



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

ΧΗΜΕΙΑ

Γ' Γενικού Λυκείου
Θετικών Σπουδών

Τετάρτη 11 Απριλίου 2018 | Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΘΕΜΑΤΑ

ΘΕΜΑ Α

Για τις προτάσεις **A1** έως και **A4** να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της πρότασης και, δίπλα, το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή επιλογή.

A1. Το τροχιακό της στιβάδας L , στο οποίο οι κβαντικοί αριθμοί m_l , l , n έχουν διαδοχικές τιμές, είναι το:

- α. $2s$
- β. $2p_x$
- γ. $2p_y$
- δ. $2p_z$

Μονάδες 5

A2. Σε υδατικό διάλυμα X προσθέτουμε νερό, χωρίς μεταβολή της θερμοκρασίας του, μέχρι να διπλασιαστεί ο όγκος του και παρατηρείται αισθητή αύξηση του pH του διαλύματος. Το διάλυμα X μπορεί να είναι:

- α. Διάλυμα $NaOH$ 1 M.
- β. Διάλυμα HNO_3 1 M.
- γ. Διάλυμα $NaNO_3$ 1 M.
- δ. Διάλυμα NH_3 1 M – NH_4Cl 1M.

Μονάδες 5



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

- A3.** Σε δοχείο εισάγεται ποσότητα αέριας NH_3 η οποία, σε κατάλληλες συνθήκες, διασπάται σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $2\text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$. Η αύξηση του όγκου του δοχείου με σταθερή την αρχική ποσότητα της NH_3 και τη θερμοκρασία έχει ως αποτέλεσμα:
- α.** την αύξηση της απόδοσης και την ελάττωση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται ώστε να επέλθει ισορροπία.
 - β.** την αύξηση της απόδοσης και την αύξηση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται ώστε να επέλθει ισορροπία.
 - γ.** την ελάττωση της απόδοσης και την ελάττωση του χρονικού διαστήματος που απαιτείται ώστε να επέλθει ισορροπία.
 - δ.** την αύξηση της απόδοσης ενώ το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία δεν αλλάζει.

Μονάδες 5

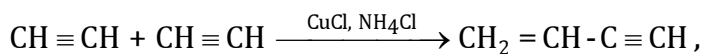
- A4.** Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$, $\Delta H > 0$. Για να μετατοπιστεί η ισορροπία αυτή προς τα δεξιά μπορούμε:
- α.** να προσθέσουμε μικρή ποσότητα καταλύτη.
 - β.** να προσθέσουμε ποσότητα CO υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία.
 - γ.** να αυξήσουμε τη θερμοκρασία.
 - δ.** να προσθέσουμε μικρή ποσότητα C υπό σταθερό όγκο και θερμοκρασία.

Μονάδες 5

- A5.** 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.** Η σταθερά K_c της ισορροπίας $\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} \rightleftharpoons \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$, $\Delta H \approx 0$, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
 - β.** Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH ισούται με το απορροφούμενο ή εκλυόμενο ποσό θερμότητας q , εφόσον η αντίδραση πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία.
 - γ.** Το ${}^3\text{Li}$ έχει πολύ μεγάλη ενέργεια 2^{ου} ιοντισμού E_{i_2} .
 - δ.** Για την εργαστηριακή διάκριση της CH_3OH από την $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε όξινο διάλυμα KMnO_4 .
 - ε.** Ο διμερισμός του ακετυλενίου, σε κατάλληλες συνθήκες, προς σχηματισμό βινυλοακετυλενίου σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

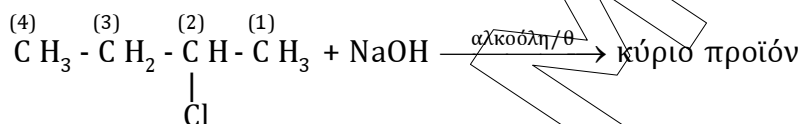


είναι οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Β

B1. Δίνεται η αντίδραση:



Να συμπληρώσετε την παραπάνω χημική εξίσωση και να εξηγήσετε ποιος από τους άνθρακες οξειδώνεται και ποιος ανάγεται:

Δίνεται η σειρά ηλεκτραρνητικότητας: $\text{Cl} > \text{C} > \text{H}$

Μονάδες 3

B2. Να εξηγήσετε τις παρακάτω προτάσεις:

α. Το μέγεθος του ιόντος ${}_{16}\text{S}^{2-}$ είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος του ιόντος ${}_{19}\text{K}^+$.

β. Δίνεται η ισορροπία: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}), \Delta H > 0, K_{c,1} = 16$ (στους $\theta_1^\circ\text{C}$).

Τότε, στους $\theta_2 > \theta_1^\circ\text{C}$, για την ισορροπία $\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g})$, ισχύει ότι $K_{c,2} < 0,25$.

Μονάδες 6

B3. Να μεταφέρετε στο τετράδιό σας τον παρακάτω πίνακα συμπληρωμένο:

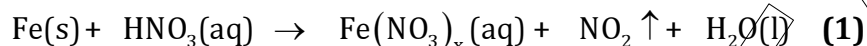
Ηλεκτρονιακή δόμηση	Περίοδος Π.Π.	Τομέας Π.Π.	Ομάδα Π.Π.
$1s^2$			
	4η		6η

Μονάδες 4



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

B4. Δίνεται αντίδραση:



α. Να συμπληρώσετε την χημική εξίσωση (1) βάζοντας τους συντελεστές συναρτήσκει του αριθμού οξείδωσης x του Fe.

Μονάδες 2

β. Στην παραπάνω αντίδραση (1), ο σίδηρος (Fe) αποκτά αριθμό οξείδωσης $x = +3$ που ταυτίζεται με το φορτίο του σταθερότερου ιόντος του. Να εξηγήσετε, κάνοντας τις ηλεκτρονιακές δομήσεις του ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ και του ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ στη θεμελιώδη τους κατάσταση, γιατί το ιόν ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ είναι σταθερότερο.

Μονάδες 2

γ. Στο εργαστήριο χημείας εκτελούμε, στην ίδια θερμοκρασία, τα παρακάτω πειράματα όπου, σε τέσσερα (4) υδατικά διαλύματα HNO_3 προσθέτουμε περίσσεια σκόνης Fe διαφορετικού μεγέθους κόκκων και πραγματοποιείται η παραπάνω αντίδραση (1). Σε κάθε πείραμα υπολογίζουμε την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης καθώς και τον όγκο του αερίου NO_2 που παράγεται σε STP. Τα αποτελέσματα των τεσσάρων πειραμάτων φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πείραμα	Αρχική συγκέντρωση HNO_3	Όγκος διαλύματος HNO_3	Μέγεθος κόκκων Fe	Αρχική ταχύτητα αντίδρασης	Όγκος NO_2 σε STP
1 ^ο	2 M	50 mL	20 nm	U_1 M/s	V_1 L
2 ^ο	4 M	50 mL	20 nm	U_2 M/s	V_2 L
3 ^ο	4 M	100 mL	10 nm	U_3 M/s	V_3 L
4 ^ο	2 M	100 mL	30 nm	U_4 M/s	V_4 L

γ1. Η σχέση που συνδέει τις αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης είναι:

I) $U_3 > U_2 > U_4 > U_1$

II) $U_2 > U_3 > U_1 > U_4$

III) $U_4 > U_1 > U_2 > U_3$

IV) $U_3 > U_2 > U_1 > U_4$

Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.

Μονάδα 1

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Μονάδες 3



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

- β. Να γράψετε το είδος του υβριδισμού του κάθε ατόμου άνθρακα, καθώς και το πλήθος των σίγμα (σ) και των πι (π) δεσμών που υπάρχουν στην ένωση Π.

Μονάδες 4

- Γ3. Ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Κ) ίση με 18 g αντιδρά πλήρως με περίσσεια διαλύματος $I_2 / NaOH$ οπότε σχηματίζονται 118,2 g κίτρινου ιζήματος.

Σε ένα δοχείο που περιέχει άλλα 18 g της αλκοόλης (Κ), προσθέσουμε ταυτόχρονα λ mol $HCOOH$ και μ mol CH_3COOH οπότε, σε θερμοκρασία θ °C, παράγονται οι εστέρες (Λ) και (Μ) αντίστοιχα και αποκαθίσταται ομογενής ισορροπία.

Το μίγμα της ισορροπίας μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 300 mL διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 0,2 M παρουσία H_2SO_4 ενώ, παράλληλα εκλύεται αέριο που θολώνει το ασβεστόνερο όγκου 1,12 L σε STP.

- α. Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των (Κ), (Λ) και (Μ).

Μονάδες 3

- β. Να βρείτε τα λ mol του $HCOOH$ και τα μ mol του CH_3COOH που προσθέσαμε στο δοχείο.

Μονάδες 8

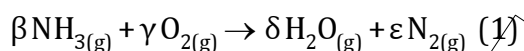
- γ. Να βρείτε την απόδοση α_1 και α_2 (με κλασματική μορφή) της κάθε εστεροποίησης.

Μονάδες 2

Δίνονται οι σχετικές ατομικές μάζες (A_r): $C=12$, $H=1$, $O=16$, $I=127$ και ότι στην θερμοκρασία θ °C οι σταθερές ισορροπίας για τις δύο αντιδράσεις εστεροποίησης της αλκοόλης (Κ) με το $HCOOH$ και με το CH_3COOH είναι αντίστοιχα $K_{c,1} = K_{c,2} = 4$.

ΘΕΜΑ Δ

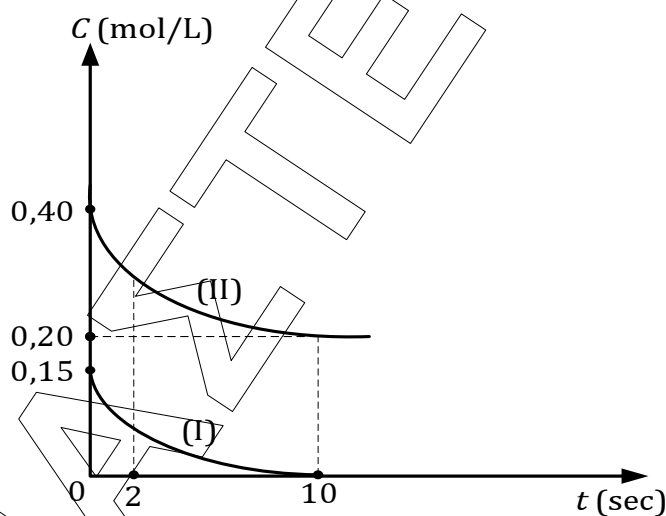
Δ1. Δίνεται η παρακάτω χημική εξίσωση:



Να βρείτε τους συντελεστές β , γ , δ και ε (μικρότερη ακέραια αναλογία) στην παραπάνω οξειδοαναγωγική αντίδραση. (1).

Μονάδες 2

Δ2. Τη χρονική στιγμή $t = 0 \text{ sec}$ εισάγονται, σε κλειστό και κενό δοχείο σταθερού όγκου $V = 2 \text{ L}$, ορισμένες ποσότητες NH_3 και O_2 και σε κατάλληλες συνθήκες αντιδρούν μεταξύ τους σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση (1). Στο παρακάτω διάγραμμα δίνονται οι καμπύλες αντίδρασης (I) και (II) για δυο από τα σώματα που συμμετέχουν στην αντίδραση:



α. Να βρείτε την μέση ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξη μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Μονάδες 4

β. Ποια από τις παρακάτω τιμές μπορεί να είναι η μέση ταχύτητα κατανάλωσης της NH_3 για το χρονικό διάστημα Δt από $t = 0$ έως $t = 2 \text{ sec}$:

I) $v_{\text{NH}_3} = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

II) $v_{\text{NH}_3} = 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

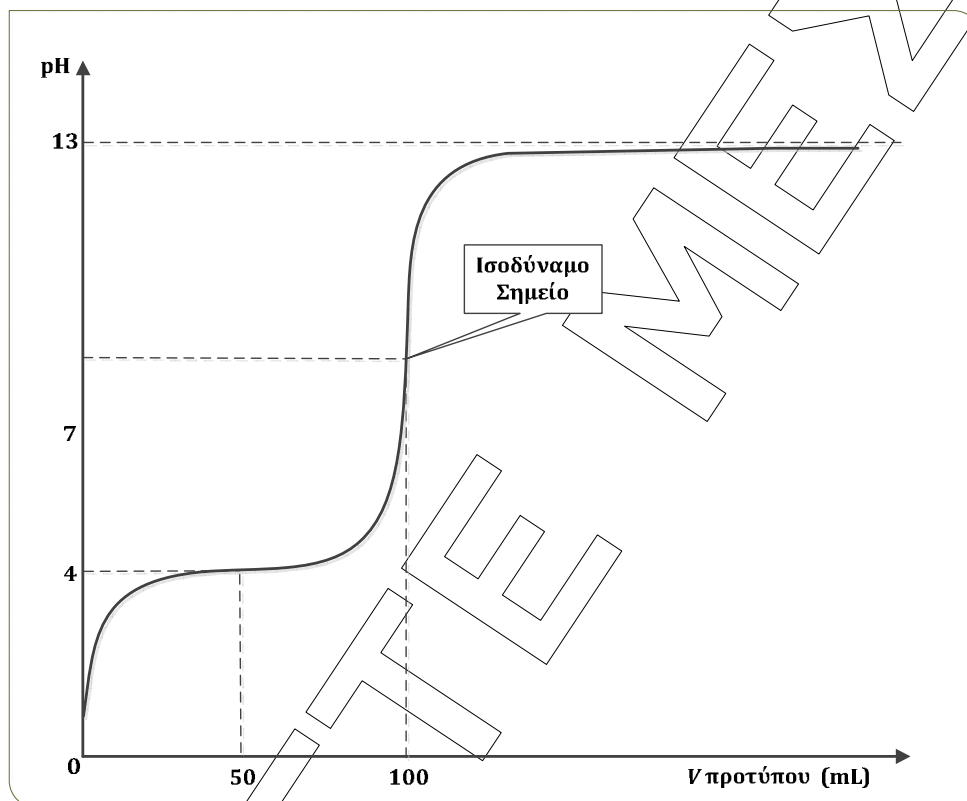
III) $v_{\text{NH}_3} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

IV) $v_{\text{NH}_3} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$

Μονάδες 2

2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

- Δ3.** Υδατικό διάλυμα (Υ1) HCOOH όγκου 100 mL, στο οποίο έχουμε προσθέσει λίγες σταγόνες δείκτη ΗΔ που είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ, ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH , οπότε προκύπτει η παρακάτω καμπύλη ογκομέτρησης:



- α.** Να δείξετε με βάση την παραπάνω καμπύλη ογκομέτρησης ότι η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος NaOH είναι 0,1 M.

Μονάδες 2

- β.** Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση C_1 M του ογκομετρούμενου διαλύματος (Υ1).

Μονάδες 2

- γ.** Να υπολογίσετε το λόγο των συγκεντρώσεων των συζυγών μορφών του δείκτη $[\text{HΔ}]/[\Delta^-]$ στο ογκομετρούμενο διάλυμα (Υ1).

Μονάδες 6

- δ.** Να υπολογίσετε τα ελάχιστα mol Mg που πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του ογκομετρούμενου διαλύματος (Υ1), χωρίς μεταβολή του όγκου, καθώς και τον όγκο (σε STP) του αερίου που θα εκλυθεί, ώστε να προκύψει διάλυμα (Υ2) με $\text{pH} = 8,5$.

Μονάδες 7



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

Δίνεται ότι:

- Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ όπου για το νερό είναι $K_w = 10^{-14}$ και για τον δείκτη ΗΔ είναι $pK_a = 7,5$.
- Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις σε όλα τα διαλύματα.

ΕΙΝΑΣΤΕ ΜΕΣΑ



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

ΧΗΜΕΙΑ

Γ' Γενικού Λυκείου
Θετικών Σπουδών

Τετάρτη 11 Απριλίου 2018 | Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

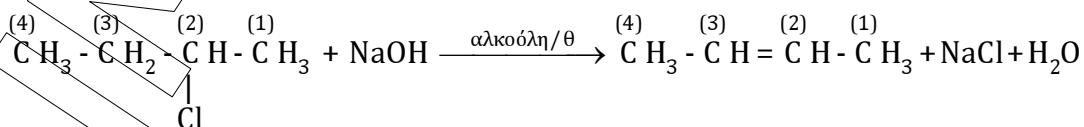
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A1. δ
A2. β
A3. β
A4. γ
A5. α. Λάθος
β. Λάθος
γ. Σωστή
δ. Σωστή
ε. Σωστή

ΘΕΜΑ Β

B1. Η χημική εξίσωση είναι:



Οι C(1) και C(4) δε μεταβάλλουν τον αριθμό οξειδωσής τους (Α.Ο = -3).

Ο C(2) ανάγεται καθώς μειώνεται ο Α.Ο. του από 0 σε -1.

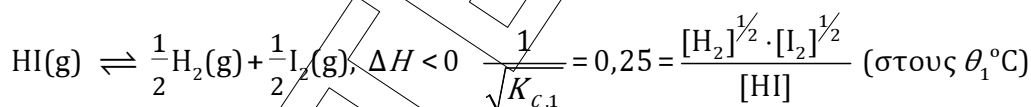
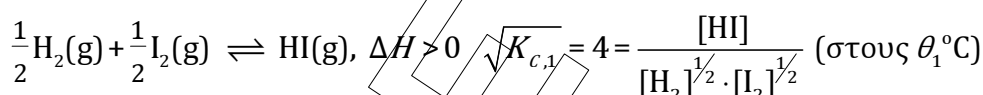
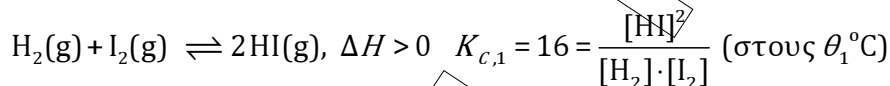
Ο C(3) οξειδώνεται καθώς αυξάνεται ο Α.Ο. του από -2 σε -1.



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

- B2 α.** Οι ηλεκτρονιακές δομές των δυο ιόντων είναι ίδιες (είναι ισοηλεκτρονιακά):
 ${}_{16}\text{S}^{2-}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
 ${}_{19}\text{K}^+: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Έτσι, τα δύο ιόντα έχουν το ίδιο πλήθος ηλεκτρονιακών στιβάδων (ίδιο $n_{\text{εξ}}$) όμως το ${}_{19}\text{K}^+$ έχει μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο από το ${}_{16}\text{S}^{2-}$.
Επειδή λοιπόν, ο πυρήνας του ${}_{16}\text{S}^{2-}$ έχει μικρότερο φορτίο (16p) από του ${}_{19}\text{K}^+$ (19p), η ελκτική δύναμη του πυρήνα του ${}_{16}\text{S}^{2-}$ στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι μικρότερη από του ${}_{19}\text{K}^+$, οπότε το ${}_{16}\text{S}^{2-}$ έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το ${}_{19}\text{K}^+$.

- β.** Ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις :

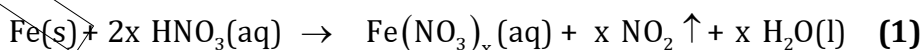


Επειδή η τελευταία αντίδραση είναι εξώθερμη ($\Delta H < 0$) αν αυξήσουμε τη θερμοκρασία στους $\theta_2 > \theta_1^\circ\text{C}$, μειώνεται η τιμή της σταθεράς ισορροπίας και ισχύει ότι: $K_{c,2} < 0,25$.

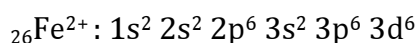
- B3.** Ο συμπληρωμένος πίνακας είναι:

Ηλεκτρονιακή δόμηση	Περίοδος Π.Π.	Τομέας Π.Π.	Ομάδα Π.Π.
$1s^2$	1 ^η	s	18 ^η ή VIII _A
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	4 ^η	d	6 ^η

- B4. α.** Η συμπληρωμένη χημική εξίσωση (1) είναι:

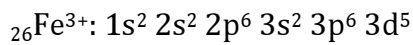


- β.** Οι ηλεκτρονιακές δομές του ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ και του ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ στη θεμελιώδη τους κατάσταση είναι:





2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης



Παρατηρούμε ότι στο ιόν ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ η υποστιβάδα 3d είναι ημισυμπληρωμένη (με 5 ηλεκτρόνια) και έτσι η δομή αυτή έχει μεγαλύτερη σταθερότητα σε σχέση με αυτήν του ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$ που δεν έχει ημισυμπληρωμένη την υποστιβάδα 3d (έχει 6 ηλεκτρόνια). Άρα το ιόν ${}_{26}\text{Fe}^{3+}$ είναι σταθερότερο.

γ1. Η σχέση που συνδέει τις αρχικές ταχύτητες της αντίδρασης είναι η:

$$\text{IV) } U_3 > U_2 > U_1 > U_4$$

Αιτιολόγηση:

Η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης επηρεάζεται από την αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος HNO_3 και από την επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος Fe. Συγκεκριμένα, **η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του HNO_3 αυξάνει την αρχική ταχύτητα της αντίδρασης** γιατί αυξάνει τις αποτελεσματικές συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων. Επίσης, **με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων του Fe** αυξάνεται η επιφάνεια επαφής του στερεού αντιδρώντος, αυξάνονται οι αποτελεσματικές συγκρούσεις μεταξύ των αντιδρώντων και **αυξάνεται η αρχική ταχύτητα της αντίδρασης**.

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα για τα 4 πειράματα προκύπτει ότι:

- Στο 3^ο πείραμα που έχουμε ταυτόχρονα τη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος HNO_3 και το μικρότερο μέγεθος κόκκων Fe, θα έχουμε τη μεγαλύτερη αρχική ταχύτητα της αντίδρασης.
- Στο 4^ο πείραμα που έχουμε ταυτόχρονα τη μικρότερη αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος HNO_3 και το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων Fe, θα έχουμε τη μικρότερη αρχική ταχύτητα της αντίδρασης.
- Μεταξύ του 1^{ου} και του 2^{ου} πειράματος που έχουμε ίδιο μέγεθος κόκκων Fe τη μεγαλύτερη αρχική ταχύτητα αντίδρασης θα έχουμε στο 2^ο πείραμα όπου έχουμε τη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του αντιδρώντος HNO_3 .

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει τελικά για τις αρχικές ταχύτητες ότι:

$$U_3 > U_2 > U_1 > U_4$$



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

γ2. Η σχέση που συνδέει τους όγκους του NO_2 που παράγονται είναι η:

$$\text{I)} \quad V_3 > V_2 = V_4 > V_1$$

Αιτιολόγηση:

Με δεδομένο ότι σε κάθε πείραμα προσθέτουμε περίσσεια σκόνης Fe, ο όγκος του παραγόμενου αερίου NO_2 στις ίδιες συνθήκες (STP) εξαρτάται μόνο από τα αρχικά mol του HNO_3 . Συγκεκριμένα, **όσο αυξάνονται τα αρχικά mol του HNO_3 θα αυξάνεται και ο όγκος του παραγόμενου αερίου NO_2 στις ίδιες συνθήκες.**

Με βάση τα δεδομένα του πίνακα για τα 4 πειράματα προκύπτει ότι:

- Στο 1^ο πείραμα: $n_1 = C_1 \cdot V_1 = 2 \cdot 0,05 = 0,1 \text{ mol HNO}_3$
- Στο 2^ο πείραμα: $n_2 = C_2 \cdot V_2 = 4 \cdot 0,05 = 0,2 \text{ mol HNO}_3$
- Στο 3^ο πείραμα: $n_3 = C_3 \cdot V_3 = 4 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ mol HNO}_3$
- Στο 4^ο πείραμα: $n_4 = C_4 \cdot V_4 = 2 \cdot 0,1 = 0,2 \text{ mol HNO}_3$

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει τελικά για τους όγκους παραγόμενου αερίου NO_2 στις ίδιες συνθήκες ότι:

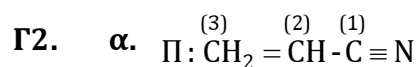
$$V_3 > V_2 = V_4 > V_1$$

ΘΕΜΑ Γ

- Γ1. A: $\text{CH} \equiv \text{CH}$
B: $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$
Γ: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
Δ: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{Cl}$
E: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{MgCl}$
Z: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
Θ: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COONa}$



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

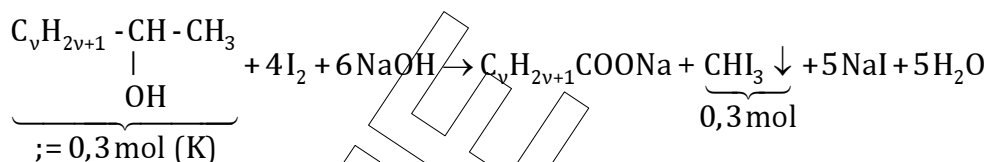


- β. Ο C (1) έχει υβριδισμό sp
Ο C (2) έχει υβριδισμό sp^2
Ο C (3) έχει υβριδισμό sp^2
Η ένωση Π έχει 6 σίγμα (σ) και 3 πι (π) δεσμούς.

Γ3. α. Βρίσκουμε τα mol του ιωδοφορμίου (CHI_3) που είναι το κίτρινο ίζημα:

$$n = \frac{m}{Mr} = \frac{118,2}{394} = 0,3 \text{ mol}$$

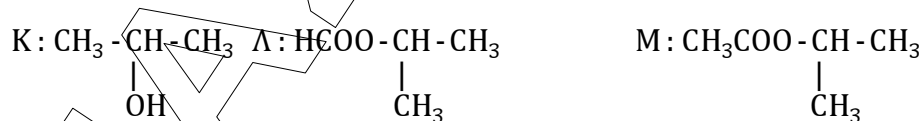
Η αλκοόλη (K) δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση από την οποία βρίσκουμε τα mol της:



Για την αλκοόλη (K) βρίσκουμε τη σχετική μοριακή μάζα και στη συνέχεια το v :

$$Mr = \frac{m}{n} = \frac{18}{0,3} = 60 \Rightarrow 14v + 46 = 60 \Leftrightarrow v = 1$$

Άρα ο συντακτικός τύπος της (K) και των εστέρων (Λ) και (Μ) είναι:



- β. Στο δοχείο που περιέχει άλλα 0,3 mol της αλκοόλης (K), προσθέτουμε ταυτόχρονα μ mol HCOOH και λ mol CH_3COOH οπότε αποκαθίστανται οι παρακάτω ισορροπίες εστεροποίησης:



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{HCOO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Αρχικά (mol)	λ	0,3	-	-
Α. / Π. (mol)	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			
Αρχικά (mol)	μ	0,3	-	-
Α. / Π. (mol)	$-\psi$	$-\psi$	$+\psi$	$+\psi$

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας στο δοχείο περιέχονται:

HCOOH: $(\lambda - x)$ mol,

(K): $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$: $[0,3 - (x + \psi)]$ mol,

(Λ): $\text{HCOO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$: x mol,

H₂O: $(x + \psi)$ mol,

CH₃COOH: $(\mu - \psi)$ mol,

(M): $\text{CH}_3\text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_3$: ψ mol,

Για τις σταθερές ισορροπίας των δυο εστεροποιήσεων ισχύουν:

$$K_{c,1} = \frac{[\Lambda] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{K}]} \Rightarrow \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{(x + \psi)}{V}}{\frac{\lambda - x}{V} \cdot \frac{[0,3 - (x + \psi)]}{V}} = 4 \Leftrightarrow$$

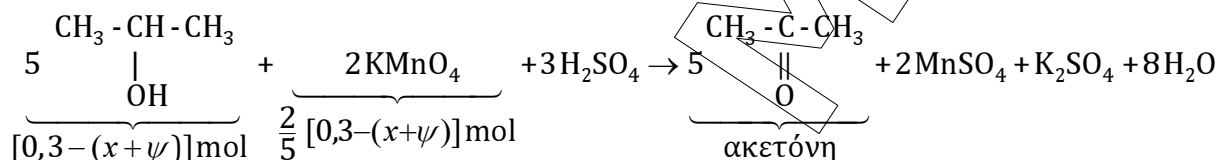
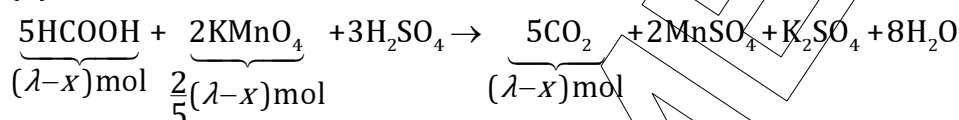
$$\Leftrightarrow \frac{x \cdot (x + \psi)}{(\lambda - x) \cdot [0,3 - (x + \psi)]} = 4 \quad (1)$$



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

$$K_{c,2} = \frac{[M] \cdot [H_2O]}{[CH_3COOH] \cdot [K]} \Rightarrow \frac{\frac{\psi}{V} \cdot \frac{(x+\psi)}{V}}{\frac{\mu-\psi}{V} \cdot \frac{[0,3-(x+\psi)]}{V}} = 4 \Leftrightarrow \frac{\psi \cdot (x+\psi)}{(\mu-\psi) \cdot [0,3-(x+\psi)]} = 4 \quad (2)$$

Από το μίγμα της ισορροπίας οξειδώνονται μόνο το HCOOH και η αλκοόλη (K):



Για το CO₂ που είναι το αέριο που εκλύεται και θολώνει το ασβεστόνερο τα mol του είναι:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{1,12}{22,4} = 0,05 \text{ mol} \Rightarrow \lambda - x = 0,05 \quad (3)$$

Τα mol του KMnO₄ που αποχρωματίστηκαν από το μίγμα της ισορροπίας είναι:

$$n = C \cdot V = 0,2 \cdot 0,3 = 0,06 \text{ mol} \Rightarrow \frac{2}{5}(\lambda - x) + \frac{2}{5}[0,3 - (x + \psi)] = 0,06 \Leftrightarrow$$
$$(\lambda - x) + [0,3 - (x + \psi)] = 0,15 \quad (4)$$

Από τις εξισώσεις (3) και (4) προκύπτει ότι:

$$[0,3 - (x + \psi)] = 0,1 \quad (5) \quad \text{και} \quad (x + \psi) = 0,2 \quad (6)$$

Από τις εξισώσεις (1), (3), (5) και (6) προκύπτει ότι: $x = 0,1$ (7)

Από τις εξισώσεις (3) και (7) προκύπτει ότι: $\lambda = 0,15 \text{ mol}$

Από τις εξισώσεις (6) και (7) προκύπτει ότι: $\psi = 0,1$ (8)

Τέλος από τις εξισώσεις (2), (5), (6), (7) και (8) προκύπτει ότι:

$$\mu = 0,15 \text{ mol}$$



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

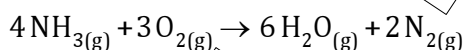
γ. Οι αποδόσεις των δύο εστεροποιήσεων είναι αντίστοιχα:

$$\alpha_1 = \frac{\text{ποσότητα εστέρα (Λ) πραγματική}}{\text{ποσότητα εστέρα (Λ) θεωρητική}} = \frac{x}{0,15} = \frac{0,1}{0,15} \Leftrightarrow \alpha_1 = \frac{2}{3}$$

$$\alpha_2 = \frac{\text{ποσότητα εστέρα (Μ) πραγματική}}{\text{ποσότητα εστέρα (Μ) θεωρητική}} = \frac{\psi}{0,15} = \frac{0,1}{0,15} \Leftrightarrow \alpha_2 = \frac{2}{3}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Οι συντελεστές στην οξειδοαναγωγική αντίδραση. (1) είναι $\beta = 4, \gamma = 3, \delta = 6$ και $\varepsilon = 2$ όποτε η εξίσωση (1) είναι:



Δ2. α. Οι καμπύλες (I) και (II) αφορούν τα αντιδρώντα NH_3 και O_2 καθώς οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται με την πάροδο του χρόνου. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης ισχύει για τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης:

$$v = \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{4\Delta t} = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{3\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{6\Delta t} = \frac{\Delta[\text{N}_2]}{2\Delta t} \quad (1)$$

Από την σχέση (1) προκύπτει ότι:

$$\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta[\text{O}_2]} = \frac{4}{3} \quad (2)$$

Από την έναρξη της αντίδρασης ($t = 0$) μέχρι την ολοκλήρωσή της ($t = 10 \text{ sec}$) για τις καμπύλες (I) και (II) ισχύει ότι:

$$\frac{\Delta[\text{II}]}{\Delta[\text{I}]} = \frac{-0,2}{-0,15} = \frac{4}{3} \quad (3)$$

Άρα η καμπύλη (I) αντιστοιχεί στο O_2 και η καμπύλη (II) στην NH_3 .

Οπότε προκύπτει ο παρακάτω πίνακας τιμών:

	$4\text{NH}_{3(g)} + 3\text{O}_{2(g)} \rightarrow 6\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{N}_{2(g)}$			
Αρχικά ($t = 0$)	0,40 M	0,15 M	-	-
Α. / Π.	-0,20 M	-0,15 M	0,30 M	0,10 M
Τελικά ($t = 10 \text{ s}$)	0,20 M	-	0,30 M	0,10 M



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

Τελικά από τη σχέση (1) προκύπτει για τη μέση ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξη μέχρι την ολοκλήρωσή της:

$$v = -\frac{\Delta[\text{NH}_3]}{4\Delta t} = -\frac{0,20 - 0,40}{4 \cdot 10} = \frac{0,20}{4 \cdot 10} \quad \text{ή} \quad v = 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

β. IV) $v_{\text{NH}_3} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$.

Αιτιολόγηση (δεν απαιτείται):

Ισχύει ότι η μέση ταχύτητα κατανάλωσης της NH_3 από την έναρξη μέχρι την ολοκλήρωσή της αντίδρασης είναι $v_{\text{NH}_3(0-10)} = 4 \cdot v = 4 \cdot 0,005 = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$.

Ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης της NH_3 μειώνεται με φθίνοντα ρυθμό, όπως φαίνεται και από την καμπύλη (II) που αντιστοιχεί στην NH_3 . Έτσι, η μέση ταχύτητα κατανάλωσης της NH_3 για το χρονικό διάστημα $t = 0$ έως $t = 2$ sec πρέπει να είναι μεγαλύτερος από αυτόν του χρονικού διαστήματος $t = 0$ έως $t = 10$ sec δηλαδή, πρέπει να είναι

$$v_{\text{NH}_3(0-2)} > v_{\text{NH}_3(0-10)} = 0,02 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$$

Από τις τιμές που έχουν δοθεί η μόνη που συμφωνεί με την διαπίστωση αυτή είναι η: IV) $v_{\text{NH}_3} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{s}}$.

- Δ3. α. Με τη συνεχή προσθήκη διαλύματος NaOH το pH τείνει στην τιμή του pH του διαλύματος που προσθέτουμε. Παρατηρούμε από την καμπύλη ογκομέτρησης ότι με συνεχή προσθήκη πρότυπου διαλύματος NaOH το pH τείνει στην τιμή $\text{pH} = 13$.

Έτσι, πρέπει το pH του πρότυπου διαλύματος NaOH να είναι $\text{pH} = 13$ και το $\text{pOH} = \text{pK}_w - \text{pH} = 14 - 13 = 1$.

	NaOH	\rightarrow	Na^+	+	OH^-
Αρχικά	C M		-		-
Τελικά	-		C M		C M

Αφού $\text{pOH} = 1$, πρέπει $[\text{OH}^-] = 10^{-1}\text{M}$ άρα $C = 10^{-1}\text{M}$.



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

β. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης έχουν προστεθεί:

$$n = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol NaOH}$$

$$n = C_1 \cdot V_1 = C_1 \cdot 0,1 \text{ mol HCOOH}$$

	HCOOH	NaOH	HCOONa	H ₂ O
Αρχικά (mol)	0,01	0,1C ₁	-	
Α. / Π. (mol)	-0,01	-0,01	0,01	
Τελικά (mol)	-		0,01	

Άρα, πρέπει $0,1C_1 - 0,01 = 0 \Rightarrow C_1 = 0,1 \text{ M}$.

γ. Τη στιγμή που έχουν προστεθεί 50 mL πρότυπου διαλύματος NaOH όταν δηλαδή έχουν προστεθεί $n = C \cdot V = 0,1 \cdot 0,05 = 0,005 \text{ mol NaOH}$, έχει γίνει ημιεξουδετέρωση του ογκομετρούμενου διαλύματος HCOOH:

	HCOOH	NaOH	HCOONa	H ₂ O
Αρχικά (mol)	0,01	0,005	-	
Α. / Π. (mol)	-0,005	-0,005	0,005	
Τελικά (mol)	0,005	-	0,005	

Δηλαδή, προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα: HCOOH / HCOO⁻:

$$\text{HCOOH}, C_{\text{οξέος}} = \frac{0,005}{0,15} = \frac{1}{30} \text{ M}$$

$$\text{HCOO}^-, C_{\text{βάσης}} = \frac{0,005}{0,15} = \frac{1}{30} \text{ M} \quad (\text{HCOONa} \rightarrow \text{HCOO}^- + \text{Na}^+)$$

Εφαρμόζουμε την εξίσωση Henderson- Hasselbalch για το ρυθμιστικό διάλυμα:

$$\text{pH} = \text{pKa}(\text{HCOOH}) + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} = \text{pKa}(\text{HCOOH}) + \log \frac{\frac{1}{30}}{\frac{1}{30}} = \text{pKa}(\text{HCOOH})$$



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

Από την καμπύλη ογκομέτρησης τη στιγμή αυτή προκύπτει ότι $pH = 4$ άρα:

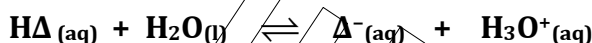
$$PKa(HCOOH) = pH = 4 \Rightarrow Ka(HCOOH) = 10^{-4}$$

Στο ογκομετρούμενο διάλυμα:

	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$
Αρχικά	$10^{-1} M$
I. I.	$(10^{-1} - x) M$ $x M$ $x M$

$$K_a(HCOOH) = \frac{\varphi^2}{10^{-1} - \varphi} \approx \frac{\varphi^2}{10^{-1}} \Rightarrow \varphi = \sqrt{10^{-4} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-5}} \Rightarrow [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 10^{-2.5} M$$

Στο ογκομετρούμενο διάλυμα ο δείκτης ΗΔ που έχουμε προσθέσει (λίγες σταγόνες) είναι ασθενές οξύ οπότε στο υδατικό διάλυμα ιοντίζεται ως εξής:



Εκφράζουμε την σταθερά ιοντισμού (K_a) του ΗΔ:

$$K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-] \cdot [H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma}}{[H\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{[H_3O^+]_{\delta/\tau\omicron\varsigma}}{K_a(H\Delta)} \quad (1)$$

Ισχύει ότι $PKa(H\Delta) = 7,5$ οπότε: $K_a(H\Delta) = 10^{-7.5}$

Από τη σχέση (1) τελικά προκύπτει ότι ο λόγος των συγκεντρώσεων των συζυγών μορφών του δείκτη είναι:

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{10^{-2.5}}{10^{-7.5}} \Rightarrow \frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = 10^5$$

δ. Στα 100 mL ογκομετρούμενου διαλύματος (Υ1) περιέχονται:

$$n = C_1 \cdot V_1 = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol HCOOH}$$

Έστω ότι τα ελάχιστα mol Mg που πρέπει να προσθέσουμε είναι σε ω mol, οπότε διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

Περίπτωση 1^η: Αν τα HCOOH και Mg αντιδράσουν πλήρως ($\omega = 0,005$ mol), τότε:



2018 | Φάση 2 | Διαγωνίσματα Επανάληψης

	$2\text{HCOOH} + \text{Mg} \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Mg} + \text{H}_2 \uparrow$			
Αρχικά (mol)	0,01	0,005	-	-
A. / Π. (mol)	-0,01	-0,005	0,005	0,005
Τελικά (mol)	-	-	0,005	0,005

Στο τελικό διάλυμα (Υ2) περιέχεται μόνο το $(\text{HCOO})_2\text{Mg}$ με συγκέντρωση:

$$C_2 = \frac{n}{V_2} = \frac{0,005}{0,1} = 0,05 \text{ M}$$

	$(\text{HCOO})_2\text{Mg} \rightarrow 2 \text{HCOO}^- + \text{Mg}^{2+}$		
Αρχικά	0,05 M	-	-
Τελικά	-	10^{-1} M	0,05 M

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \nrightarrow$ (το $\text{Mg}(\text{OH})_2$ είναι ισχυρή βάση)

	$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$		
Αρχικά	10^{-1} M	-	-
I. I.	$(10^{-1} - \varphi) \text{ M}$	$\varphi \text{ M}$	$\varphi \text{ M}$

$$K_a(\text{HCOOH}) \cdot K_b(\text{HCOO}^-) = K_w \Rightarrow K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HCOOH})} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{\varphi^2}{10^{-1} - \varphi} \approx \frac{\varphi^2}{10^{-1}} \Rightarrow \varphi = [\text{OH}^-] = 10^{-5,5} \text{ M}$$

Άρα $\text{pOH} = 5,5$ και $\text{pH} = 8,5$ (Δεκτή περίπτωση)

Περίπτωση 2^η: Αν το HCOOH περισσεύει ($\omega < 0,005 \text{ mol}$), τότε προκύπτει διάλυμα με $\text{pH} < 8,5$ (Απορρίπτεται).

Περίπτωση 3^η: Αν το Mg περισσεύει ($\omega > 0,005 \text{ mol}$), τότε προκύπτει διάλυμα με $\text{pH} = 8,5$, αλλά **απορρίπτεται γιατί θέλουμε την ελάχιστη ποσότητα Mg**.

Τελικά η ελάχιστη ποσότητα Mg είναι $\omega = 0,005 \text{ mol}$ και ο όγκος του αερίου H_2 σε STP είναι $V = 0,005 \cdot 22,4$ δηλαδή $V = 0,112 \text{ L}$ ή **112 mL**.