ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2019
Β' ΦΑΣΗ

E_3.Xλ3Θ(α)

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

Ημερομηνία: Σάββατο 20 Απριλίου 2019
Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

Α1. $\rightarrow \alpha$ Α2. $\rightarrow \gamma$ Α3. $\rightarrow \beta$ Α4. $\rightarrow \alpha$ Α5. $\rightarrow \alpha \rightarrow \Lambda, \beta \rightarrow \Lambda, \gamma \rightarrow \Lambda, \delta \rightarrow \Lambda, \varepsilon \rightarrow \Sigma.$

ΘΕΜΑ Β

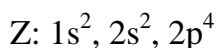
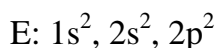
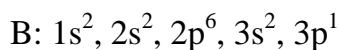
Β.1

α. Τα στοιχεία που ανήκουν στον s τομέα είναι τα Α, Γ, Δ γιατί έχουν αντίστοιχα τις ηλεκτρονιακές δομές:

Α: $1s^1$,Γ: $1s^2, 2s^1$ Δ: $1s^2, 2s^2$

Μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το Γ γιατί βρίσκεται στην ίδια περίοδο με το Δ αλλά έχει μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο, άρα το Γ έλκει ασθενέστερα το ηλεκτρόνιο εξωτερικής στοιβάδας κι έτσι η ατομική ακτίνα του Γ είναι μεγαλύτερη του Δ. Επίσης το Γ έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Α, γιατί βρίσκονται στην ίδια ομάδα, έχουν περίπου το ίδιο δραστικό πυρηνικό φορτίο, αλλά το Γ έχει τα ηλεκτρόνια του σε περισσότερες στοιβάδες, άρα το Γ έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Α.

- β. Τα στοιχεία που ανήκουν στον p τομέα είναι τα Μ, Ε, Ζ γιατί έχουν αντίστοιχα τις ηλεκτρονιακές δομές:



Μεγαλύτερη E_{i1} έχει το στοιχείο Ζ γιατί έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο από τα άλλα δύο και έχει τα ηλεκτρόνια του σε ίδιο αριθμό στοιβάδων με το Ε και μικρότερο αριθμό στοιβάδων από το Μ. Άρα το Ζ έλκει ισχυρότερα τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής του στοιβάδας κι απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για να αποσπαστεί ηλεκτρόνιο από το Ζ.

- γ. Το στοιχείο Λ έχει 6 μονήρη ηλεκτρόνια που είναι περισσότερα σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία που μας δίνονται.

Η δομή του Λ είναι: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^5, 4s^1$. Υπάρχουν πέντε μονήρη ηλεκτρόνια στην υποστιβάδα d και ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στην υποστιβάδα s.

B.2
1.

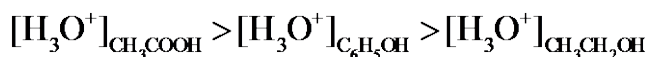
Συγκρίνουμε τις K_a των οξέων αφού τα διαλύματά τους βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία 25 °C.

$$K_a \text{CH}_3\text{COOH} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad (1)$$

$$K_a \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} \quad (2)$$

$$K_a \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} \quad (3)$$

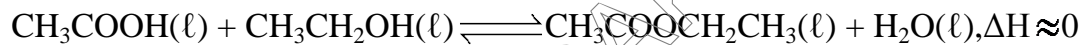
Οι συγκεντρώσεις και των τριών είναι ίσες 0,1M και μπορούμε να συγκρίνουμε τις συγκεντρώσεις των H_3O^+ των τριών διαλυμάτων αφού δίνεται το χρώμα του παγκόσμιου δείκτη σε κάθε διάλυμα. Αφού τα χρώματα είναι αντίστοιχα πορτοκαλί, κίτρινο και πράσινο αντίστοιχα θα ισχύει:



Άρα $K_a \text{CH}_3\text{COOH} > K_a \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, στους 25°C και ισχυρότερο είναι το CH_3COOH , μετά η $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ και ασθενέστερη η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

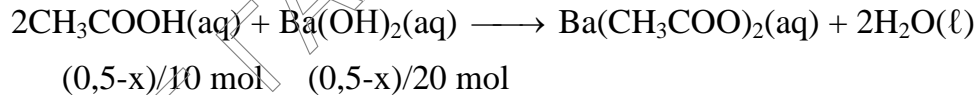
2.

- α. Η εστεροποίηση όπως και η υδρόλυση του εστέρα είναι μια πολύ αργή αντίδραση και απαιτεί περίπου μια εβδομάδα για να αποκατασταθεί χημική ισορροπία. Αυτό μας επιτρέπει μέσα σε κάποια όρια, να πραγματοποιήσουμε την ογκομέτρηση του μίγματος ισορροπίας χωρίς να έχουμε πρόβλημα με μετατόπιση της θέσης χημικής ισορροπίας.



X.I.(mol) 0,5-χ 0,8-χ χ χ

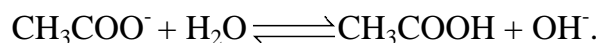
Στο 1/10 του μίγματος ισορροπίας υπάρχουν $(0,5-x)/10$ mol του CH_3COOH και ογκομετρούνται σύμφωνα με την χημική εξίσωση:



$$n_{\text{Ba}(\text{OH})_2} = c \cdot V = 0,005 \text{ mol} \Rightarrow \frac{0,5-x}{20} = 0,005 \Rightarrow x=0,4.$$

$$K_c = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]} = \frac{0,4}{V} \frac{0,4}{V} = 4$$

- β. Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει $\text{pH} > 7$ γιατί



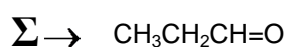
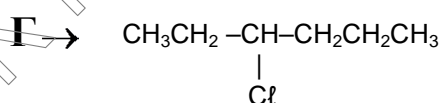
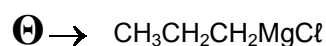
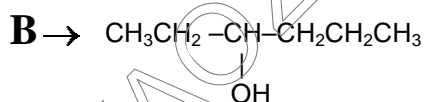
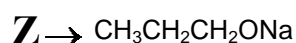
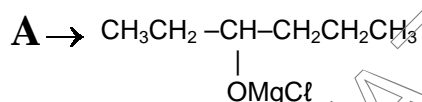
Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη είναι ο καταλληλότερος γιατί η περιοχή pH αλλαγής χρώματος (8,2-10) βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης. Ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης με περιοχή pH αλλαγής χρώματος (3,9-5,4) είναι εκτός κατακόρυφου τμήματος και ακατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή.

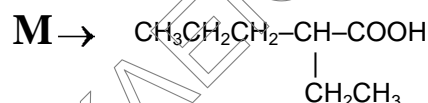
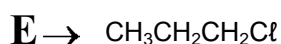
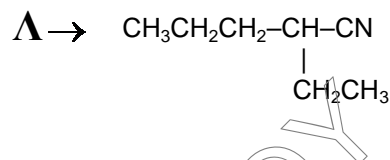
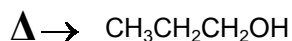
Ο παγκόσμιος δείκτης, σε σχέση με έναν απλό δείκτη όπως η φαινολοφθαλεΐνη εμφανίζει όλα τα χρώματα του ορατού φωτός και δεν είναι σαφής ο προσδιορισμός της αλλαγής χρώματος ώστε να καθοριστεί

με αρκετή ακρίβεια το τελικό σημείο της ογκομέτρησης. Έτσι με τον παγκόσμιο δείκτη θα έχουμε πιθανόν σημαντικό σφάλμα.

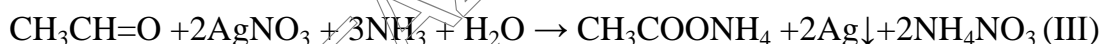
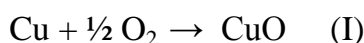
- γ. Σε αυτή την περίπτωση θα χρειαζόνταν μεγαλύτερος όγκος του πρότυπου διαλύματος $\text{Ba}(\text{OH})_2$ για το τελικό σημείο, αφού θα έπρεπε να εξουδετερωθεί και το H_2SO_4 που προσθέσαμε για καταλύτη. Έτσι, θα προσδιορίζαμε μεγαλύτερη τιμή για την συγκέντρωση του CH_3COOH στην ισορροπία (μικρότερο χ) και τελικά θα βρίσκαμε μικρότερη τιμή για την K_c .

- δ. Σωστά το **iii** και **iv**.

ΘΕΜΑ Γ
Γ1.


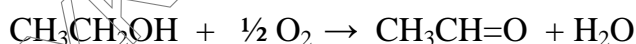


Γ2. Οι εξισώσεις των χημικών αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την παραπάνω πειραματική διαδικασία είναι οι εξής:



Από τις παραπάνω αντιδράσεις η I και η II αποτελούν στάδια που ο Cu δρα ως καταλύτης. Συμμετέχει ως αντιδρών στο 1^ο στάδιο και ως προϊόν στο 2^ο στάδιο (θεωρία ενδιάμεσων προϊόντων).

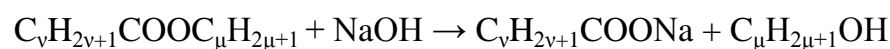
Η εξίσωση της συνολικής αντίδρασης είναι:



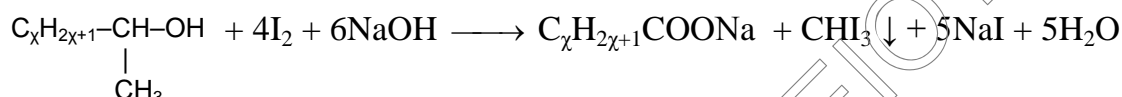
Γ3.

α. Η ένωση A έχει γενικό μοριακό τύπο $\text{C}_\nu\text{H}_{2\nu}\text{O}_2$ επομένως θα είναι ή κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ ή εστέρας του τύπου RCOOR' . Αν ήταν οξύ με NaOH θα έκανε εξουδετέρωση και θα έδινε άλας και νερό. Αφού δίνει δύο οργανικές ενώσεις B και Γ θα είναι εστέρας και θα δίνει αντίδραση σαπωνοποίησης.

Έστω $\text{C}_\nu\text{H}_{2\nu+1}\text{COOC}_\mu\text{H}_{2\mu+1}$ (A) ο εστέρας $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ με $\nu+\mu+1=5$ ή $\nu+\mu=4$ (1)



Η ένωση Γ είναι η αλκοόλη $\text{C}_\mu\text{H}_{2\mu+1}\text{OH}$ αφού διαβιβάζεται σε διάλυμα NaOH-I_2 και σχηματίζεται κίτρινο στερεό (αλογονοφορμική αντίδραση) και το B είναι $\text{C}_\nu\text{H}_{2\nu+1}\text{COONa}$. Επίσης η Γ θα είναι της μορφής:



Το αλάτι $\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{COONa}$ είναι το Β οπότε: $x+1=v+1$ άρα: $x=v$ (3)

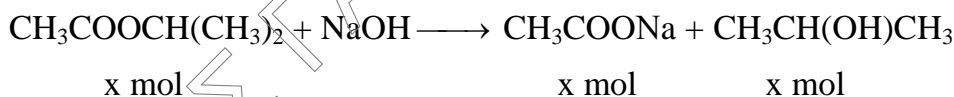
Από (1), (2) και (3) προκύπτει $v=1$ και $\mu=3$

Οι συντακτικοί τύποι είναι:

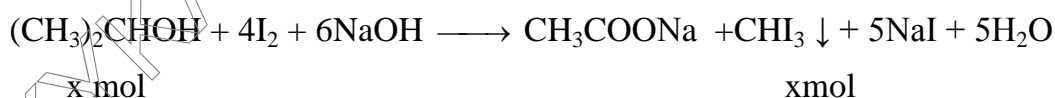


β. Έστω x mol η ποσότητα του εστέρα Α.

Η χημική εξίσωση της σαπωνοποίησης είναι η εξής:



Η χημική εξίσωση της αλογονοφορμικής για την $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ είναι:



Ο αριθμός mol του κίτρινου ιζήματος CHI_3 είναι ο εξής:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{59,1 \text{ g}}{394 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \Rightarrow n = 0,15 \text{ mol} \quad M_r(\text{CHI}_3) = 12+1+127 \cdot 3=394).$$

Άρα $x=0,15 \text{ mol}$

Η μάζα του εστέρα Α είναι: $(M_r = 5 \cdot 12 + 10 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 102)$

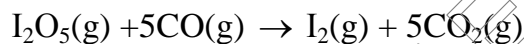
$$m = n \cdot M_r = x \cdot M_r \Rightarrow m_2 = 0,15 \text{ mol} \cdot 102 \text{ g/mol} \Rightarrow m = 15,3 \text{ g C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$$

γ. Παίρνουμε μικρή ποσότητα (δείγμα) από κάθε δοχείο και προσθέτουμε σε κάθε ένα διάλυμα $\text{NaOH}-\text{I}_2$. Στο δείγμα που δεν παράγει κίτρινο ίζημα (το CHI_3), σημαίνει ότι υπήρχε το HCOOH καθώς είναι το μόνο που δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Στη συνέχεια παίρνουμε δύο νέα

δείγματα από τα δοχεία που είχαν αντιδράσει με το διάλυμα NaOH-I₂ (καταβύθιση κίτρινου ιζήματος) και προσθέτουμε μεταλλικό Na. Στο δείγμα που θα παρατηρήσουμε να ελευθερώνονται φυσαλίδες αερίου H₂ σημαίνει ότι υπήρχε CH₃CH₂OH αφού οι κετόνες δεν αντιδρούν με Na.

ΘΕΜΑ Δ

Δ.1 α. Η ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση, είναι η εξής:



β. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, έχουμε:

$$\begin{array}{l} 5 \text{ mol CO παράγουν } 5 \text{ mol CO}_2 \\ n; \qquad \qquad \qquad 0,8 \text{ mol CO}_2 \end{array} \left| \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right. \begin{array}{l} \\ \\ n=0,8 \text{ mol CO} \end{array}$$

$$n_{CO} = \frac{V_{CO}}{V_m} \Rightarrow V_{CO} = n_{CO} \cdot V_m = 0,8 \text{ mol} \cdot 22,4 \frac{L}{\text{mol}} \Rightarrow V_{CO} = 17,92 L$$

Δ.2 α. Ο πίνακας στοιχειομετρίας, έχει ως εξής:

mol	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	⇌	CO(g)	H ₂ O(g)
αρχικά	0,8	2		-	-
μεταβολή	-x	-x		x	x
ισορροπία	0,8-x	2-x		x	x

$$n_{H_2O} = c_{H_2O} \cdot V = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 4L \Rightarrow x = 0,4 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{\frac{x}{V} \cdot \frac{x}{V}}{\frac{0,8-x}{V} \cdot \frac{2-x}{V}} = \frac{0,4 \cdot 0,4}{0,4 \cdot 1,6} = \frac{1}{4} \Rightarrow K_c = 0,25$$

Παράγονται x=0,4 mol CO και το CO₂ είναι περιοριστικό αντιδρών, οπότε έχουμε για το συντελεστή απόδοσης:

$$\alpha = \frac{\pi}{\theta} = \frac{x}{0,8} = \frac{0,4}{0,8} \Rightarrow \alpha = 0,5 \quad \text{Απόδοση αντίδρασης: 50\%}$$

β.

i Η απόδοση αυξήθηκε από 50% σε 60%, δηλαδή με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοήθηκε η προς τα δεξιά αντίδραση της δεδομένης

ισορροπίας. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει τη χημική ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή προς την πλευρά της ενδόθερμης αντίδρασης.

Άρα η δεδομένη αντίδραση είναι ενδόθερμη.

ii Ο πίνακας στοιχειομετρίας στη νέα θερμοκρασία, έχει ως εξής:

mol	CO ₂ (g)	+ H ₂ (g)	⇌	CO(g)	+ H ₂ O(g)
αρχικά	0,8	2		-	-
μεταβολή	-λ	-λ		λ	λ
ισορροπία	0,8-λ	2-λ		λ	λ

Ο συντελεστής απόδοσης είναι $\alpha' = 0,6$. Για το CO το ποσό που παράγεται (πρακτικό ποσό) είναι λ mol, οπότε έχουμε:

$$\alpha' = \frac{\pi}{\theta} \Rightarrow \pi = \alpha' \cdot \theta \Rightarrow \lambda = \alpha' \cdot \theta = 0,6 \cdot 0,8 \Rightarrow \lambda = 0,48 \text{ άρα:}$$

$n'_{\text{CO}} = 0,48 \text{ mol}$

Δεύτερος τρόπος λύσης του ερωτήματος Δ2 βii

Ο πίνακας στοιχειομετρίας, έχει ως εξής:

mol	CO ₂ (g)	+ H ₂ (g)	⇌	CO(g)	+ H ₂ O(g)
αρχικά-1	0,8	2		-	-
μεταβολή-1	-0,4	-0,4		0,4	0,4
ισορροπία-1	0,4	1,6		0,4	0,4
αλλαγή	αύξηση θερμοκρασίας (μετατόπιση δεξιά)				
αρχικά-2	0,4	1,6		0,4	0,4
μεταβολή-2	-ψ	-ψ		ψ	ψ
ισορροπία-2	0,4-ψ	1,6-ψ		0,4+ψ	0,4+ψ

Ο συντελεστής απόδοσης είναι $\alpha' = 0,6$. Για το CO το ποσό που παράγεται (πρακτικό ποσό) είναι $0,4 + \psi$ mol, οπότε έχουμε:

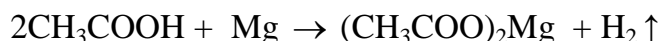
$$\alpha' = \frac{\pi}{\theta} \Rightarrow \pi = \alpha' \cdot \theta = 0,6 \cdot 0,8 = 0,48 \Rightarrow 0,4 + \psi = 0,48 \Rightarrow \psi = 0,08$$

Για το CO το ποσό που περιέχεται στο δοχείο στη νέα θέση χημικής ισορροπίας, είναι ίσο με: $n'_{CO} = 0,4 + \psi = 0,48$ mol, άρα:

$$n'_{CO} = 0,48 \text{ mol}$$

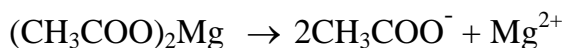
Δ.3

α. Πραγματοποιείται η αντίδραση με χημική εξίσωση:

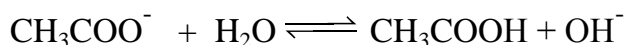


Θα διερευνήσουμε ποιες χημικές ουσίες υπάρχουν στο διάλυμα, τη χρονική στιγμή που αυτό αποκτά pH=5.

i) Όταν τα αντιδρώντα έχουν αντιδράσει πλήρως μεταξύ τους, θα υπάρχει στο διάλυμα το $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ το οποίο δίσταται ως εξής:



Το CH_3COO^- αντιδρά με το νερό:



Προκύπτει βασικό διάλυμα $\text{pH} > 7$ απορρίπτεται.

ii) Ομοίως απορρίπτεται η περίπτωση να έχει περισσέψει το Mg , αφού και τότε θα είναι $\text{pH} > 7$ (Το Mg πρακτικά δεν αντιδρά με το νερό στις συνθήκες του πειράματος)

iii) Άρα περισσεύει CH_3COOH :

Η αρχική ποσότητα του CH_3COOH είναι: $n = c \cdot V = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} = 0,2 \text{ mol}$

Ο πίνακας στοιχειομετρίας, έχει ως εξής:

mol	$2\text{CH}_3\text{COOH}$	$+\text{Mg}$	\rightarrow	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	$+\text{H}_2 \uparrow$
αρχικά	0,2	0,1		-	-
μεταβολή	-2ω	-ω		ω	ω
t	0,2-2ω	0,1-ω		ω	ω

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$

Το $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$ έχει συγκέντρωση $c_{\alpha\lambda} = \frac{n}{V} = \frac{\omega}{2} \text{ mol/L}$ και δίσταται ως εξής:

mol/L	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	\rightarrow	$2\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+\text{Mg}^{2+}$
αρχικά	$c_{\alpha\lambda}$		-	-
τελικά	0		$2c_{\alpha\lambda}$	$c_{\alpha\lambda}$

$$\text{Για το } \text{CH}_3\text{COO}^- : c_{\beta} = 2c_{\alpha\lambda} = \frac{2 \cdot \omega}{2} = \omega \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{Για το } \text{CH}_3\text{COOH}: c_{\alpha\xi} = \frac{0,2-2\omega}{2} = \frac{0,2-2\omega}{2} = 0,1-\omega \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Το CH_3COOH ιοντίζεται ως εξής:

mol/L	CH_3COOH	$+$	H_2O	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H_3O^+
Αρχικά	$c_{\alpha\xi}$				c_β		-
Μεταβολή	$-\varphi$				φ		φ
ισορροπία	$c_{\alpha\xi} - \varphi$				$c_\beta + \varphi$		φ

Αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις, ισχύει η σχέση Henderson – Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Leftrightarrow 5 = 5 + \log \frac{c_\beta}{c_{\alpha\xi}} \Leftrightarrow c_\beta = c_{\alpha\xi} \Leftrightarrow \omega = 0,1 - \omega \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \omega = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Άρα } n_{\text{H}_2} = 0,05 \text{ mol και } V_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \cdot V_m = 0,05 \text{ mol} \cdot 22,4 \frac{\text{L}}{\text{mol}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow V_{\text{H}_2} = 1,12 \text{ L}$$

- β. Η αρχική ποσότητα του CH_3COOH είναι: $n = c \cdot V = 0,2 \text{ mol/L} \cdot 2 \text{ L} = 0,4 \text{ mol}$.
Ο πίνακας στοιχειομετρίας, έχει ως εξής:

mol	$2\text{CH}_3\text{COOH}$	$+$	Mg	\rightarrow	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg}$	$+$	$\text{H}_2 \uparrow$
αρχικά	0,4		0,1		-		-
μεταβολή	-0,2		-0,1		0,1		0,1
$(t_v)'$	0,2		0		0,1		0,1

Η ποσότητα του H_2 που παράγεται τελικά είναι ίση με 0,1 mol, αλλά ο χρόνος ολοκλήρωσης της αντίδρασης είναι μικρότερος ($t'_v < t_v$).

Αυτό συμβαίνει γιατί έχει αυξηθεί η συγκέντρωση αντιδρώντος, οπότε αυξάνει ο αριθμός των συγκρούσεων και των ενεργών συγκρούσεων, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αντίδρασης.

Με βάση τα παραπάνω, **σωστό διάγραμμα είναι το δ**