

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

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

Ημερομηνία: Κυριακή 17 Απριλίου 2016

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΕΚΦΩΝΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A.1 Για την αντίδραση: $\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(aq)} \longrightarrow \text{FeCl}_{2(aq)} + \text{H}_{2(g)}$, ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστή;

- α.** Ο Fe είναι το αναγωγικό σώμα.
- β.** Ο Fe ανάγεται.
- γ.** Τα άτομα υδρογόνου οξειδώνονται.
- δ.** Τα άτομα χλωρίου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια.

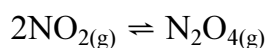
Μονάδες 5

A.2 Η ένωση που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση και δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό, είναι η:

- α.** CH_3OH
- β.** $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$
- γ.** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
- δ.** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Μονάδες 5

A.3 Σε κλειστό δοχείο σταθερού όγκου, υπάρχουν σε κατάσταση ισορροπίας α mol $\text{NO}_{2(g)}$ και β mol $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Στο δοχείο εισάγονται επιπλέον β mol $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ υπό σταθερή θερμοκρασία και μετά την αποκατάσταση νέας ισορροπίας, η ποσότητα του $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ μπορεί να είναι ίση με:

- α.** $0,5\beta$ mol
- β.** β mol
- γ.** $1,5\beta$ mol
- δ.** 2β mol

Μονάδες 5

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

A.4 Ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ${}_{87}\text{Fr}$ που έχουν άθροισμα τιμών των δύο πρώτων κβαντικών αριθμών $n+l = 4$, στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι:

- α. 10
- β. 2
- γ. 6
- δ. 8

Μονάδες 5

A.5 Ογκομετρείται διάλυμα CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα KOH . Όταν στο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύει $[\text{CH}_3\text{COO}^-] > [\text{CH}_3\text{COOH}]$, ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι σωστή; (ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις)

- α. $K_a > [\text{H}_3\text{O}^+]$
- β. $\text{p}K_a > \text{pH}$
- γ. $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{CH}_3\text{COO}^-]$
- δ. $[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{CH}_3\text{COOH}]$

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Β

B.1 Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες χωρίς αιτιολόγηση:

- α. Η ταχύτητα των περισσότερων αντιδράσεων ελαττώνεται με την πάροδο του χρόνου.
- β. Ένας πρωτολυτικός δείκτης $\text{H}\Delta$ έχει $K_a = 10^{-5}$. Ο δείκτης αυτός είναι κατάλληλος για την ογκομέτρηση διαλύματος ασθενούς οξέος HA με πρότυπο διάλυμα NaOH .
- γ. Η αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνει την τιμή της K_c μιας εξώθερμης αντίδρασης.
- δ. Το HCO_3^- (όξινο ανθρακικό ανιόν) συμπεριφέρεται μόνο σαν οξύ κατά Bronsted – Lowry σε υδατικά διαλύματα.
- ε. Το ${}_{11}\text{Na}^+$ έχει μικρότερο μέγεθος από το ${}_{9}\text{F}^-$.

Μονάδες 5

B.2 Κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ A , που δεν αποχρωματίζει όξινο διάλυμα KMnO_4 , αντιδρά με κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη B παρουσία μικρής ποσότητας πυκνού διαλύματος H_2SO_4 , και παράγει οργανική ένωση Γ με μοριακό τύπο $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Με επίδραση αλκαλικού διαλύματος ιωδίου στη B , παράγεται κίτρινο στερεό και κατά τη θέρμανση της B παρουσία χαλκού, παράγεται καρβονυλική ένωση που δεν ανάγει το αντιδραστήριο Tollens.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

- α.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β και Γ και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.

Μονάδες 4

- β.** Η παραπάνω αντίδραση μεταξύ Α και Β καταλήγει σε χημική ισορροπία. Να εξηγήσετε ποια θα είναι η επίδραση της προσθήκης κατάλληλου αφυδατικού μέσου, στην απόδοση παρασκευής της ένωσης Γ.

Μονάδες 2

- B.3** Υδατικό διάλυμα (Y_1) του άλατος NH_4A έχει $pH = 7$. Για την NH_3 $K_b = 10^{-5}$. Υδατικό διάλυμα (Y_2) οξέος HB ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης. Στο διάλυμα του οξέος έχουν προστεθεί σταγόνες κατάλληλου για την ογκομέτρηση αυτή, δείκτη. Όταν έχουν προστεθεί V ml διαλύματος NaOH το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος είναι 4, ενώ η αλλαγή χρώματος του διαλύματος παρατηρείται αν προσθέσουμε ακόμα V ml (συνολικά $2V$ ml), του προτύπου διαλύματος.

- α.** Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HA και HB.

Μονάδες 4

- β.** Να συγκρίνετε το pH δύο διαλυμάτων NaA και NaB της ίδιας συγκέντρωσης. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι $25^\circ C$.

Μονάδες 2

- B.4** Δίνονται τα στοιχεία Σ_1 , Σ_2 και Σ_3 με τα εξής χαρακτηριστικά:

Το Σ_1 έχει ατομικό αριθμό 34.

Το Σ_2 ανήκει στην ίδια περίοδο με το Σ_1 και ο ατομικός του αριθμός διαφέρει κατά 3 από αυτόν του Σ_1 .

Το Σ_3 ανήκει στη ίδια ομάδα με το Σ_1 και έχει τη μικρότερη ακτίνα από όλα τα στοιχεία αυτής της ομάδας.

- α.** Να εξηγήσετε ποιοι είναι οι ατομικοί αριθμοί των Σ_2 και Σ_3 και να βρείτε τη θέση των στοιχείων Σ_1 , Σ_2 και Σ_3 στον περιοδικό πίνακα.

Μονάδες 4

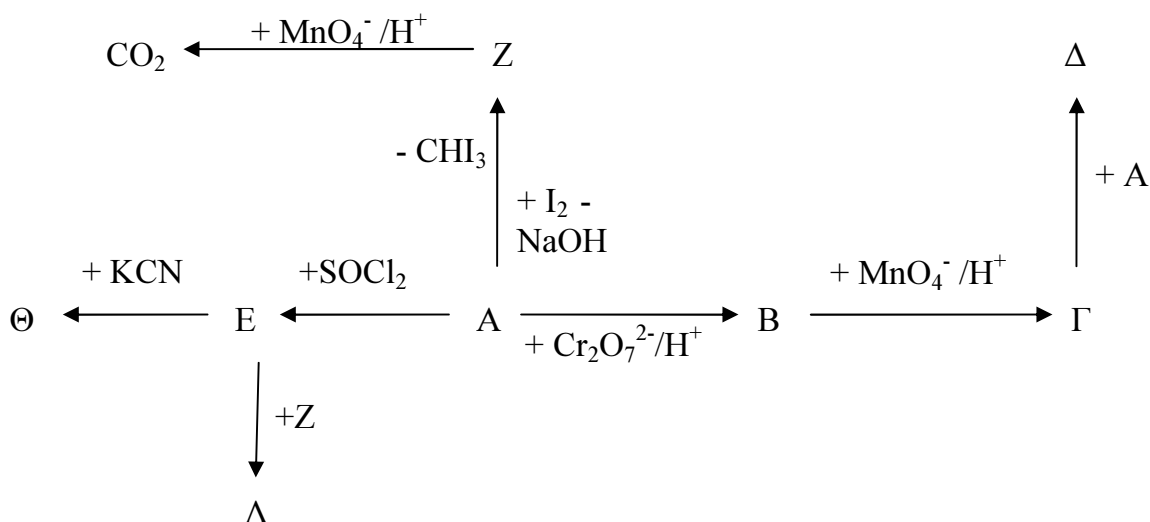
- β.** Να διατάξετε τα Σ_1 , Σ_2 και Σ_3 κατά αυξανόμενη τιμή της ενέργειας πρώτου ιοντισμού $E_{i(1)}$ και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Μονάδες 4

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

ΘΕΜΑ Γ

- Γ.1 α.** Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ και Λ. Δεν απαιτείται αιτιολόγηση και δεν είναι απαραίτητο να γράψετε χημικές εξισώσεις.



Μονάδες 8

- β.** Να αναφέρετε το είδος του υβριδισμού για κάθε άτομο άνθρακα στην ένωση Θ

Μονάδες 3

- Γ.2** Ισομοριακό μείγμα (M_1) των δύο ισομερών αλκυλοβρωμιδίων του τύπου C_3H_7Br , έχει μάζα ίση με 24,6g και αντιδρά πλήρως με υδατικό διάλυμα NaOH.

Έτσι προκύπτουν δύο οργανικές ενώσεις που απομονώνονται κατάλληλα και αποτελούν το μείγμα M_2 . Χωρίζουμε το μείγμα M_2 σε δύο ίσα μέρη.

- α.** Να βρεθεί ο όγκος του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,2 M οξειδωμένου με H_2SO_4 , που απαιτείται για να οξειδώσει πλήρως το πρώτο μέρος του μείγματος M_2 .

Μονάδες 7

- β.** Το δεύτερο μέρος του μείγματος M_2 θερμαίνεται στους $300^\circ C$ παρουσία Cu και μετατρέπεται ποσοτικά σε μείγμα δυο οργανικών ενώσεων (μείγμα M_3).

Να βρεθεί η ποσότητα σε mol του ιζήματος που θα προκύψει, αν στο μείγμα M_3 προσθέσουμε περίσσεια αντιδραστηρίου Fehling.

Μονάδες 7

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

Δίνονται οι Αr: H=1, C=12, Br=80

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

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Σε δοχείο Α που περιέχει περίσσεια θερμαινόμενου CuO, διαβιβάζουμε n mol αέριας NH₃ και πραγματοποιείται αντίδραση, οπότε παράγονται 2,24 L αερίου μετρημένα σε stp. Να βρείτε

α. Τον αριθμό των mol του στερεού που παράγεται.

Μονάδες 3

β. Την ποσότητα n mol της NH₃ που αντέδρασε.

Μονάδες 3

Δ2. Ποσότητα NH₃ ίση με αυτή που διαβιβάστηκε στο δοχείο Α, διαλύεται πλήρως στο νερό και δημιουργείται διάλυμα Υ1 όγκου V L και συγκέντρωσης C mol/L.

Υδατικό διάλυμα Υ2 περιέχει HCl συγκέντρωσης C mol/L.

Υδατικό διάλυμα Υ3 περιέχει NH₄Cl συγκέντρωσης C mol/L.

Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα διαλύματα Υ2 και Υ3 και προκύπτει διάλυμα στο οποίο το NH₄⁺ έχει βαθμό ιοντισμού α και ισχύει: α = 10 K_a, όπου K_a η σταθερά ιοντισμού του NH₄⁺.

Με ανάμιξη ίσων όγκων των διαλυμάτων Υ1 και Υ2 προκύπτει διάλυμα Υ4.

Με ανάμιξη ίσων όγκων των διαλυμάτων Υ1 και Υ3 προκύπτει διάλυμα Υ5.

Για τα διαλύματα που προκύπτουν ισχύει ότι: [H₃O⁺]₄ = [OH⁻]₅

Να βρεθεί ο όγκος του Υ1 και το pH των διαλυμάτων Υ4 και Υ5

Μονάδες 2+4+4

Δ3. Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος NaOH 0,2 M που πρέπει να προστεθεί σε 1L του διαλύματος Υ3, ώστε να προκύψει διάλυμα με [OH⁻] = 10⁸ [H₃O⁺].

Μονάδες 9

Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι 25 °C, όπου K_w=10⁻¹⁴.

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις του σχολικού βιβλίου.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ!!

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

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

Ημερομηνία: Κυριακή 17 Απριλίου 2016
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A.1 α
A.2 γ
A.3 γ
A.4 δ

Ο αριθμός των ηλεκτρονίων με $n+l=4$ είναι ίσος με 8 (υποστοιβάδες 3p και 4s) για όλα τα άτομα που έχουν $Z > 19$, αφού έχουν συμπληρωθεί αυτές οι υποστοιβάδες. Έτσι, δεν απαιτείται η συμπλήρωση της δομής του στοιχείου για να επιλέξει τη σωστή απάντηση.

- A.5 α

ΘΕΜΑ Β

- B.1 α-Σ, β-Λ, γ-Λ, δ-Λ, ε-Σ

- B.2 α Η ένωση Α έχει γενικό τύπο $C_nH_{2n+1}COOH$ με $n \geq 0$.

Επειδή δεν οξειδώνεται, δεν είναι το $HCOOH$, άρα θα είναι $n \geq 1$. Η ένωση Β δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, οπότε είναι της μορφής:



Επειδή κατά τη θέρμανση της Β παρουσία χαλκού, παράγεται καρβονυλική ένωση που δεν ανάγει το αντιδραστήριο Tollens, δηλαδή κετόνη, θα είναι τελικά $\mu \geq 1$

Η ένωση Γ είναι της μορφής $C_nH_{2n+1}COOCH(CH_3)C_\mu H_{2\mu+1}$ και έχει πέντε άτομα άνθρακα, αφού έχει μοριακό τύπο $C_5H_{10}O_2$ και προκύπτει η σχέση:

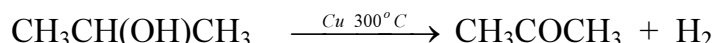
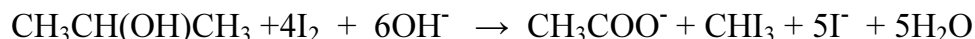
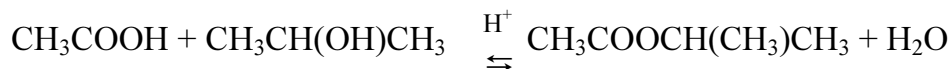
$$n+1+2+\mu=5 \Rightarrow n+\mu=2$$

Με βάση τα παραπάνω προκύπτει $n=\mu=1$ και προκύπτουν οι συντακτικοί τύποι:

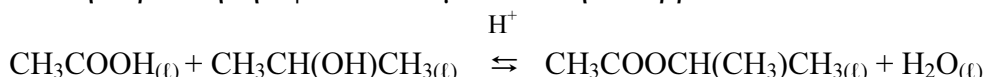


Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται, είναι:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016



β. Με την προσθήκη αφυδατικού μέσου στην ισορροπία:



ελαττώνεται η συγκέντρωση του νερού και σύμφωνα με την αρχή

Le Chatelier η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που παράγεται νερό, δηλαδή προς τα δεξιά, οπότε αυξάνει την απόδοση της παρασκευής του εστέρα.

B.3 α. Διάλυμα Δ₁



Επειδή το pH του διαλύματος είναι 7, πρέπει και το ιόν A⁻ να αντιδρά με το νερό, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: A⁻ + H₂O ⇌ HA + OH⁻.

Επίσης πρέπει να ισχύει K_{b(A⁻)} = K_{a(NH₄⁺)} = 10⁻⁹ ώστε [OH⁻] = [H₃O⁺].

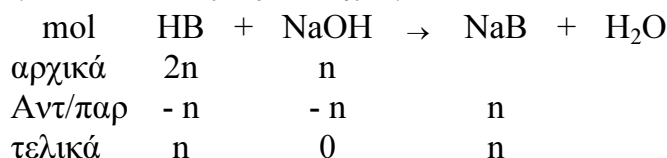
Επομένως το οξύ HA είναι ασθενές οξύ με K_a = 10⁻⁵

Διάλυμα Δ₂

Έστω n mol η ποσότητα του NaOH που περιέχεται στον όγκο των V ml. Επομένως στον όγκο των 2Vml περιέχονται 2n mol NaOH. Αφού παρατηρείται η αλλαγή χρώματος του διαλύματος κατά την προσθήκη των 2Vml διαλύματος NaOH θα ισχύει:

$$n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} = 2n \text{ mol}$$

Τη στιγμή που έχουμε προσθέσει Vml του πρότυπου διαλύματος NaOH στο διάλυμα (Δ₂) του οξέος HB έχουμε:



Δηλαδή έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα HB, NaB του οποίου τα συστατικά έχουν ίσα mol, άρα και ίσες συγκεντρώσεις. Επομένως pH = pK_a(HB) ή K_a(HB) = 10⁻⁴.

Έτσι ισχύει K_a(HB) > K_a(HA) οπότε το οξύ HB είναι ισχυρότερο.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

β) $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$ ή $K_b(\text{A}^-) > K_b(\text{B}^-)$.

Αφού τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση, οι βάσεις A^- , B^- είναι μονοπρωτικές και $K_b(\text{A}^-) > K_b(\text{B}^-)$ ισχύει: $[\text{OH}^-]_{\text{A}^-} > [\text{OH}^-]_{\text{B}^-}$ οπότε

$$\text{pH}_{\text{NaA}} > \text{pH}_{\text{NaB}}.$$

B.4 α. Το στοιχείο ${}_{34}\Sigma_1$ έχει ηλεκτρονική δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$ και ανήκει στην 4^η περίοδο και 16^η ομάδα.

Έστω Z_1 , Z_2 και Z_3 οι ατομικοί αριθμοί των στοιχείων Σ_1 , Σ_2 και Σ_3 αντίστοιχα. Αφού ο ατομικός αριθμός του Σ_2 διαφέρει από αυτόν του Σ_1 κατά 3, θα διακρίνουμε περιπτώσεις:

Αν ισχύει ότι $Z_2 = Z_1 + 3 = 34 + 3 = 37$, το στοιχείο Σ_2 θα έχει την ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^1$ και ανήκει στην 5^η περίοδο. Η περίπτωση αυτή απορρίπτεται, γιατί το Σ_2 ανήκει σε διαφορετική περίοδο από το Σ_1 .

Άρα θα ισχύει: $Z_2 = Z_1 - 3 = 34 - 3 = 31$ και το Σ_2 θα έχει την ηλεκτρονιακή δομή: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ οπότε ανήκει στην 4^η περίοδο και στην 13^η ομάδα.

Αφού το Σ_3 ανήκει στην ίδια ομάδα με το Σ_1 , θα ανήκει στη 16^η ομάδα και επειδή έχει τη μικρότερη ατομική ακτίνα από όλα τα στοιχεία της ομάδας αυτής, θα ανήκει στη 2^η περίοδο. Αυτό συμβαίνει γιατί σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από κάτω προς τα πάνω, αφού ελαττώνεται ο αριθμός των στιβάδων των στοιχείων της ομάδας.

Με βάση τα παραπάνω, το Σ_2 θα έχει δύο στιβάδες και δομή τελευταίου ηλεκτρονίου $2p^4$ αφού ανήκει στη 16^η ομάδα και η ηλεκτρονιακή του δομή είναι: $1s^2 2s^2 2p^4$ οπότε $Z_3 = 8$.

Συνοπτικά, έχουμε: $Z_2 = 31$ και $Z_3 = 8$

Το Σ_1 ανήκει στην 16^η ομάδα και στην 4^η περίοδο

Το Σ_2 ανήκει στην 13^η ομάδα και στην 4^η περίοδο

Το Σ_3 ανήκει στην 16^η ομάδα και στην 2^η περίοδο

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

β. Κατά μήκος μιας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα των στοιχείων ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Αυτό είναι συνέπεια της αύξησης του ατομικού αριθμού, οπότε και του δραστικού πυρηνικού φορτίου των ατόμων άρα και της ισχυρότερης έλξης των ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας από τον πυρήνα.

Όταν μεγαλώνει η ατομική ακτίνα, αυξάνει και η μέση απόσταση του πιο μακρινού ηλεκτρονίου από τον πυρήνα, οπότε ελαττώνεται η έλξη του ηλεκτρονίου από τον πυρήνα με αποτέλεσμα να μειώνεται η ενέργεια ιοντισμού. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι:

Το Σ_1 έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το Σ_2 , γιατί βρίσκεται πιο δεξιά στην ίδια περίοδο: $E_{i1}(\Sigma_1) > E_{i1}(\Sigma_2)$

Το Σ_3 έχει μεγαλύτερη ενέργεια ιοντισμού από το Σ_1 , γιατί βρίσκεται πιο πάνω στην ίδια ομάδα: $E_{i1}(\Sigma_3) > E_{i1}(\Sigma_1)$

Τελικά έχουμε: $E_{i1}(\Sigma_2) < E_{i1}(\Sigma_1) < E_{i1}(\Sigma_3)$

ΘΕΜΑ Γ
Γ.1 α.

A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	B: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	Γ: CH_3COOH
Δ: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	Z: HCOONa
Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	Λ: $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	

β. Στην ένωση Θ που έχει συντακτικό τύπο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ το άτομο άνθρακα που ενώνεται με το άτομο αζώτου (τριπλός δεσμός), έχει υβριδισμό sp . Τα άλλα δύο άτομα άνθρακα, έχουν υβριδισμό sp^3 .

Γ.2 Τα ισομερή αλκυλοβρωμίδια με τύπο $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$ είναι δύο: Το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (προπυλοβρωμίδιο) και το $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_3$ (ισοπροπυλοβρωμίδιο) με κοινή $M_r = 3 \cdot 12 + 7 \cdot 1 + 80 = 123$

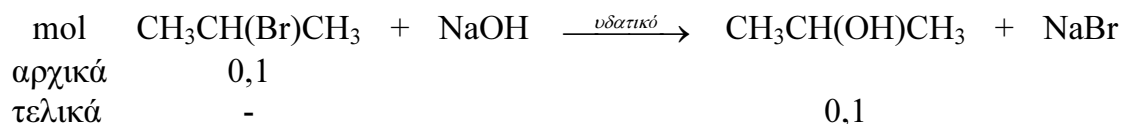
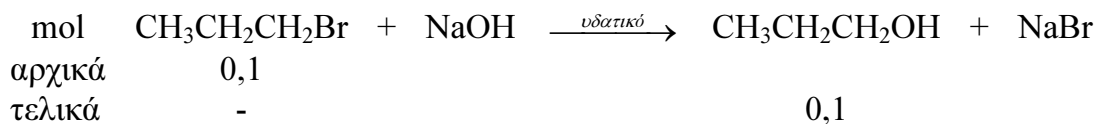
Έστω ότι έχουμε x mol από το κάθε ένα, αφού το μείγμα είναι ισομοριακό.

$$m_{\text{μειγμ}} = m_1 + m_2 = n_1 \cdot M_{r1} + n_2 \cdot M_{r2} = 123x + 123x = 246x \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 24,6 = 246x \Rightarrow x = 0,1 \text{ mol}$$

Αντιδρούν και τα δύο αλκυλοβρωμίδια με υδατικό διάλυμα NaOH ως εξής:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

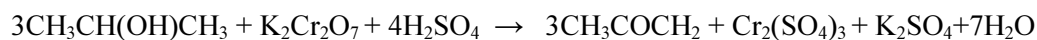


Οι ενώσεις που παράγονται, είναι οι αντίστοιχες αλκοόλες που αποτελούν το μείγμα M_2 . Αφού το μείγμα M_2 χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη, το κάθε μέρος θα περιέχει 0,05 mol από την καθεμία αλκοόλη.

α. Και οι δύο αλκοόλες οξειδώνονται από $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ως εξής:



Αντιδρούν 0,05 mol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ με $\frac{0,1}{3}$ mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

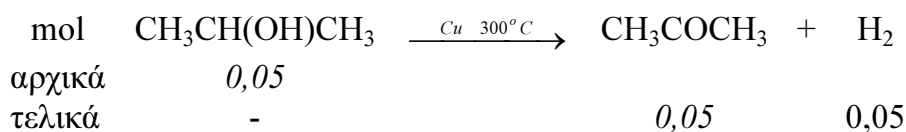
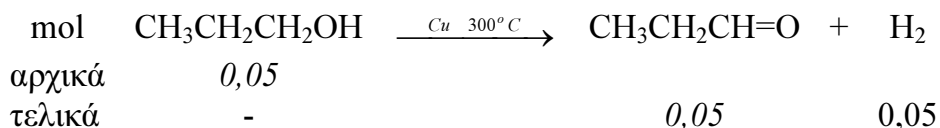


Αντιδρούν 0,05 mol $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ με $\frac{0,05}{3}$ mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Τα συνολικά mol του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που απαιτούνται για την πλήρη οξείδωση του πρώτου μέρους, είναι:

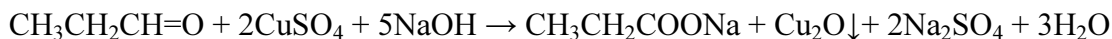
$$n_{\text{απαιτ}} = \frac{0,1}{3} + \frac{0,05}{3} = 0,05 \text{ mol} \quad c = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{c} = \frac{0,05}{0,2} \Rightarrow \boxed{V = 0,25 \text{ L} \quad \text{ή} \quad 250 \text{ mL}}$$

β. Κατά τη θέρμανση του δεύτερου μέρους με Cu παράγονται οι αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις:



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

Το μείγμα M_3 που προκύπτει, περιέχει την προπανάλη και την προπανόνη. Από τις δύο αυτές ενώσεις, μόνο η προπανάλη ανάγει το φελίγγιο υγρό και δίνει ίζημα Cu_2O , ως εξής:

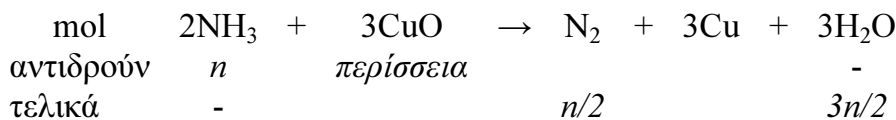


Αντιδρούν $0,05 \text{ mol } CH_3CH_2CH=O$ και παράγονται $0,05 \text{ mol } Cu_2O$

Άρα προκύπτουν $0,05 \text{ mol } Cu_2O$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Η αντίδραση που πραγματοποιείται, φαίνεται παρακάτω:



Το αέριο που παράγεται είναι το N_2 : $n_{N_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{2,24}{22,4} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{n}{2} = 0,1 \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol}$$

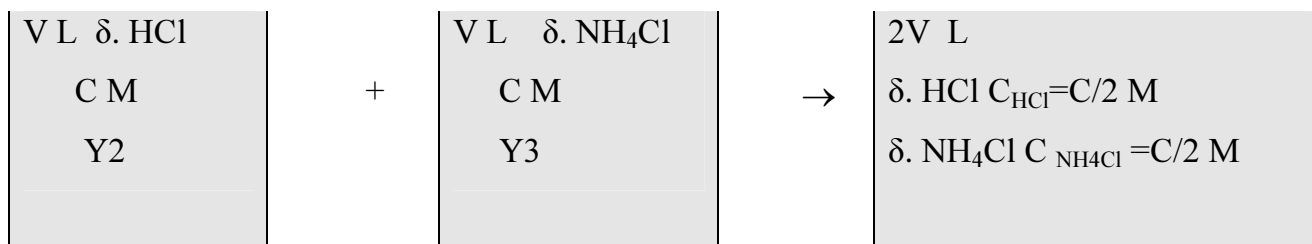
α. Το στερεό που παράγεται είναι ο Cu : $n_{Cu} = \frac{3n}{2} = \frac{3 \cdot 0,2}{2} \Rightarrow n_{Cu} = 0,3 \text{ mol}$

β. Τα mol της NH_3 που αντέδρασαν είναι n , όπως φαίνεται παραπάνω.

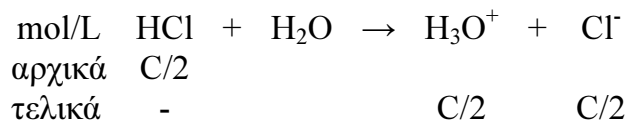
Άρα αντέδρασαν: $n_{NH_3} = 0,2 \text{ mol}$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

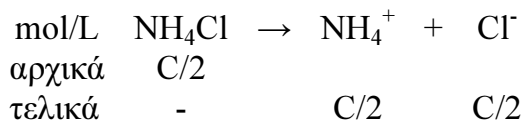
Δ2. Το διάλυμα Y1 περιέχει NH₃ συγκέντρωσης C=n/V=0,2/V mol/L



Ο ιοντισμός του ισχυρού οξέος HCl έχει ως εξής



Το NH₄Cl δίδεται ως εξής



Το ιόν του NH₄⁺ αντιδρά με το H₂O υπό την επίδραση κοινού ιόντος H₃O⁺ από τον ιοντισμό του HCl

mol/L	NH ₄ ⁺	+	H ₂ O	⇌	NH ₃	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	C/2				-		C/2
ιοντίζονται	x				-		
παράγονται	-				x		x
τελικά	C/2-x				x		C/2 + x

Ο βαθμός ιοντισμού του NH₄⁺ είναι $\alpha = \frac{n_{\text{ιοντ}}(\text{NH}_4^+)}{n_{\text{αρχ}}(\text{NH}_4^+)} \Rightarrow \alpha = \frac{x}{C/2}$ (1)

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

Για το ιόν NH_4^+ ισχύει: $K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_a = \frac{x \cdot (x + \frac{C}{2})}{\frac{C}{2} - x} \approx \frac{x \cdot \frac{C}{2}}{\frac{C}{2}}$ και από

τη σχέση (1) έχουμε: $K_a = a \cdot \frac{C}{2} \Rightarrow K_a = 10 K_a \cdot \frac{C}{2} \Rightarrow$

$\Rightarrow 1 = 5C \Rightarrow \boxed{C = 0,2\text{M}}$

Η ποσότητα της NH_3 που διαβιβάστηκε στο δοχείο Α (0,2 mol), διαλύθηκε πλήρως στο νερό και δημιουργείται διάλυμα Υ1 συγκέντρωσης C mol/L που όπως βρήκαμε είναι ίση με 0,2 mol.

Άρα $C_{\text{NH}_3} = \frac{n_{\text{NH}_3}}{V} \Rightarrow V = \frac{0,2}{0,2} \Rightarrow \boxed{V = 1\text{L}}$

V L δ. NH_3 0,2 M Υ1	+	V L δ. HCl 0,2 M Υ2	→	2 V L δ. NH_4Cl $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,2\text{V}/2\text{V} = 0,1\text{ M}$ Υ4
--	---	------------------------------	---	---

Έχω ανάμειξη με αντίδραση. Βρίσκω αρχικά τα mol του HCl και της NH_3 και κάνω την αντίδραση.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
αρχικά	0,2V		0,2V		-
αντιδρούν	0,2V		0,2V		-
παράγονται	-		-		0,2V
τελικά	0		0		0,2V

Βρίσκω τη C του NH_4Cl : $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V} = \frac{0,2 \cdot V}{2 \cdot V} \Rightarrow C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1\text{M}$

Έχω πλέον ένα διάλυμα άλατος.

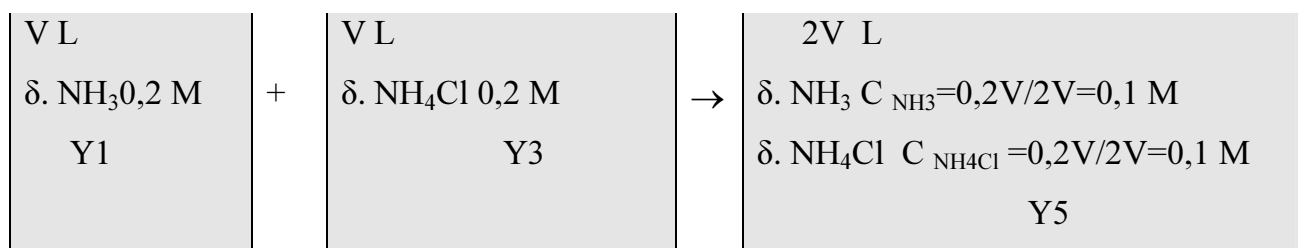
mol/L	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
αρχικά	0,1				
τελικά	-		0,1		0,1

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

mol/L	NH_4^+	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_3	+	H_3O^+
αρχικά	0,1				-		
ιοντίζονται	ψ				-		
παράγονται	-				ψ		ψ
τελικά	$0,1-\psi$				ψ		ψ

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}}$$

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{\psi^2}{0,1-\psi} \simeq \frac{\psi^2}{0,1} \Rightarrow \psi = \sqrt{0,1 \cdot K_a} \Rightarrow \boxed{[\text{H}_3\text{O}^+]_4 = \sqrt{0,1 \cdot K_a}} \quad (2)$$



Για την NH_3 : $C_{\text{βασ}} = 0,1 \text{ M}$

Για το NH_4Cl : $C_{\text{οξ}} = 0,1 \text{ M}$

Το παραπάνω σύστημα αποτελεί ένα Ρυθμιστικό Διάλυμα

Για το συζυγές ζεύγος $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$ ισχύει: $K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}}$

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις, ισχύει η σχέση Henderson - Hasselbach

$$\text{pH}_5 = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \Rightarrow \text{pH}_5 = \text{p}K_a + \log \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow \text{pH}_5 = \text{p}K_a \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_5 = K_{a(\text{NH}_4^+)} \Rightarrow \frac{K_w}{[\text{OH}^-]_5} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} \Rightarrow \boxed{[\text{OH}^-]_5 = K_{b(\text{NH}_3)}} \quad (3)$$

Γνωρίζουμε ότι για τα διαλύματα Y4 και Y5 που παράγονται ισχύει ότι

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_4 = [\text{OH}^-]_5 \text{ και από τη σχέση (3) έχουμε: } [\text{H}_3\text{O}^+]_4 = K_{b(\text{NH}_3)}$$

και από τη σχέση (2) βγαίνει ότι: $\sqrt{0,1 \cdot K_a} = K_{b(\text{NH}_3)} \Rightarrow$

$$0,1 K_{a(\text{NH}_4^+)} = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} \cdot 0,1 = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow \frac{10^{-14}}{K_{b(\text{NH}_3)}} \cdot 0,1 = (K_{b(\text{NH}_3)})^2 \Rightarrow$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

$$\Rightarrow (K_{b(NH_3)})^3 = 10^{-15} \Rightarrow K_{b(NH_3)} = 10^{-5}$$

για το συζυγές οξύ NH_4^+ ισχύει: $K_{a(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} \Rightarrow K_{a(NH_4^+)} = 10^{-9}$

Διάλυμα Υ4

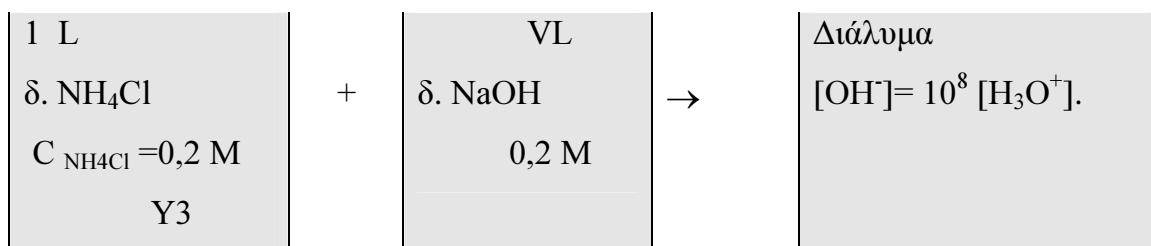
$$[H_3O^+]_4 = \psi = \sqrt{0,1 \cdot K_a} = \sqrt{0,1 \cdot 10^{-9}} = \sqrt{10^{-10}} = 10^{-5}$$

$$pH_4 = -\log[H_3O^+]_4 = -\log 10^{-5} \Rightarrow \boxed{pH_4 = 5}$$

Διάλυμα Υ5

$$pH_5 = pK_a \Rightarrow pH_5 = -\log 10^{-9} \Rightarrow \boxed{pH_5 = 9}$$

Δ3.



Είναι δεδομένο ότι $[OH^-] = 10^8 [H_3O^+]$

Γνωρίζουμε επίσης ότι $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = K_w = 10^{-14} \Rightarrow 10^8 [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \Rightarrow$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{10^{-14}}{10^8} = 10^{-22} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-11} \text{ και } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-11} = 11$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ:

i) Έστω ότι έχω πλήρη αντίδραση μεταξύ NaOH και

$$\text{NH}_4\text{Cl} \text{ δηλαδή για το NaOH: } n=0,2\text{mol} \Rightarrow \frac{n}{V} = 0,2 \Rightarrow \boxed{V=1\text{L}}$$

Έχω ανάμειξη με αντίδραση. Βρίσκω αρχικά τα mol του NaOH και του NH₄Cl και κάνω την αντίδραση.

mol	NH ₄ Cl	+ NaOH	→	NH ₃	+ NaCl	+ H ₂ O
αρχικά	0,2	0,2		-		
αντιδρούν	0,2	0,2		-		
παράγονται	-	-		0,2	0,2	
τελικά	0	0		0,2	0,2	

Τα ιόντα που παράγονται από τη διάσταση του NaCl δεν αντιδρούν με το νερό.

Βρίσκω τη συγκέντρωση της NH₃: $C=n/V=0,2/2=0,1 \text{ M}$

Ένα τέτοιο διάλυμα NH₃ ιοντίζεται

mol/L	NH ₃	+ H ₂ O	⇌	NH ₄ ⁺	+ OH ⁻
αρχικά	0,1			-	
ιοντίζονται	ω			-	
παράγονται	-			ω	ω
τελικά	0,1-ω			ω	ω

$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\omega^2}{0,1-\omega} \simeq \frac{\omega^2}{0,1} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{\omega^2}{0,1} \Rightarrow \omega = \sqrt{10^{-6}} = 10^{-3}$$

$$\text{Άρα } [\text{OH}^-]=10^{-3} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-11} = 11$$

Το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με το επιθυμητό pH.

Άρα ο όγκος του διαλύματος NaOH που θα προσθέσω είναι 1L

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016

ii) Αν $n > 0,2$

Έχουμε τελικά εκτός από NH_3 και περίσσεια ισχυρής βάσης άρα $\text{pH} > 11$
απορρίπτεται.

iii) Αν $n < 0,2$

Έχουμε τελικά εκτός από NH_3 και περίσσεια NH_4Cl άρα $\text{pH} < 11$
απορρίπτεται.