

ΧΗΜΕΙΑ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

1^ο ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1: δ, A2: γ, A3: γ, A4: δ, A5: β.

ΘΕΜΑ Β

B1.

α. Την μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση έχει το διάλυμα της αραβινόζης.

β. Όλα τα διαλύματα είναι μοριακά. Η ωσμωτική πίεση αυτών των διαλυμάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους, βάσει της σχέσης $\Pi = C \cdot R \cdot T$. Τα τρία πρώτα διαλύματα έχουν την ίδια περιεκτικότητα 4% w/v, όμως το διάλυμα της αραβινόζης έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση γιατί η σχετική μοριακή της μάζα της αραβινόζης είναι μικρότερη της σχετικής μοριακής μάζας των άλλων δύο ουσιών, ($M_{r_{C_5H_{10}O_5}} < M_{r_{C_6H_{12}O_6}} < M_{r_{C_{12}H_{22}O_{11}}}$). Το τέταρτο διάλυμα της γλυκόζης θα έχει μικρότερη ωσμωτική πίεση από το πρώτο διάλυμα γλυκόζης, αφού έχει μικρότερη περιεκτικότητα.

B2.

α. Οι ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων, η θέση τους στο Π.Π. και τα ηλεκτρόνια της υποστιβάδας που συμπληρώνεται τελευταία τοποθετημένα σε τροχιακά είναι:

$_{20}\text{Ca} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ Περίοδος 4^η και ομάδα 2^η.

$_{8}\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$ Περίοδος 2^η και ομάδα 16^η.

$_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ Περίοδος 3^η και ομάδα 15^η.

β. i. Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του O είναι μεγαλύτερη από του P γιατί το O είναι πιο πάνω και δεξιότερα του P.

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του P είναι μεγαλύτερη από του Ca γιατί ο P είναι πιο πάνω και δεξιότερα του Ca.

Άρα, $E_{i,1 \text{ Ca}} < E_{i,1 \text{ P}} < E_{i,1 \text{ O}}$

ii. Από τις ηλεκτρονιακές δομές των στοιχείων προκύπτει ότι:

Το $_{20}\text{Ca}$ έχει όλες τις στιβάδες του συμπληρωμένες, άρα έχει 0 μονήρη ηλεκτρόνια.

Το $_{8}\text{O}$ έχει στην εξωτερική του υποστιβάδα δομή $2p^4$: $\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$, άρα έχει 2 μονήρη ηλεκτρόνια.

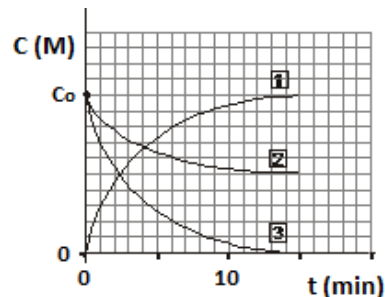
Ο $_{15}\text{P}$ έχει στην εξωτερική του υποστιβάδα δομή $3p^3$: $\uparrow \uparrow \uparrow$, άρα έχει 3 μονήρη ηλεκτρόνια.

Συνεπώς, Μονήρη e στο Ca < Μονήρη e στο O < Μονήρη e στον P.

B3.

α. Στο διάγραμμα οι καμπύλες 2 και 3 δηλώνουν τις συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Η 2 αναφέρεται στο A και η 3 στο B, γιατί το B καταναλώνεται με διπλάσιο ρυθμό από τα A, όπως προκύπτει από τους συντελεστές που έχουν στη χημική εξίσωση.

Προφανώς, η καμπύλη 1 αντιστοιχεί στο προϊόν Γ.



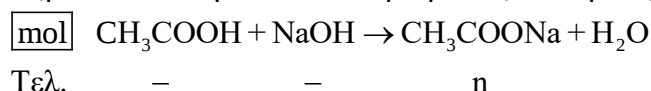
- β. i. Σωστή. Τα δύο αντιδρώντα έχουν αρχικά ίσες συγκεντρώσεις (C_0), όπως φαίνεται στο διάγραμμα. Αφού βρίσκονται στο ίδιο δοχείο τα mol των δύο αντιδρώντων αερίων είναι ίσα, δηλαδή έχουμε ισομοριακό μίγμα των Α και Β.
ii. Λανθασμένη. Το αντιδρών Β καταναλώνεται πλήρως, άρα είναι μονόδρομη.

B4.

- α. Αφού η χημική ισορροπία $A(g) + xB(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g)$ δεν μεταβάλλεται αν μεταβληθεί ο όγκος του δοχείου σημαίνει ότι τα αθροίσματα των συντελεστών των αερίων στα δύο μέρη της αντίδρασης πρέπει να είναι ίσα. Για να συμβαίνει αυτό πρέπει αφενός το Β να είναι αέριο και αφετέρου να έχει συντελεστή 2.
β. Η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, στην εξώθερμη πλευρά. Στην περίπτωση μας οδηγεί αριστερά. Επομένως, η αντίδραση, όπως είναι γραμμένη, είναι ενδόθερμη $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3\Gamma(g)$, $\Delta H > 0$.

B5.

- α. Επειδή το οκομετρούμενο διάλυμα περιέχει οξύ, το πρότυπο διάλυμα πρέπει να είναι βάση, δηλαδή το διάλυμα NaOH 0,1 M, ώστε να γίνει εξουδετέρωση.
β. Στο ισοδύναμο σημείο θα έχει γίνει στοιχειομετρικά η αντίδραση:



Το CH_3COONa διίσταται παράγοντας CH_3COO^- , τα οποία αντιδρούν με το νερό: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$ παράγοντας ιόντα υδροξυλίου. Επομένως, στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα θα είναι βασικό, όχι όμως έντονα βασικό αφού το CH_3COO^- είναι ασθενής βάση.

Για να μην υπάρχει σημαντικό σφάλμα προσδιορισμού του ισοδύναμου σημείου απαιτείται δείκτης που αλλάζει χρώμα κοντά στο ισοδύναμο σημείο, άρα να έχει pK_{HA} , περίπου, στην περιοχή [8, 11], επομένως κατάλληλος δείκτης είναι η φαινολοφθαλεΐνη με $pK_{\text{φαινολ.}} = 9,3$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

Προσδιορίζουμε αρχικά τις ενθαλπίες των δύο αντιδράσεων τέλει καύσης. Έστω ότι η ενθαλπία της αντίδρασης της τέλει καύσης του μεθανίου είναι $\Delta H_1 = -\alpha \text{ kJ}$ ($\alpha > 0$).

Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:



A / Π 0,1 ελευθερώνονται $0,1 \cdot \alpha \text{ kJ}$

Δίνεται ότι είναι $0,1 \cdot \alpha \text{ kJ} = 90 \text{ kJ} \Rightarrow \alpha = 900$.

Έστω, ότι η ενθαλπία της τέλει καύσης του αιθενίου είναι $\Delta H_2 = -\beta \text{ kJ}$ ($\beta > 0$).

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{m}{M_r} = \frac{1}{28} \text{ mol}.$$

Από την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:



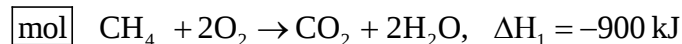
A / Π $\frac{1}{28}$ ελευθερώνονται $\frac{1}{28} \cdot \beta \text{ kJ}$

Δίνεται ότι είναι $\frac{1}{28} \cdot \beta \text{ kJ} = 50 \text{ kJ} \Rightarrow \beta = 1.400$.

Έστω ότι το μίγμα περιέχει $x \text{ mol CH}_4$, $y \text{ mol C}_2\text{H}_4$ και $\omega \text{ mol O}_2$. Θα ισχύει:

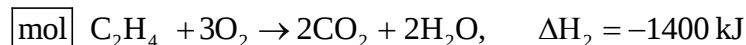
$$(x + y + \omega) \text{ mol} = 13 \text{ mol} \quad (1)$$

Για τις δύο καύσεις έχουμε:



A / Π. $x \quad 2x \quad x$ ελευθερώνονται $900 \cdot x \text{ kJ}$

και



A / Π. $y \quad 3y \quad 2y$ ελευθερώνονται $1400 \cdot y \text{ kJ}$

Από τα παραπάνω προκύπτουν δύο εξισώσεις.

Μία για το οξυγόνο που χρησιμοποιήθηκε: $2x + 3y + \frac{30\omega}{100} = \omega \Rightarrow 2x + 3y = 0,7\omega \quad (2)$.

Και μία για την παραγόμενη θερμότητα: $(900 \cdot x + 1400 \cdot y) \text{ kJ} = 3.200 \text{ kJ} \quad (3)$.

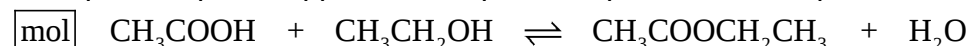
Επιλύοντας το σύστημα εξισώσεων (1), (2) και (3) βρίσκουμε:

$$x = 2, y = 1 \text{ και } \omega = 10.$$

Οπότε το αρχικό διάλυμα περιέχει 2 mol CH_4 , $1 \text{ mol C}_2\text{H}_4$ και 10 mol O_2 .

Γ2.

α. Έστω $x \text{ mol}$ από το κάθε αντιδρών μετατρέπεται σε προϊόντα για να φτάσει το σύστημα σε χημική ισορροπία. Έχουμε τον παρακάτω πίνακα μεταβολών:



Αρχ.	3	3	—	—
A / Π	x	x	x	x
X.I.	3-x	3-x	x	x

Η σταθερά χημικής ισορροπίας θα είναι:

$$K_c = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{3-x}{V} \cdot \frac{3-x}{V}} \Rightarrow 4 = \frac{x^2}{(3-x)^2} \Rightarrow 2 = \frac{x}{3-x} \Rightarrow x = 2.$$

Άρα στην χημική ισορροπία θα υπάρχουν $1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $1 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$, $2 \text{ mol CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ και $2 \text{ mol H}_2\text{O}$.

β. Έστω ότι πρέπει να αφαιρεθούν $n \text{ mol H}_2\text{O}$. Τότε, η ποσότητα του εστέρα θα

αυξηθεί κατά $y = \frac{12,5}{100} \cdot x = \frac{12,5}{100} \cdot 2 = 0,25$.

Έχουμε τον παρακάτω πίνακα μεταβολών:



Αρχ.	1	1	2	2-n
A / Π	0,25	0,25	0,25	0,25
X.I.	0,75	0,75	2,25	2,25-n

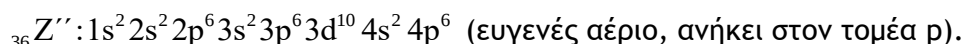
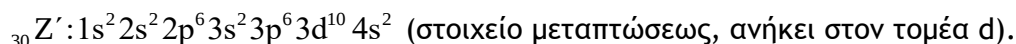
Η σταθερά χημικής ισορροπίας θα είναι:

$$K_c = \frac{\frac{2,25}{V'} \cdot \frac{2,25-n}{V'}}{\frac{0,75}{V'} \cdot \frac{0,75}{V'}} \Rightarrow 4 = \frac{2,25 \cdot (2,25-n)}{0,75 \cdot 0,75} \Rightarrow n = 1,25.$$

Άρα πρέπει να αφαιρεθούν 1,25 mol H₂O.

Γ3.

α. Τα στοιχεία της 4^{ης} περιόδου που δεν έχουν μονήρη ηλεκτρόνια, στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι τα ακόλουθα:



Το στοιχείο $_x\Sigma$ μπορεί να είναι κάποιο από τα παραπάνω, άρα μπορεί να ανήκει στον τομέα s ή στον τομέα d ή στον τομέα p.

β. Αν το οξείδιο του $_x\Sigma$ έχει ισχυρό βασικό χαρακτήρα, τότε:

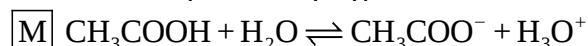
i. το $_x\Sigma$ είναι υποχρεωτικά αλκαλική γαία, δηλαδή είναι το $_{20}Z$, οπότε ανήκει στη 2^η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

ii. Σε μια περίοδο η ηλεκτροθετικότητα αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά, επομένως το $_{19}K$ (αλκάλιο) είναι ηλεκτροθετικότερο του $_{20}Z$ (αλκαλική γαία της ίδιας περιόδου).

γ. Αν το $_x\Sigma$ είναι στοιχείο με ατομικό αριθμό από 22 έως 30 τότε υποχρεωτικά είναι το $_{30}Z'$. Ως εκ τούτου, ισχύει $x-6=24$. Το στοιχείο αυτό έχει ηλεκτρονιακή δομή $_{24}\Psi: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Η δομή αυτή αποτελεί εξαίρεση από τις αρχές δόμησης, επειδή η ημισυμπληρωμένη υποστιβάδα 3d (3d⁵) είναι υψηλής σταθερότητας. Συνεπώς το στοιχείο $_{24}\Psi$ έχει 6 μονήρη ηλεκτρόνια.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Στο διάλυμα Υ1 η πραγματοποιείται ο ιοντισμός:



Δίνεται $\text{pH} = 2,5 \Rightarrow x = 10^{-2,5}$, συνεπώς στην ισορροπία θα ισχύει:

$$K_{a,\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\omega^2}{C_1 - \omega} \Rightarrow C_1 - 10^{-2,5} = \frac{(10^{-2,5})^2}{2 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow C_1 = 0,5 + 10^{-2,5} \approx 0,5.$$

Άρα, στο διάλυμα Υ1 έχουμε $C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,5 \text{ M}$.

Δ2.

Η συγκέντρωση του CH₃COONa στο τελικό ρυθμιστικό διάλυμα είναι

$$C_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{n}{V} = \frac{m/M_r}{V} = \frac{3,28/82}{0,2} \text{ M} = \frac{0,04}{0,2} \text{ M} = 0,2 \text{ M}$$

Το CH₃COONa διίσταται δίνοντας CH₃COO⁻ 0,2 M.

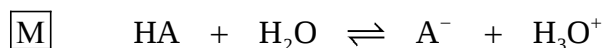
Έστω $C_2 M$ η συγκέντρωση του CH_3COOH στο Y_2 . Για το ρυθμιστικό διάλυμα (CH_3COOH / CH_3COO^-) ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_{a,CH_3COOH} \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \Rightarrow 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{C_2}{0,2} \Rightarrow C_2 = 0,1 .$$

Άρα, στο διάλυμα Y_2 έχουμε $C_{CH_3COOH} = 0,1 M$.

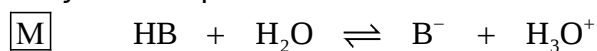
Δ3.

Έστω $C_{HA} = C M$ η ζητούμενη συγκέντρωση. Για το οξύ HA ισχύει:



ιοντ./παρ. $x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$

Για το οξύ HB έχουμε:



ιοντ./παρ. $y \qquad \qquad \qquad y \qquad \qquad y$

Στο διάλυμα θα περιέχονται οι εξής ουσίες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους:

$$[HA] = (C - x) M = C M ,$$

$$[A^-] = x M ,$$

$$[HB] = (0,1 - y) M \approx 0,1 M ,$$

$$[B^-] = y M ,$$

$$[H_3O^+] = (x + y) M = 10^{-3} M$$

Για το οξύ HB θα ισχύει η σχέση:

$$K_{a,HB} = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[HB]} \Rightarrow 6 \cdot 10^{-6} = \frac{y \cdot 10^{-3}}{0,1} \Rightarrow y = 6 \cdot 10^{-4} .$$

$$\text{Όμως } x + y = 10^{-3} \Rightarrow x = 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4} \Rightarrow x = 4 \cdot 10^{-4} .$$

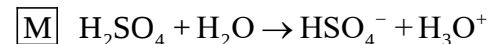
Για το οξύ HA θα ισχύει η σχέση:

$$K_{a,HA} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-6} = \frac{4 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3}}{C} \Rightarrow C = 0,2 . \text{ Άρα } C_{HA} = 0,2 M .$$

Δ4.

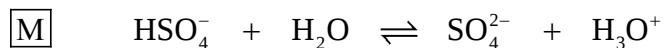
Έστω $C M$ η αρχική συγκέντρωση του θεικού οξέος.

Ο πρώτος ιοντισμός του θεικού οξέος είναι μονόδρομη αντίδραση, οπότε



Τελ. $- \qquad \qquad \qquad C \qquad \qquad C$

Τα όξινα θειικά ιόντα ιοντίζονται μερικώς, ως εξής:



Αρχ. $C \qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad C$

ιοντ./παρ. $z \qquad \qquad \qquad z \qquad \qquad z$

X.I. $C - z \qquad \qquad \qquad z \qquad \qquad C + z$

Από το pH , λαμβάνοντας υπόψη και την υπόδειξη, έχουμε

$$[H_3O^+] = C + z = 10^{-0,96} \Rightarrow [H_3O^+] = C + z = 0,11 \quad (1)$$

Στην ισορροπία ισχύει:

$$K_{a, \text{HSO}_4^-} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} \Rightarrow \frac{11}{9} \cdot 10^{-2} = \frac{z \cdot 0,11}{C - z} \Rightarrow C - z = 9z \Rightarrow C = 10z \text{ (2)}.$$

Από τις δύο σχέσεις (1) και (2) προκύπτει ότι $z = 0,01$ και $C = 0,1$.

Επομένως, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,1 \text{ M}$.

Επιμέλεια: Πάγκαλος Σπύρος - Παπαστεργιάδης Θωμάς

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς