ΘΕΜΑ Α

Α1. β **Α2**. α **Α3**. α **Α4**.δ

Α5. **α**. Σ **β**. Σ **γ**. Λ **δ**. Λ **ε**. Λ

ΘΕΜΑ Β

Β1.

α. $_{20}Ca$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

$_{26}Fe$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ 4s^2$

$_{16}S$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$

β. $_{20}Ca$: $4^η$ περίοδος - s^2 ομάδα (ή $2^η$ ή ΙΙΑ)

$_{26}Fe$: $4^η$ περίοδος - d^6 ομάδα (ή $8^η$ ή VIIIB)

$_{16}S$: $3^η$ περίοδος - p^4 ομάδα (ή $16^η$ ή VIA)

Β2.

α. Η δεύτερη ενέργεια ιοντισμού έχει μεγαλύτερη τιμή από την πρώτη, γιατί κατά το δεύτερο ιοντισμό το ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από κατιόν ενώ κατά τον πρώτο από ουδέτερο άτομο.

β. Ο ιοντισμός του νερού είναι ενδόθερμη αντίδραση:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \ ,\ \Delta H>0$$

Άρα η σταθερά ιοντισμού στους 80^oC έχει μεγαλύτερη τιμή από ότι στους 25^oC, ενώ πάντα, στο καθαρό νερό, ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$.

$$K_{80^oC} > K_{25^oC} \Rightarrow K_{80^oC} > 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]_{80^oC} \cdot [OH^-]_{80^oC} > 10^{-14} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [H_3O^+]^2_{80^oC} > 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]_{80^oC} > 10^{-7}M$$

Δηλαδή, pH < 7.

γ. Απαγορευτική αρχή του Pauli. Είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με την ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών, και κατά συνέπεια

ΧΗΜΕΙΑ 2010

σε κάθε τροχιακό δεν μπορούμε να έχουμε περισσότερα από 2 ηλεκτρόνια, αφού ο κβαντικός αριθμός του spin παίρνει δύο τιμές: +1/2 & −1/2.

δ. Σε μια περίοδο του περιοδικού πίνακα, από αριστερά προς τα δεξιά αυξάνεται ο ατομικός αριθμός και κατά συνέπεια το δραστικό πυρηνικό φορτίο (περίπου το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων). Έτσι, λόγω μεγαλύτερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα, η ατομική ακτίνα μειώνεται (από αριστερά προς τα δεξιά).

ε. Απόλυτος αιθέρας σημαίνει απουσία νερού, αλλιώς το νερό θ' αντιδράσει με το αντιδραστήριο Grignard, δίνοντας αλκάνιο:

$$RMgX + HOH \longrightarrow RH + Mg(OH)X$$

Β3.

Με δείγματα από κάθε μία από τις φιάλες πραγματοποιώ τις ακόλουθες αντιδράσεις:

1. Μόνο το 1-πεντίνιο ($CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$) αντιδρά με $CuCl/NH_3$, σχηματίζοντας κεραμέρυθρο ίζημα:

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCu\downarrow + NH_4Cl$$

2. Σε δείγματα από τις υπόλοιπες δύο φιάλες, προσθέτω διάλυμα Br_2 σε CCl_4 (ερυθρού χρώματος), οπότε παρατηρώ αποχρωματισμό μόνο στο δοχείο που περιέχει το 1-πεντένιο ($CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$):

$$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_3CH_2CH_2\underset{Br}{\underset{|}{C}}H\underset{Br}{\underset{|}{C}}H_2$$

3. Η τρίτη φιάλη, όπου δεν παρατηρείται καμιά αλλαγή, περιέχει το πεντάνιο.

ΧΗΜΕΙΑ 2010

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

Α: $CH_3CH(Br)CH_3$ **Β**: $CH_3CH(OH)CH_3$ **Γ**: CHI_3

Δ: CH_3COONa **Ε**: $CH_3CH(CH_3)OOCCH_3$ **Ζ**: $CH_3CH(MgBr)CH_3$

Λ: $CH_3C(=O)CH_3$ **Μ**: $CH_3-C(OMgBr)(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$ **Ν**: $CH_3-C(OH)(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

Γ2.

Στο μοριακό τύπο C_4H_8O αντιστοιχούν οι ισομερείς ενώσεις:

$CH_3CH_2CH_2CH=O$ $CH_3CH(CH_3)CH=O$ $CH_3C(=O)CH_2CH_3$

Εφόσον το μίγμα είναι ισομοριακό, τότε ο αριθμός mol για κάθε ισομερή ένωση είναι ο ίδιος, έστω **x mol** .

Με το αντιδραστήριο Fehling αντιδρούν μόνο οι αλδεΰδες:
$CH_3CH_2CH_2CH=O$ & $CH_3CH(CH_3)CH=O$

Για το προϊόν της αντίδρασης, Cu_2O, υπολογίζω τ' ακόλουθα:
Mr (Cu_2O) = (63,5·2) + 16 = 143
n (Cu_2O) = $\frac{2,86}{143}$ = **0,02 mol**

ΧΗΜΕΙΑ 2010

$CH_3CH_2CH_2CH{=}O + 2CuSO_4 + 5NaOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2COONa + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

1 mol 1 mol
x mol ; = x mol

$CH_3CH(CH_3){=}O + 2CuSO_4 + 5NaOH \rightarrow CH_3CH(CH_3)COONa + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

1 mol 1 mol
x mol ; = x mol

Άρα: $2 \cdot x = 0{,}02$ mol $\Rightarrow$ $\mathbf{x = 0{,}01\ mol}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

Το οξύ CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COOH	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H_3O^+
αρχικά	0,1				
ιοντίζονται/παράγονται	$-0{,}1\cdot\alpha$			$+0{,}1\cdot\alpha$	$+0{,}1\cdot\alpha$
ισορροπία	$0{,}1\cdot(1-\alpha)$			$0{,}1\cdot\alpha$	$0{,}1\cdot\alpha$

Επειδή : $\frac{K_a}{c} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} < 10^{-2}$, άρα: $1 - \alpha \simeq 1$

$$K_a = \frac{0{,}1 \cdot \alpha \cdot 0{,}1 \cdot \alpha}{0{,}1} \Rightarrow 10^{-6} = 10^{-2} \cdot \alpha^2 \Rightarrow \alpha^2 = 10^{-4} \Rightarrow \alpha = 10^{-2}$$

Με την προσθήκη **V** mL νερού σε 100 mL διαλύματος Y_1, ο βαθμός ιοντισμού τριπλασιάζεται και γίνεται $\boldsymbol{\alpha' = 3\cdot10^{-2}}$, και η συγκέντρωση **c′**.

Τότε το οξύ CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COOH	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+ H_3O^+
αρχικά	c'				
ιοντίζονται/παράγονται	$-c'\cdot\alpha'$			$+c'\cdot\alpha'$	$+c'\cdot\alpha'$
ισορροπία	$c'\cdot(1-\alpha')$			$c'\cdot\alpha'$	$c'\cdot\alpha'$

Αλλά $1-3\cdot10^{-2} \simeq 1$, οπότε $c'\cdot(1-\alpha') \simeq c'$.

ΧΗΜΕΙΑ 2010

$$K_a = (\alpha')^2 \cdot c' \Rightarrow 10^{-5} = (3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot c' \Rightarrow 10^{-5} = 9 \cdot 10^{-4} \cdot c' \Rightarrow$$
$$\Rightarrow c' = \frac{1}{90}\ M$$

Σύμφωνα με τον τύπο για την αραίωση διαλυμάτων:

$$c_{\alpha\rho\chi} \cdot V_{\alpha\rho\chi} = c_{\tau\varepsilon\lambda} \cdot V_{\tau\varepsilon\lambda} \Rightarrow 0{,}1M \cdot 0{,}1L = \frac{1}{90} M \cdot \left(0{,}1 + \frac{V}{1000}\right) L \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 10^{-2} = \frac{1}{90} \cdot \left(\frac{100 + V}{1000}\right) \Rightarrow 900 = 100 + V \Rightarrow \mathbf{V = 800\ mL}$$

Δ2.

Τα mol του CH_3COOH είναι: $n_{CH_3COOH} = c \cdot V = 0{,}2M \cdot 0{,}1L = 0{,}02$ mol

Τα mol του NaOH είναι: $n_{NaOH} = c \cdot V = 0{,}1M \cdot 0{,}1L = 0{,}01$ mol

Η αντίδραση μεταξύ βάσης και οξέος γίνεται ως εξής:

(mol)	NaOH +	CH_3COOH →	CH_3COONa +	H_2O
αρχικά	0,01	0,02	–	
αντιδρούν / παράγονται	–0,01	–0,01	+0,01	
τελικά	–	0,01	0,01	

Ο όγκος του διαλύματος Y_3 είναι: V_3=0,1+0,1=0,2 L.

Η συγκέντρωση του οξέος στο Y_3 είναι: $c_{CH_3COOH} = \frac{0{,}01}{0{,}2} = 0{,}05$ M

Η συγκέντρωση του άλατος στο Y_3 είναι: $c_{CH_3COONa} = \frac{0{,}01}{0{,}2} = 0{,}05$ M

Το άλας διίσταται ως εξής:

CH_3COONa →	Na^+ +	CH_3COO^-
0,05 M	; = 0,05 M	; = 0,05 M

Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

ΧΗΜΕΙΑ 2010

Το οξύ CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COOH + H_2O ⇌	CH_3COO^- +	H_3O^+
αρχικά	0,05	0,05	
ιοντίζονται/παράγονται	− x	+ x	+ x
ισορροπία	0,05 − x	0,05 + x	x

Επειδή : $\frac{K_a}{c} = \frac{10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-4} < 10^{-2}$, τότε: 0,05−x ≃ 0,05 , 0,05+x≃0,05

$$K_a = \frac{0{,}05 \cdot x}{0{,}05} \Rightarrow 10^{-5} = x = [H_3O^+]$$

Άρα: **pH = 5**.

Δ3.

Τα mol του CH_3COOH είναι: $n_{CH_3COOH} = c \cdot V = 0{,}2M \cdot 0{,}1L = 0{,}02$ mol

Τα mol του NaOH είναι: $n_{NaOH} = c \cdot V = 0{,}2M \cdot 0{,}1L = 0{,}02$ mol

Η αντίδραση μεταξύ βάσης και οξέος γίνεται ως εξής:

(mol)	NaOH +	CH_3COOH →	CH_3COONa +	H_2O
αρχικά	0,01	0,02	−	
αντιδρούν / παράγονται	–0,02	–0,02	+0,02	
τελικά	−	−	0,02	

Ο όγκος του διαλύματος Y_4 είναι: V_4=0,1+0,1=0,2 L.

Η συγκέντρωση του άλατος στο Y_2 είναι: $c_{CH_3COONa} = \frac{0{,}02}{0{,}2} = 0{,}1$ M

Το άλας διίσταται ως εξής:

CH_3COONa →	Na^+ +	CH_3COO^-
0,1 M	; = 0,1 M	; = 0,1 M

Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

ΧΗΜΕΙΑ 2010

Το ανιόν CH_3COO^- ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COO^-	+ H_2O ⇌	CH_3COOH	+ OH^-
αρχικά	0,1			
ιοντίζονται/παράγονται	− y		+ y	+ y
ισορροπία	0,1 −y		y	y

Υπολογίζω: $K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$

Επειδή : $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-9}}{10^{-1}} = 10^{-8} < 10^{-2}$, τότε: 0,1−y ≃ 0,1

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

Άρα: pOH = 5 & **pH= 9**.

Δ4.

Έστω **V mL** ο όγκος του διαλύματος NaOH που προσθέτουμε σε 101 mL του διαλύματος Y_2. Άρα $V_{τελ}$=**(V+101) mL**.

Τα mol του CH_3COOH είναι: $n_{CH_3COOH} = c \cdot V = 0,2M \cdot 0,101L = 0,0202$ mol

Τα mol του NaOH είναι: $n_{NaOH} = c \cdot V = 0,1M \cdot \frac{V}{1000} L = (10^{-4} \cdot V)$ mol

Στο διάλυμα **Y_5**: **pH=7**, άρα **$[H_3O]^+=10^{-7}$ M**.

1η περίπτωση: $n_{CH_3COOH} < n_{NaOH}$,
τότε το τελικό διάλυμα περιέχει και NaOH και CH_3COONa, που προκύπτει από την εξουδετέρωση, δηλαδή έχει pH > 7. Άρα αυτή η περίπτωση αποκλείεται.

2η περίπτωση: $n_{CH_3COOH} = n_{NaOH}$,
τότε το τελικό διάλυμα περιέχει CH_3COONa, που προκύπτει από την εξουδετέρωση, δηλαδή έχει pH > 7. Άρα και αυτή η περίπτωση αποκλείεται.

3η περίπτωση: $n_{CH_3COOH} > n_{NaOH}$,
τότε η αντίδραση μεταξύ βάσης και οξέος γίνεται ως εξής:

ΧΗΜΕΙΑ 2010

(mol)	$NaOH$ +	CH_3COOH →	CH_3COONa +	H_2O
αρχικά	$10^{-4}\cdot V$	0,0202	—	
αντιδρούν / παράγονται	$-10^{-4}\cdot V$	$-10^{-4}\cdot V$	$+10^{-4}\cdot V$	
τελικά	—	$0{,}0202 - 10^{-4}\cdot V$	$10^{-4}\cdot V$	

Η συγκέντρωση του οξέος στο Y_5 είναι: $c_{o\xi} = \frac{0{,}0202-10^{-4}\cdot V}{\frac{V+101}{1000}} = \frac{20{,}2-0{,}1\cdot V}{V+101}$ M

Η συγκέντρωση του άλατος στο Y_5 είναι: $c_{\alpha\lambda} = \frac{10^{-4}\cdot V}{\frac{V+101}{1000}} = \frac{0{,}1\cdot V}{V+101}$ M

Το άλας διίσταται ως εξής:

CH_3COONa →	Na^+ +	CH_3COO^-
$c_{\alpha\lambda}$	; = $c_{\alpha\lambda}$	; = $c_{\alpha\lambda}$

Το Na^+ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το οξύ CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	CH_3COOH +	H_2O ⇌	CH_3COO^- +	H_3O^+
αρχικά	$c_{o\xi}$		$c_{\alpha\lambda}$	
ιοντίζονται/παράγονται	$-\omega$		$+\omega$	$+\omega$
ισορροπία	$c_{o\xi}-\omega$		$c_{\alpha\lambda}+\omega$	ω

Αλλά: $\boldsymbol{\omega = 10^{-7}}$ **M.**

Έστω $c_{\alpha\lambda}+\omega \simeq c_{\alpha\lambda}$, $c_{o\xi}-\omega \simeq c_{o\xi}$.

Τότε:

$$K_a = \frac{c_{\alpha\lambda}\cdot\omega}{c_{o\xi}} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{c_{\alpha\lambda}\cdot 10^{-7}}{c_{o\xi}} \Rightarrow 10^{2} = \frac{c_{\alpha\lambda}}{c_{o\xi}} \Rightarrow c_{o\xi}\cdot 100 = c_{\alpha\lambda} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{20{,}2-0{,}1\cdot V}{V+101}\cdot 100 = \frac{0{,}1\cdot V}{V+101} \Rightarrow 2020 - 10\cdot V = 0{,}1\cdot V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 2020 = 10{,}1\cdot V \Rightarrow \mathbf{V = 200\ mL}$$

ΧΗΜΕΙΑ 2010

(Επαληθεύω προσεγγίσεις:

$$c_{\alpha\lambda} = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}2}{200 + 101} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{301} = 6{,}6 \cdot 10^{-5} >> 10^{-7}$$

$$c_{o\xi} = \frac{20{,}2 - 0{,}1 \cdot 0{,}2}{200 + 101} = \frac{20{,}2 - 0{,}02}{301} = \frac{20{,}18}{301} = 6{,}7 \cdot 10^{-2} >> 10^{-7}\ )$$

ΧΗΜΕΙΑ 2010