έχουμε:

$$[\text{HCOOH}] \text{ τελικά} + [\text{HCOO}^-] \text{ τελικά} = [\text{HCOOH}] \text{ αρχικά}$$

Με $[\text{HCOOH}] \text{ αρχικά} = 1 \text{ M}$, ισχύει: $\beta + \gamma = 1$ (1)

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{\gamma \cdot 2,5 \cdot 10^{-5}}{\beta} \Rightarrow \gamma = \frac{10^{-4} \beta}{2,5 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \gamma = 4\beta \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει ότι: $5\beta = 1 \Rightarrow \beta = 0,2$ και $\gamma = 0,8$.

Άρα στο διάλυμα Υ7, θα είναι: $[\text{HCOO}^-] = 0,8 \text{ mol/L}$