

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Χλ3Θ(ε)

ΤΑΞΗ: Γ' ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ: ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Σάββατο 8 Απριλίου 2017

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. Ποια από τις παρακάτω χημικές ενώσεις μπορεί να μετατρέψει το πορτοκαλί διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ σε πράσινο;

- α.** CH_3COOH
- β.** $(\text{COONa})_2$
- γ.** $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$
- δ.** CH_3Cl

Μονάδες 5

A2. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης: $2\text{BrNO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g})$ ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του NO είναι v_1 , ο ρυθμός μεταβολής της συγκέντρωσης του Br_2 είναι v_2 κι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι v . Ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι σωστή;

- α.** $v_1 = v_2$
- β.** $v_1 = v$
- γ.** $v = 2v_1$
- δ.** $v_1 = 2v$

Μονάδες 5

A3. Δίνεται η χημική εξίσωση: $2\text{NaClO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaCl}$
 Σε ποια από τις χημικές ουσίες που συμμετέχουν σ' αυτή την αντίδραση το χλώριο έχει τον μεγαλύτερο αριθμό οξείδωσης;

- α.** ClO_2
- β.** Cl_2
- γ.** NaClO_2
- δ.** NaCl

Μονάδες 5

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Χλ3Θ(ε)

A4. Ποια είναι η σωστή ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου $_{29}\text{Cu}$ στη θεμελιώδη του κατάσταση;

- α. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4p^1$
- β. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2 4p^4$
- γ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^2$
- δ. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

Μονάδες 5

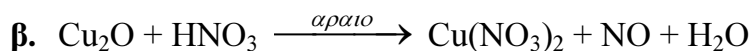
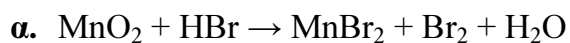
A5. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν, γράφοντας στο τετράδιό σας δίπλα στο γράμμα που αντιστοιχεί σε κάθε πρόταση, τη λέξη **Σωστό**, αν η πρόταση είναι σωστή, ή **Λάθος**, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.

- α. Στην κατάσταση ισορροπίας κάθε αμφίδρομης αντίδρασης, οι ποσότητες όλων των ουσιών που παίρνουν μέρος είναι ίσες.
- β. Στην οργανική ένωση $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, υπάρχει σ δεσμός που προκύπτει με επικάλυψη $sp-sp^2$.
- γ. Η αντίδραση $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, μπορεί να χαρακτηριστεί σαν αντίδραση οξέος-βάσης.
- δ. Τα άτομα των χημικών στοιχείων της 14ης (IVA) ομάδας του περιοδικού πίνακα στην θεμελιώδη κατάσταση έχουν 2 μονήρη ηλεκτρόνια.
- ε. Στις εξώθερμες αντιδράσεις η ενθαλπία των προϊόντων είναι μεγαλύτερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων.

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Β

B1. Να μεταφέρετε στο τετράδιό σας, σωστά συμπληρωμένες με τους κατάλληλους συντελεστές, τις παρακάτω χημικές εξισώσεις και να βρείτε την οξειδωτική και αναγωγική ουσία σε κάθε αντίδραση:



Μονάδες 4

B2. Δίνονται οι παρακάτω πληροφορίες για τα στοιχεία Α, Β και Γ τα οποία βρίσκονται στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα.

- Το Α έχει ατομικό αριθμό $Z=30$.
- Τα Β είναι στοιχείο του s τομέα με 1 μονήρες ηλεκτρόνιο.
- Το Γ ανήκει στην 16η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

α. Σε ποιο τομέα, ομάδα και περίοδο του περιοδικού πίνακα ανήκει το Α;
Να αιτιολογηθεί η απάντησή σας.

Μονάδες 3

β. Να γραφεί η κατάταξή τους κατά φθίνουσα τιμή E_{i1} .

Μονάδες 2

γ. Ποιο απ'αυτά δεν είναι παραμαγνητικό και γιατί;

Μονάδες 2

B3. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

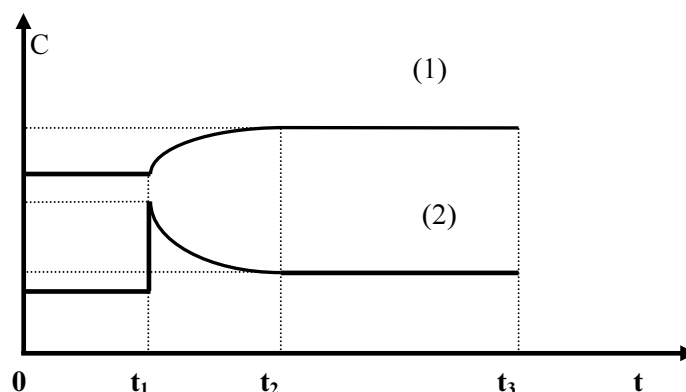


α. Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας αν πραγματοποιηθούν οι εξής μεταβολές:

- αύξηση της θερμοκρασίας με σταθερό όγκο
- μείωση του όγκου του δοχείου.

Μονάδες 4

β. Τη χρονική στιγμή t_1 μεταβάλλεται ένας από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας, οπότε οι συγκεντρώσεις των δύο αερίων μεταβάλλονται σε συνάρτηση με το χρόνο σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα:



Εξηγήστε ποιον από τους συντελεστές της χημικής ισορροπίας μεταβάλλαμε και με ποιον τρόπο τη χρονική στιγμή t_1 . Να εξηγήσετε πως μεταβάλλεται η θέση της χημικής ισορροπίας.

Μονάδες 3

B4. Δίνονται τα επόμενα υδατικά διαλύματα όλα με συγκέντρωση 1 M στους 25°C.

Διάλυμα Α: HNO_2 ($K_a = 10^{-4}$)

Διάλυμα Β: οξύος HA με $\text{pH} = 3$

Διάλυμα Γ: NaOH

Διάλυμα Δ: HCl .

α. Αναμιγνύουμε με κατάλληλη αναλογία όγκων, δύο μόνο από τα παραπάνω διαλύματα, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει $\text{pH} = 6$ και ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα. Ποια διαλύματα πρέπει να αναμείξουμε; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Μονάδες 4

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Χλ3Θ(ε)

- β. Σε ένα διάλυμα που έχει προκύψει με ανάμειξη ίσων όγκων, δύο μόνο από τα παραπάνω διαλύματα, έχει αποκατασταθεί μεταξύ των άλλων φαινομένων κι η ισορροπία:

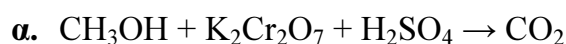


Αν ισχύει ότι η $[\text{HNO}_2]$ κι η $[\text{H}_3\text{O}^+]$ είναι σχετικά μεγάλες και η $[\text{NO}_2^-]$ είναι πολύ μικρότερη από αυτές, ποια διαλύματα έχουμε αναμείξει; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Δεν απαιτούνται αριθμητικοί υπολογισμοί.

Μονάδες 3

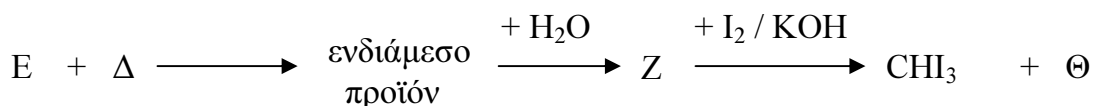
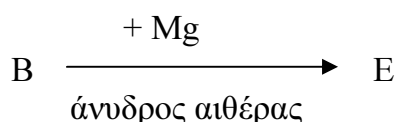
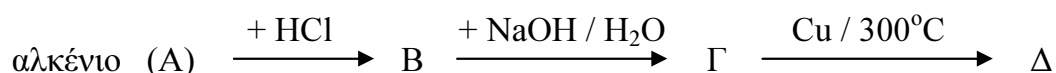
ΘΕΜΑ Γ

- Γ1. Να μεταφέρετε στο τετράδιό σας σωστά συμπληρωμένες τις παρακάτω χημικές εξισώσεις:



Μονάδες 6

- Γ2. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ του παρακάτω διαγράμματος.



Μονάδες 7

- Γ3. Διαθέτουμε (3) φιάλες, και στην κάθε φιάλη περιέχεται μια από τις ενώσεις :



Χρησιμοποιώντας ένα μόνο αντιδραστήριο από τα παρακάτω,

α) διάλυμα $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ β) μεταλλικό Na γ) I_2 / NaOH

να εξηγήσετε πώς μπορείτε να διαπιστώσετε τι περιέχει η κάθε φιάλη.

Δεν είναι απαραίτητη η γραφή χημικών εξισώσεων.

Μονάδες 3

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Χλ3Θ(ε)

Γ4. Αναμειγνύουμε ισομοριακές ποσότητες CH_3COOH και κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Α) σε κατάλληλες συνθήκες. Όταν αποκατασταθεί ισορροπία έχουν παραχθεί 20,4 g ενός εστέρα (Β) και 3,6 g H_2O . Το παραπάνω μίγμα της χημικής ισορροπίας μπορεί να αποχρωματίσει 200 ml διαλύματος 0,2 M KMnO_4 οξινισμένου με H_2SO_4 .

α. Να βρεθεί η απόδοση της αντίδρασης.

Μονάδες 2

β. Να αναφέρετε δύο τρόπους ώστε να αυξηθεί αυτή η απόδοση.

Μονάδες 2

γ. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α και Β.

Μονάδες 5

Δίνονται: Σταθερά ισορροπίας της εστεροποίησης $K_c=4$, A_r ($\text{C}=12$, $\text{H}=1$, $\text{O}=16$).

ΘΕΜΑ Δ

Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα θερμοκρασίας 25 °C.

Y_1 : 0,25 M HCOOH

Y_2 : 1 M HCOOH και ω M HCOONa

Y_3 : 1 M HCl

Y_4 : 1 M HCOONa

Δίνονται: για το HCOOH $K_a=10^{-4}$ και $K_w=10^{-14}$.

Δ1. Να υπολογιστεί το pH κι οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο Y_4 .

Μονάδες 5

Δ2. Αναμειγνύουμε 200 ml του Y_1 με 50 ml του Y_3 και 50 ml του Y_4 και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1000 ml. Ποιο είναι το pH του τελικού διαλύματος;

Μονάδες 6

Δ3. 200ml του Y_2 αναμειγνύονται με 800 ml του Y_1 , οπότε προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα Y_5 με $\text{pH}=3$.

- Να βρεθεί η τιμή του ω .

Μονάδες 4

- Πόσα mol στερεού $\text{Ca}(\text{OH})_2$ πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα Y_5 , χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος, ώστε να μεταβληθεί το pH κατά μία μονάδα;

Μονάδες 5

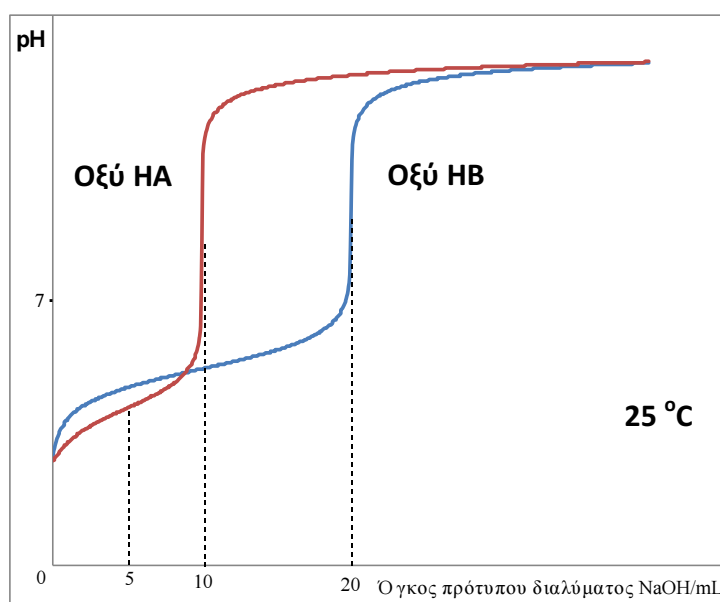
Δ4. Οι παρακάτω θεωρητικές καμπύλες ογκομέτρησης, δείχνουν την μεταβολή pH κατά την ογκομέτρηση ενός διαλύματος του μονοπρωτικού οξέος HA κι ενός

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

Ε_3.Χλ3Θ(ε)

διαλύματος όγκου 10 mL, του μονοπρωτικού οξέος HB, με το ίδιο πρότυπο διάλυμα 0,15 M NaOH.

Τα δύο διαλύματα των οξέων έχουν διαφορετικό αρχικό pH. Όταν στο διάλυμα του HA προστεθούν 5 mL του πρότυπου διαλύματος προκύπτει διάλυμα με pH=4. Οι όγκοι του πρότυπου διαλύματος που αντιστοιχούν στο ισοδύναμο σημείο κάθε ογκομέτρησης αναφέρονται στο παρακάτω διάγραμμα, ενώ στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του διαλύματος του οξέος HB αντιστοιχεί pH=9. Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων.



Μονάδες 5

Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις σε όλα τα παραπάνω υδατικά διαλύματα που βρίσκονται στους 25 °C όπου $K_w=10^{-14}$.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

ΤΑΞΗ: Γ' ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ: ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Σάββατο 8 Απριλίου 2017

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A1. β A2. δ A3. α A4. δ
 A5. α. λάθος β. λάθος γ. λάθος δ. σωστό ε. λάθος

ΘΕΜΑ Β

- B1** α. $\text{MnO}_2 + 4 \text{HBr} \rightarrow \text{MnBr}_2 + \text{Br}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 MnO_2 οξειδωτική ουσία (γιατί το Mn ανάγεται από Α.Ο. +4 σε +2)
 HBr αναγωγική ουσία (γιατί το Br οξειδώνεται από Α.Ο. -1 σε 0)
 β. $3 \text{Cu}_2\text{O} + 14 \text{HNO}_3 \rightarrow 6 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NO} + 7 \text{H}_2\text{O}$
 HNO_3 οξειδωτική ουσία (γιατί το N ανάγεται από Α.Ο. +5 σε +2)
 Cu_2O αναγωγική ουσία (γιατί ο Cu οξειδώνεται από Α.Ο. +1 σε +2)
- B2.** α. $_{30}\text{A}$: $Z=30$, 30p, 30e κατανομή e σε υποστιβάδες: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
 Ανήκει στον d τομέα αφού το τελευταίο (e), τοποθετήθηκε σε υποστιβάδα d. Με βάση την παραπάνω ηλεκτρονιακή δομή το στοιχείο Α ανήκει στην ομάδα $10+2=12$, δηλαδή δωδέκατη ομάδα του περιοδικού πίνακα.
 Ανήκει στην 4^η περίοδο γιατί η μέγιστη τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού (n) είναι 4.
 β. Η σειρά κατάταξης ως προς την ενέργεια πρώτου ιοντισμού: $\Gamma > \text{A} > \text{B}$
 γ. **A:** $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$
B: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Γ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
 Το Α δεν είναι παραμαγνητικό αφού δεν περιέχει μονήρη ηλεκτρόνια καθώς όλες οι υποστιβάδες του είναι συμπληρωμένες με ηλεκτρόνια.
- B3.** α.
- Με αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά που είναι η ενδόθερμη αντίδραση.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

- Με μείωση του όγκου δοχείου, αυξάνεται η πίεση (P) και αφού $\Delta n_{\text{αερίων}} \neq 0$ η θέση χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που μειώνονται τα συνολικά mol αερίων, δηλαδή προς τα αριστερά.
- β. Η καμπύλη (1) αντιστοιχεί στο CO_2 και η (2) στο CO λόγω στοιχειομετρίας, καθώς η μεταβολή στη συγκέντρωση στην καμπύλη (2) είναι διπλάσια απ'ότι στην καμπύλη (1), κατά την χρονική περίοδο t_1 έως t_2 .
Επομένως την χρονική στιγμή t_1 αυξήσαμε την $[\text{CO}]$ προσθέτοντας ποσότητα CO (με V και T σταθερά) οπότε, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίστηκε προς τα αριστερά.

B4. α. Βρίσκουμε την K_a του οξέος HA:



$$1 - \chi \approx 1\text{M} \quad \chi \quad \chi$$

$$\text{Αφού } \text{pH}=3 \Rightarrow \chi=10^{-3}$$

$$K_a = \chi^2 \Rightarrow K_a = 10^{-6}$$

Με βάση τα διαλύματα που μας δίνονται υπάρχει δυνατότητα να παρασκευαστούν δύο ρυθμιστικά διαλύματα.

- Ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει το συζυγές ζεύγος $\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-$, όπου $K_a=10^{-4}$. Αυτό μπορεί να παρασκευαστεί αναμειγνύοντας κατάλληλους όγκους του διαλύματος Α και του διαλύματος Γ.
- Ρυθμιστικό διάλυμα που θα περιέχει το συζυγές ζεύγος HA/A^- , όπου $K_a=10^{-6}$. Αυτό μπορεί να παρασκευαστεί αναμειγνύοντας κατάλληλους όγκους του διαλύματος Β και του διαλύματος Γ.

Όμως η πρώτη περίπτωση απορρίπτεται γιατί με βάση την εξίσωση Henderson-Hasselbach πρέπει: $\text{pH}=\text{p}K_a + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{οξέος}}) \Rightarrow$

$$6=4 + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{οξέος}}) \Rightarrow c_{\text{βάσης}}=100 c_{\text{οξέος}} (1).$$

Έτσι, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος θα διαφέρουν σημαντικά κι η συγκέντρωση του οξέος λόγω της (1) θα είναι πολύ μικρή, οπότε το διάλυμα δεν θα έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

Στη δεύτερη περίπτωση με βάση την εξίσωση Henderson-Hasselbach πρέπει:

$$\text{pH}=\text{p}K_a + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{οξέος}}) \Rightarrow 6=6 + \log(c_{\text{βάσης}}/c_{\text{οξέος}}) \Rightarrow c_{\text{βάσης}}=c_{\text{οξέος}} (2).$$

Έτσι, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος είναι ίσες και σχετικά υψηλές (αφού αρχικά και τα δύο διαλύματα έχουν συγκεντρώσεις 1M), και το ρυθμιστικό διάλυμα επομένως έχει ικανοποιητική ρυθμιστική ικανότητα.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

- β. Αφού στο διάλυμα που θα προκύψει με ανάμειξη ίσων όγκων, έχει αποκατασταθεί μεταξύ των άλλων φαινομένων κι η ισορροπία:



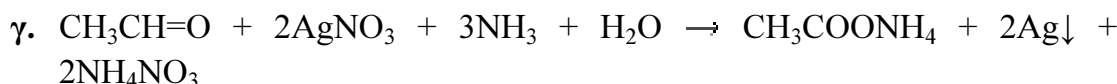
συμπεραίνουμε ότι το ένα διάλυμα είναι του HNO_2 (διάλυμα Α).

Για να έχουμε μεγάλη $[\text{H}_3\text{O}^+]$ και μικρή $[\text{NO}_2^-]$, θα πρέπει το άλλο διάλυμα να είναι το (Β), που περιέχει το ισχυρό οξύ HCl .

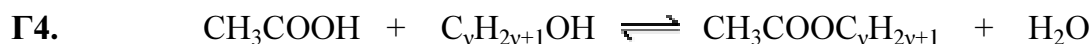


Το οξύ αυτό (HCl) παράγει στο διάλυμα πολύ περισσότερα H_3O^+ από αυτά που παράγει το ασθενές οξύ HA , αφού έχουν την ίδια συγκέντρωση. Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος μειώνονται τα NO_2^- , οπότε η συγκέντρωση τους γίνεται πολύ μικρότερη.

ΘΕΜΑ Γ



- Γ3. Χρησιμοποιούμε δείγμα από κάθε φιάλη και προσθέτουμε μικρό όγκο διαλύματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Στην φιάλη που δεν θα παρατηρηθεί αποχρωματισμός έχουμε το CH_3COOH . Στις άλλες δύο φιάλες που έγινε αποχρωματισμός, προσθέτουμε περίσσεια του διαλύματος $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$. Στη φιάλη που θα παρατηρηθεί έκλυση αερίου (CO_2 που προκαλεί θόλωμα σε ασβεστόνερο), υπάρχει η ένωση $\text{HCH}=\text{O}$ και στην άλλη φιάλη είναι η ένωση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



αρχικά:	ω	ω		
μεταβολή:	-x	-x	x	x
ισορροπία:	ω-x	ω-x	x	x (mol)

$$\text{H}_2\text{O}: n = \frac{m}{M_r} \Leftrightarrow x = \frac{3,6g}{18 \frac{g}{mol}} = 0,2mol$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

$$\text{Εστέρας Β: } n = \frac{m}{M_r} \Leftrightarrow x = \frac{20,4g}{M_r \frac{g}{mol}} \Leftrightarrow M_r = 102 \Leftrightarrow 14v+60=102 \Leftrightarrow v=3$$

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_\nu H_{2\nu+1}][H_2O]}{[CH_3COOH][C_\nu H_{2\nu+1}OH]} \Leftrightarrow 4 = \frac{\frac{x}{V} \frac{x}{V}}{\frac{\omega-x}{V} \frac{\omega-x}{V}} \Leftrightarrow \omega = 0,3 \text{ mol}$$

α. Η απόδοση της αντίδρασης είναι: ο αριθμός mol εστέρα που παράγονται, ως προς τα mol εστέρα που θα παράγονταν αν η αντίδραση ήταν μονόδρομη.

$$\alpha = \frac{x}{\omega} = \frac{0,2}{0,3} = 0,6667 \text{ ή } 66,67\%.$$

β. Η απόδοση μπορεί να αυξηθεί:

1. Αν προσθέσουμε περίσσεια οξέος ή αλκοόλης.
2. Αν απομακρύνουμε το νερό που παράγεται με την βοήθεια αφυδατικού μέσου.

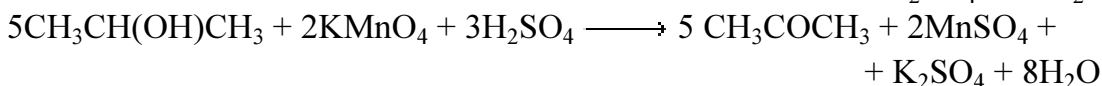
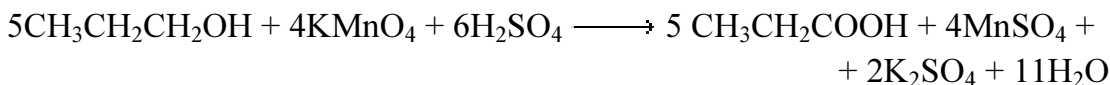
Σε κάθε περίπτωση η θέση της χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier κι η απόδοση αυξάνεται (οι αρχικές ποσότητες ήταν ισομοριακές).

γ. Από το μίγμα ισορροπίας οξειδώνεται μόνο η αλκοόλη (Α): C_3H_7OH .

Τα mol της αλκοόλης είναι $\omega-x=0,1 \text{ mol}$, ενώ του $KMnO_4$ είναι:

$n=cV=0,2 \text{ L} \cdot 0,2 \text{ mol/L} = 0,04 \text{ mol}$. Βρίσκουμε την αναλογία mol με την οποία αντιδρούν η αλκοόλη και το $KMnO_4$.

$n_A:n_{KMnO_4}=0,1:0,04=5:2$. Άρα σύμφωνα με τις παρακάτω χημικές εξισώσεις οξείδωσης της αλκοόλης Α, η αλκοόλη είναι δευτεροταγής (αν ήταν πρωτοταγής η αναλογία mol θα ήταν 5:4).



Άρα η Α είναι $CH_3CH(OH)CH_3$ και η Β είναι $CH_3COOCH(CH_3)_2$.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Το HCOONa δίσταται ως εξής:

mol/L	HCOONa	$\rightarrow$	HCOO^-	+	Na^+
τελικά	0		1		1

Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

Το ανιόν HCOO^- αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ασθενές οξύ:

mol/L	HCOO^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	HCOOH	+	OH^-
αρχικά	1						
μεταβολή	-x				x		x
Ισορροπία	1-x				x		x

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

$$K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \Rightarrow K_b(\text{HCOO}^-) = \frac{x^2}{1-x} \approx \frac{x^2}{1} \Rightarrow x = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

$$\text{Άρα } [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = 5 \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{pK}_w \Rightarrow \text{pH} = 14 - 5 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 9}$$

Οι συγκεντρώσεις των ιόντων του διαλύματος Y_4 , είναι:

$$[\text{Na}^+] = 1\text{M},$$

$$[\text{HCOO}^-] = 1 - x \approx 1\text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-5}\text{ M}$$

και λόγω του αυτοϊοντισμού του νερού $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9}\text{ M}$ αφού $\text{pH} = 9$

Δ2. Αντιδρά το HCl με το HCOONa

Βρίσκουμε τα mol των αντιδρώντων, καθώς και του HCOOH πριν την αντίδραση:

$$\text{HCOONa: } n_4 = c_4 \cdot V_4 = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{HCl: } n_3 = c_3 \cdot V_3 = 1 \cdot 0,05 = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{HCOOH: } n_1 = c_1 \cdot V_1 = 0,25 \cdot 0,2 = 0,05 \text{ mol}$$

mol	HCOONa	+	HCl	$\rightarrow$	HCOOH	+	NaCl
αρχικά	0,05		0,05		0,05		
μεταβολή	-0,05		-0,05		0,05		0,05
τελικά	0		0		0,1		0,05

Τα ιόντα του NaCl δεν αντιδρούν με το νερό.

Η συγκέντρωση του HCOOH στο αραιωμένο διάλυμα όγκου 1L, είναι:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

mol/L	HCOOH	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	0,1						
μεταβολή	-ψ				ψ		ψ
Ισορροπία	0,1-ψ				ψ		ψ

$$K_a(\text{HCOOH}) = \frac{[\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{\psi^2}{0,1 - \psi} \approx \frac{\psi^2}{0,1} \Rightarrow \psi = \sqrt{10^{-4} \cdot 0,1} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \psi = \sqrt{10^{-5}} = 10^{-2,5}$$

$$\text{Άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-2,5} \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 2,5}$$

- Δ3. α) Αναμειγνύονται διαλύματα ουσιών που δεν αντιδρούν. Στο ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 1L που προκύπτει, οι συγκεντρώσεις των συστατικών του, είναι:

$$\text{HCOOH: } n_5 = n_1 + n_2 = c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = 0,8 \cdot 0,25 + 0,2 \cdot 1 = 0,2 + 0,2 = 0,4 \text{ mol}$$

$$c_{\text{οξέος}} = \frac{n_5}{V} = \frac{0,4 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,4 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{HCOONa: } n_{\text{αρχικά}} = n_{\text{τελικά}} \Rightarrow c_{\text{αρχικού}} \cdot V_{\text{αρχικού}} = c_{\text{τελικού}} \cdot V_{\text{τελικού}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \omega \cdot 0,2 = c_{\text{τελικού}} \cdot 1 \Rightarrow c_{\text{τελικού}} = 0,2\omega \text{ mol/L}$$

Γίνεται διάσταση του HCOONa ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		0,2 ω		0,2 ω

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH, ως εξής:

mol/L	HCOOH	+	H ₂ O	$\rightleftharpoons$	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	0,1				0,2 ω		
μεταβολή	-ψ				ψ		ψ
Ισορροπία	0,1-ψ				0,2 ω + ψ		ψ

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις στο ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει και η σχέση Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\xi}} \Rightarrow 3 = 4 + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\xi}} \Rightarrow \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\xi}} = -1$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

$$\Rightarrow \log \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\zeta}} = \log 10^{-1} \Rightarrow \frac{c_{\beta}}{c_{\alpha\zeta}} = \frac{1}{10}$$

$$\Rightarrow c_{\alpha\zeta} = 10 c_{\beta} \Rightarrow 0,4 = 0,2\omega \Rightarrow \omega = 0,2 \text{ mol/L}$$

- Δ3. β) Στο ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 1L περιέχονται HCOOH 0,4 mol και HCOONa: $0,2\omega = 0,2 \cdot 0,2 = 0,04 \text{ mol}$

Έστω ότι προσθέτουμε $\lambda \text{ mol Ca(OH)}_2$. Έτσι αυξάνεται η $[\text{OH}^-]$ και το pH αυξάνεται: $\text{pH}_{\text{τελ}} = \text{pH}_{\text{αρχ}} + 1 = 3 + 1 = 4$

Αντιδρά το Ca(OH)_2 με το HCOOH του ρυθμιστικού σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $2\text{HCOOH} + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow (\text{HCOO})_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$

Από την αντίδραση περισσεύει το HCOOH για να έχουμε $\text{pH}=4$. Στις άλλες δύο περιπτώσεις όπου αντιδρούν πλήρως ή περισσεύει Ca(OH)_2 , το διάλυμα περιέχει την βάση HCOO^- ή τις βάσεις Ca(OH)_2 και HCOO^- αντίστοιχα οπότε $\text{pH}>7$ που απορρίπτεται, καθώς τα ιόντα Na^+ και Ca^{2+} δεν αντιδρούν με το H_2O . Άρα είναι:

mol	2HCOOH	+	Ca(OH) ₂	→	(HCOO) ₂ Ca	+	2H ₂ O
αρχικά	0,4		λ				
μεταβολή	-2 λ		- λ		λ		
τελικά	0,4-2 λ		0		λ		

Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 1L και $\text{pH} = 4$ και περιέχει τις ουσίες:

HCOOH: (0,4-2 λ) mol και συγκέντρωση (0,4-2 λ) mol/L

(HCOO)₂Ca: $\lambda \text{ mol}$ και συγκέντρωση $\lambda \text{ mol/L}$

HCOONa: 0,04 mol και συγκέντρωση 0,04 mol/L

Οι ουσίες (HCOO)₂Ca και HCOONa δίστανται ως εξής:

mol/L	HCOONa	→	HCOO ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		0,04		0,04

mol/L	(HCOO) ₂ Ca	→	2HCOO ⁻	+	Ca ²⁺
τελικά	0		2 λ		λ

Γίνεται ιοντισμός του HCOOH, ως εξής:

mol	HCOOH	+	H ₂ O	⇌	HCOO ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	0,4-2 λ				0,04+2 λ		
μεταβολή	- ϕ				ϕ		ϕ
Ισορροπία	0,4-2 λ - ϕ				0,04+2 λ + ϕ		ϕ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει έχει $c_{oξ} = (0,4-2λ) \text{ mol/L}$ και $c_β = (0,04+2λ) \text{ mol/L}$

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις στο ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει και η σχέση Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_β}{c_{oξ}} \Rightarrow 4 = 4 + \log \frac{c_β}{c_{oξ}} \Rightarrow \log \frac{c_β}{c_{oξ}} = 0 \Rightarrow \log \frac{c_β}{c_{oξ}} = \log 1$$

$$\Rightarrow c_{oξ} = c_β \Rightarrow 0,4-2λ = 0,04+2λ \Rightarrow 0,36 = 4λ \Rightarrow λ = \frac{0,36}{4} = 0,09 \text{ mol}$$

Άρα πρέπει να προσθέσουμε: $0,09 \text{ mol Ca(OH)}_2$

Δ4. Ογκομέτρηση HA από NaOH

Παρατηρούμε στην καμπύλη ογκομέτρησης ότι ο όγκος του προτύπου διαλύματος NaOH που απαιτείται για στοιχειομετρική αντίδραση (ισοδύναμο σημείο) με το HA είναι ίσος με 10 mL.

Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$ φαίνεται ότι στο ισοδύναμο σημείο $n_{HA} = n_{NaOH} = n_1$

Όταν έχουν προστεθεί 5 mL προτύπου διαλύματος έχουν προστεθεί τα μισά mol NaOH σε σχέση με το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή $n_1/2$

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
αρχικά	n_1		$n_1/2$				
μεταβολή	$-n_1/2$		$-n_1/2$		$n_1/2$		
τελικά	$n_1/2$		0		$n_1/2$		

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα HA-A⁻ με $c_{oξ} = c_β = \frac{n_1}{2V_\tau}$

Από τη σχέση Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{c_β}{c_{oξ}} \Rightarrow pH = pK_a + \log 1 \Rightarrow pH = pK_a = 4$$

Άρα για το HA είναι: $K_a (HA) = 10^{-4}$

Ογκομέτρηση HB από NaOH

Έστω c_2 η συγκέντρωση του διαλύματος του HB που έχει όγκο 10 mL και περιέχει $n_2 \text{ mol HB}$, όπου $n_2 = 0,01c_2$

Από την καμπύλη ογκομέτρησης βλέπουμε ότι ο όγκος του προτύπου διαλύματος NaOH που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο είναι 20 mL.

Μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν $n_\pi \text{ mol NaOH}$ που είναι:

$n_\pi = c_\pi \cdot V_\pi = 0,15 \cdot 0,02 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ και είναι ίσα με τα mol του HB, όπως φαίνεται και από τη χημική εξίσωση. Στο ισοδύναμο σημείο, έχουμε διάλυμα που περιέχει $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaB}$:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2017

E_3.Xλ3Θ(α)

mol	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχικά	$3 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$				
μεταβολή	$-3 \cdot 10^{-3}$		$-3 \cdot 10^{-3}$		$3 \cdot 10^{-3}$		
τελικά	0		0		$3 \cdot 10^{-3}$		

Ο όγκος του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο είναι: $V_t = 10 + 20 = 30 \text{ mL} = 0,03 \text{ L}$

Η συγκέντρωση του NaB είναι: $c_{\alpha\lambda} = \frac{n_1}{V_\tau} = \frac{3 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-2}} = 0,1 \text{ M}$

mol/L	NaB	→	B ⁻	+	Na ⁺
τελικά	0		0,1		0,1

Το Na⁺ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση.

mol/L	B ⁻	+	H ₂ O	⇌	HB	+	OH ⁻
αρχικά	0,1						
μεταβολή	-μ				μ		μ
Ισορροπία	0,1-μ				μ		μ

$$pH + pOH = pK_w \Rightarrow pOH = 14 - 9 = 5 \quad pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } \mu = 10^{-5}$$

$$K_{b(B^-)} = \frac{[HB] \cdot [OH^-]}{[B^-]} = \frac{\mu^2}{0,1 - \mu} \approx \frac{\mu^2}{0,1} = \frac{(10^{-5})^2}{0,1} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9}$$

$$K_{a(HB)} \cdot K_{b(B^-)} = K_w \Rightarrow K_{a(HB)} = \frac{K_w}{K_{b(B^-)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \quad \text{Άρα } K_{a(HB)} = 10^{-5}$$

$$K_a(HA) > K_a(HB)$$

στην ίδια θερμοκρασία, το HA είναι ισχυρότερο από το HB.