

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

Ε 3.Χλ3Θ(α)

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

Ημερομηνία: Τρίτη 5 Ιανουαρίου 2016

Διάρκεια Εξέτασης: 3 ώρες

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A.1. γ
A.2. β
A.3. γ
A.4. γ
A.5. α

- A.6. 1. Σ
2. Λ (Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας, μετατοπίζει τη χημική ισορροπία προς την κατεύθυνση της ενδόθερμης αντίδρασης, δηλαδή στη συγκεκριμένη προς τα δεξιά. Έτσι, αυξάνει η K_c)
3. Λ (Η ενέργεια ενεργοποίησης σε μια αντίδραση, εκφράζει την διαφορά ενέργειας μεταξύ αντιδρώντων και ενδιάμεσου σταδίου.)
4. Σ
5. Λ (Δε μπορούμε να μετρήσουμε την ενθαλπία των σωμάτων που αντιδρούν και των σωμάτων που παράγονται, μπορούμε να μετρήσουμε τη διαφορά ενθαλπίας.)

ΘΕΜΑ Β

- B.1. α. Με την ελάττωση του όγκου του δοχείου σε σταθερή θερμοκρασία, αυξάνουμε την πίεση. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη που τα συνολικά mol των αερίων ελαττώνονται. Όπως φαίνεται από τους συντελεστές της δεδομένης χημικής εξίσωσης, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τ' αριστερά και η ποσότητα του CO (και του H_2) μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι μειώνεται το πρακτικό ποσό των σωμάτων για την προς τα δεξιά αντίδραση, οπότε ελαττώνεται και η απόδοσή της.
Άρα: **Ελάττωση απόδοσης και ελάττωση αριθμού mol του CO.**

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

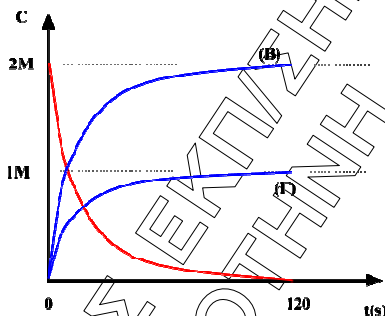
Ε 3.Χλ3Θ(α)

- β. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ενδόθερμη αντίδραση, άρα η δεδομένη ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, και αυξάνει η ποσότητα του CO (και του H₂), οπότε αυξάνει το πρακτικό ποσό των σωμάτων για την προς τα δεξιά αντίδραση, οπότε αυξάνει και η απόδοσή της.

Άρα: **Αύξηση απόδοσης και αύξηση αριθμού mol του CO.**

- Β.2. α. Η καμπύλη αντιστοιχεί σε χημική ένωση που αντιδρά, λόγω του ότι συγκέντρωση μειώνεται συναρτήσει του χρόνου. Άρα αντιστοιχεί στην χημική ένωση Α(g).

β.



- γ. Στα 120s η αντίδραση τελειώνει αφού μηδενίζεται η συγκέντρωση του (Α). Με βάση την στοιχειομετρία της αντίδρασης θα έχουν παραχθεί αέριο Γ με συγκέντρωση 1M.

Άρα, για την μέση ταχύτητα του Γ στο συνολικό χρόνο της αντίδρασης θα έχουμε:

$$U_{\Gamma} = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{[\Gamma]_{\text{τελ.}} - [\Gamma]_{\text{αρχ}}}{\Delta t} = \frac{1 \text{ M}}{120 \text{ s}} = \frac{1}{120} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$$

Η ταχύτητα της αντίδρασης την χρονική στιγμή t=120s, είναι μηδέν αφού τότε η αντίδραση τελειώνει.

- δ. Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της παραπάνω χημικής εξίσωσης, αν σε χρονικό διάστημα Δt αντιδράσουν 2x mol Α σχηματίζονται 2x mol Β και x mol Γ.

Άρα $U_B = 2U_{\Gamma} \Rightarrow \frac{U_B}{U_{\Gamma}} = \frac{2}{1}$. Η αναλογία αυτή ισχύει σε όλη την διάρκεια της αντίδρασης άρα και στη χρονική στιγμή t=60s.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

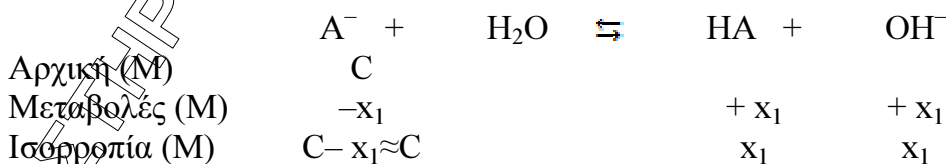
E 3.XL3Θ(α)

- B.3. α.** Ο αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.) του Cl στο HCl είναι ίσος με -1 ενώ στο Cl₂ είναι ίσος με μηδέν, γίνεται αύξηση του Α.Ο. του Cl και το Cl οξειδώνεται. (Δρα αναγωγικά)
Ο αριθμός οξείδωσης (Α.Ο.) του Mn στο KMnO₄ είναι ίσος με 7 και θα ελαττωθεί σε 2, δηλαδή το Mn θα πάθει αναγωγή (θα δράσει οξειδωτικά).
Ο (Α.Ο.) του καλίου δε θα μεταβληθεί.
Με βάση τα παραπάνω, τα υπόλοιπα προϊόντα θα είναι: MnCl₂, KCl και το H₂O
- β.** Η χημική εξίσωση θα είναι η εξής:
$$2 \text{KMnO}_4 + 16 \text{HCl} \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{MnCl}_2 + 2 \text{KCl} + 8 \text{H}_2\text{O}$$
- γ.** Αφού το KMnO₄ περιέχει το οξειδωτικό στοιχείο Mn, δρα σαν οξειδωτική ένωση.
- δ.** Η πρόταση είναι λανθασμένη.
Όπως φαίνεται από τη χημική εξίσωση, από τα 16 άτομα Cl στο HCl τα 10 οξειδώνονται (5 μόρια Cl₂) και τα υπόλοιπα 6 διατηρούν τον Α.Ο. ίσο με -1 στο MnCl₂ και στο KCl.

B.4.



Το Na⁺ (επειδή προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH) δεν αντιδρά με το νερό, το A⁻ αντιδρά:



Το Na⁺ (επειδή προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH) δεν αντιδρά με το νερό, το B⁻ αντιδρά:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

Ε 3.Χ3Θ(α)

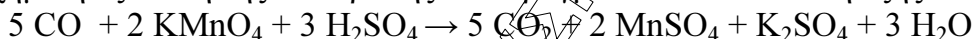
$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό}}{\text{θεωρητικό ποσό}} = \frac{\pi}{\theta} = \frac{2x}{10} = \frac{6}{10} = 0,6 \quad \text{Άρα: } \boxed{\text{απόδοση } 60\%}$$

Για την K_c της δεδομένης χημικής εξίσωσης, έχουμε:

$$[\text{CO}] = \frac{n}{V} = \frac{6}{40} = \frac{3}{20} = 0,15 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{και} \quad [\text{CO}_2] = \frac{n}{V} = \frac{2}{40} = \frac{1}{20} = 0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{0,15 \cdot 0,15}{0,05} = 3 \cdot 0,15 = 0,45 \quad \text{Άρα: } \boxed{K_c = 0,45 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

- Γ.2.** Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας στο δοχείο Δ περιέχονται 6 mol CO. Στη φιάλη διαβιβάζεται η μισή από αυτήν την ποσότητα, δηλαδή 3 mol CO και η χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιείται είναι η εξής:



Από την παραπάνω χημική εξίσωση, έχουμε:

5 mol CO αποχρωματίζουν 2 mol KMnO_4

3 mol CO αποχρωματίζουν λ mol KMnO_4

που σημαίνει ότι: $\lambda = \frac{6}{5} = 1,2 \text{ mol KMnO}_4$

Βρίσκουμε τη συγκέντρωση του KMnO_4 στο διάλυμα KMnO_4 :

$$C = \frac{n}{V} = \frac{1,2}{1} = 1,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad \text{Άρα: } \boxed{C = 1,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}$$

- Γ.3. α.** Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας του δοχείου Δ υπάρχουν 2 mol CO_2 και 6 mol CO, δηλαδή συνολικά 8 mol αερίων.

Η ισορροπία μετατοπίστηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας και στη νέα ισορροπία παρατηρούμε ότι τα mol των αερίων είναι περισσότερα (9 mol), που σημαίνει ότι η χημική ισορροπία μετατοπίστηκε προς την κατεύθυνση που τα συνολικά mol των αερίων αυξάνονται.

Όπως φαίνεται από τους συντελεστές της δεδομένης χημικής εξίσωσης, μετατοπίστηκε προς τα δεξιά.

Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή προς την ενδόθερμη.

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως: **Η αντίδραση που δίνεται είναι ενδόθερμη.**

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

Ε 3.Χλ3Θ(α)

β. Αν μετά την αύξηση της θερμοκρασίας αντιδρούν ψ mol CO_2 έχουμε:

<i>mol</i>	CO_2 (g)	+	C (s)	\rightleftharpoons	2CO (g)
(Χημ. Ισορ.) ₁	2				6
Μεταβολή	Αύξηση θερμοκρασίας				
Αρχικά	2				6
Αντιδρούν	ψ				-
Παράγονται	-				2ψ
(Χημ. Ισορ.) ₂	$2-\psi$				$6+2\psi$

Στη νέα χημική ισορροπία έχουμε: $n_{\text{αερίων}} = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CO}} = 2-\psi + 6+2\psi = 9 \Rightarrow \psi = 1$.

Άρα τελικά στο δοχείο υπάρχουν: **1 mol CO_2 και 8 mol CO**

γ. Το θεωρητικό ποσό, είναι για το CO ίσο με 10 mol.

Συνολικά παράγονται 8 mol CO (6 mol μέχρι την αποκατάσταση της πρώτης χημικής ισορροπίας και 2 mol από τη μεταβολή της θερμοκρασίας και μετά).

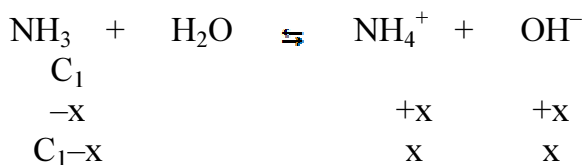
Υπολογίζουμε τη συνολική απόδοση από το CO :

Η συνολική απόδοση είναι:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό}}{\text{θεωρητικό ποσό}} = \frac{8}{10} = 0,8 \quad \text{Άρα: } \boxed{\text{συνολική απόδοση } 80\%}$$

ΘΕΜΑ Δ

i. Στο διάλυμα Δ1:



Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, έχουμε

$$C_1 - x \approx C_1.$$

$$\left. \begin{array}{l} pH = 11 \\ pH + pOH = 14 \end{array} \right\} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M} \Rightarrow x = 10^{-3} \text{ M}$$

$$a_1(\text{NH}_3) = \frac{x}{C_1} = \frac{10^{-3}}{0,1} \Rightarrow a_1(\text{NH}_3) = 10^{-2}$$

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

E 3.X13Θ(α)

$$K_{b(NH_3)} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{C_1} = \frac{10^{-6}}{0,1} \Rightarrow K_{b(NH_3)} = 10^{-5} \quad (1)$$

Στο διάλυμα Δ2:

Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, και λόγω της σχέσης (1) έχουμε:

$$K_{b(NH_3)} = a^2 \cdot C_2 \Rightarrow C_2 = \frac{K_{b(NH_3)}}{a^2} = \frac{10^{-5}}{25 \cdot 10^{-6}} \Rightarrow C_2 = 0,4 M$$

Η K_b της αμμωνίας δεν μεταβάλλεται γιατί εξαρτάται από την θερμοκρασία, η οποία παραμένει σταθερή.

- ii. Έστω V_1 L του διαλύματος Δ1 με V_2 L του διαλύματος Δ2 αναμιγνύονται και σχηματίζεται διάλυμα Δ4 με όγκο $(V_1 + V_2)$ L. Τότε ισχύει:

$$C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C_4 \cdot (V_1 + V_2) \Rightarrow C_4 = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

Στο διάλυμα Δ4:



Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, έχουμε $C_4 - z \approx C_4$.

$$\left. \begin{aligned} K_w &= [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \\ [OH^-] &= 2 \cdot 10^8 [H_3O^+] \end{aligned} \right\} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} M \Rightarrow z = \sqrt{2} \cdot 10^{-3} M \quad (3)$$

$$K_{b(NH_3)} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{z^2}{C_4} \stackrel{(1),(3)}{\Rightarrow} C_4 = 0,2 M \quad (4)$$

Από (2) και (4) προκύπτει: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{2}{1}$.

- iii. Έστω V_1 L του διαλύματος Δ1 με V_3 L του διαλύματος Δ3 αναμιγνύονται και σχηματίζεται διάλυμα Δ5 με όγκο $(V_1 + V_3)$ L με pH=9.

Η NH_3 αντιδρά με το HCl , σύμφωνα με την χημική εξίσωση $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$.

Αν η NH_3 αντιδρούσε πλήρως με το HCl , λόγω του NH_4Cl το διάλυμα Δ5 θα ήταν όξινο, γιατί το NH_4Cl στο διάλυμα δίσταται σε NH_4^+ και Cl^- , και ενώ το Cl^- (επειδή προέρχεται από το ισχυρό οξύ HCl) δεν αντιδρά με το νερό, το NH_4^+ αντιδρά και σχηματίζει οξόνια ($NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$).

Άρα για να προκύψει βασικό διάλυμα πρέπει να περισσέψει NH_3 .

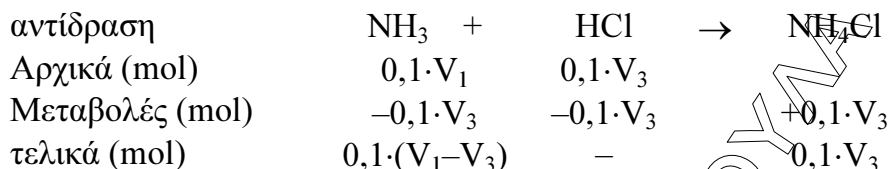
ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

Ε3.Χλ3Θ(α)

Υπολογισμός αρχικών mol:

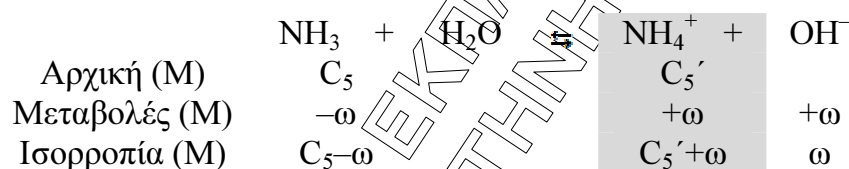
$$\text{mol NH}_3 = C_1 \cdot V_1 = 0,1 \cdot V_1$$

$$\text{mol HCl} = C_3 \cdot V_3 = 0,1 \cdot V_3$$



Στο τελικό διάλυμα υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις:

$$[\text{NH}_3] = C_5 = \frac{0,1 \cdot (V_1 - V_3)}{V_1 + V_3} \quad \text{και} \quad [\text{NH}_4\text{Cl}] = C_5' = \frac{0,1 \cdot V_3}{V_1 + V_3}$$



Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, έχουμε

$$\left. \begin{aligned} C_5 - \omega &\approx C_5 \quad \text{και} \quad C_5' + \omega \approx C_5' \\ pH &= 9 \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned} \right\} \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \omega = 10^{-5} \text{ M} \quad (5)$$

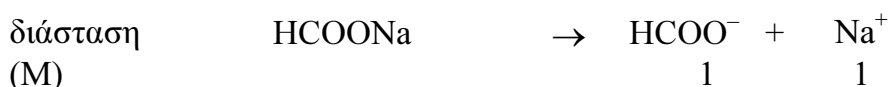
$$K_{b(\text{NH}_3)} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{C_5' \cdot \omega}{C_5} \stackrel{(1),(5)}{\Rightarrow} C_5 = C_5'$$

Αντικαθιστώντας τις συγκεντρώσεις έχουμε:

$$C_5 = C_5' \Rightarrow \frac{0,1 \cdot (V_1 - V_3)}{V_1 + V_3} = \frac{0,1 V_3}{V_1 + V_3} \Rightarrow \frac{V_1}{V_3} = \frac{2}{1}$$

- iv. Στις αντιδράσεις οξέος - βάση η ισορροπία μετατοπίζεται προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Δηλαδή, τα προϊόντα θα πρέπει να είναι πιο σταθερά (λιγότερο δραστικά, πιο ασθενή) από τα αντιδρώντα.

Θα υπολογίσουμε την K_a (HCOOH):



Το Na^+ (επειδή προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH) δεν αντιδρά με το νερό, το HCOO^- αντιδρά:

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ
E 3.XL3Θ(α)

	$\text{HCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH} + \text{OH}^-$	
Αρχική (M)	1	
Μεταβολές (M)	-φ	+φ +φ
Ισορροπία (M)	1-φ	φ φ

Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, έχουμε $1 - \varphi \approx 1$

$$\left. \begin{aligned} pH &= 9 \\ pH + pOH &= 14 \end{aligned} \right\} \Rightarrow pOH = 5 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \varphi \approx 10^{-5} \text{ M} \quad (6)$$

$$K_{b(\text{HCOO}^-)} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{\varphi^2}{1} \stackrel{(6)}{\Rightarrow} K_{b(\text{HCOO}^-)} = 10^{-10} \quad (7)$$

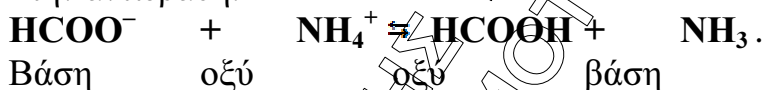
Έχουμε:

$$K_{a(\text{HCOOH})} \cdot K_{b(\text{HCOO}^-)} = K_w \Rightarrow K_{a(\text{HCOOH})} = \frac{K_w}{K_{b(\text{HCOO}^-)}} \Rightarrow K_{a(\text{HCOOH})} = 10^{-4} \quad (8)$$

και

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} \cdot K_{b(\text{NH}_3)} = K_w \Rightarrow K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(\text{NH}_3)}} \Rightarrow K_{a(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9} \quad (9)$$

Στην αντίδραση:



Από (7) και (1): $K_{b(\text{HCOO}^-)} = 10^{-10} < K_{b(\text{NH}_3)} = 10^{-5}$ και

Από (9) και (8): $K_{a(\text{NH}_4^+)} = 10^{-9} < K_{a(\text{HCOOH})} = 10^{-4}$

Άρα είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

v. Το διάλυμα που προκύπτει (Δ6) θα έχει όγκο 50mL και θα περιέχει NH_3 με

$$\text{συγκέντρωση } C_6 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_6} = \frac{0,1\text{M} \cdot 0,01\text{L}}{0,05\text{L}} \Rightarrow C_6 = 0,02\text{M} \text{ και } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$$

(την συμβολίζουμε RNH_2 για απλούστευση) με συγκέντρωση

$$C_6' = \frac{C \cdot V}{V_6} = \frac{0,01\text{M} \cdot 0,04\text{L}}{0,05\text{L}} \Rightarrow C_6' = 0,008\text{M}$$

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	
Αρχική (M)	C_6	
Μεταβολές (M)	-λ	+λ +λ
Ισορροπία (M)	$C_6 - \lambda$	λ λ+δ

	$\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ + \text{OH}^-$	
Αρχική (M)	C_6'	
Μεταβολές (M)	-δ	+δ +δ
Ισορροπία (M)	$C_6' - \delta$	δ δ+λ

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΘΕΜΑΤΑ 2016
Α΄ ΦΑΣΗ

Ε.3.Χλ3Θ(α)

Στο διάλυμα Δ6 θα έχουμε συνολική συγκέντρωση υδροξυλίων

$$[OH^-] = (\delta + \lambda)M.$$

Επειδή τα δεδομένα της άσκησης επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, έχουμε $C_6 - \lambda \approx C_6$ και $C_6' - \delta \approx C_6'$.

Αντικαθιστούμε στις σταθερές ιοντικής ισορροπίας:

$$Kb_{(NH_3)} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\lambda \cdot [OH^-]}{C_6} \Rightarrow \lambda = \frac{Kb_{(NH_3)} \cdot C_6}{[OH^-]}$$

$$Kb_{(RNH_2)} = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]} = \frac{\delta \cdot [OH^-]}{C_6'} \Rightarrow \delta = \frac{Kb_{(RNH_2)} \cdot C_6'}{[OH^-]}$$

Με πρόσθεση κατά μέλη των τελευταίων σχέσεων:

$$\left. \begin{aligned} \lambda &= \frac{Kb_{(NH_3)} \cdot C_6}{[OH^-]} \\ \delta &= \frac{Kb_{(RNH_2)} \cdot C_6'}{[OH^-]} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \lambda + \delta = \frac{Kb_{(NH_3)} \cdot C_6 + Kb_{(RNH_2)} \cdot C_6'}{[OH^-]}$$

Επειδή $[OH^-] = (\delta + \lambda)M$ έχουμε:

$$[OH^-]^2 = Kb_{(NH_3)} \cdot C_6 + Kb_{(RNH_2)} \cdot C_6' \Rightarrow [OH^-]^2 = 10^{-6} M \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$