

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ (25/05/19)

ΘΕΜΑ Α

- A1. β** (στο $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ το Cl έχει Α.Ο.=+7)
A2. α
A3. α (έχουμε Ε.Κ.Ι. από τα ιόντα H_3O^+ που παρέχει το HCl)
A4. γ (${}_{7}\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$)
A5. δ ($\text{CH}_2 = \overset{\text{sp}^2}{\text{C}} \text{H} - \overset{\text{sp}}{\text{C}} \equiv \text{N}$)
A6. δ (το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ διασπά το K_2CO_3 προς CO_2)

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Είναι $\Delta H_1 = \Delta H_2$.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Ο καταλύτης δεν επηρεάζει το ποσό θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση (δηλαδή την ενθαλπία της αντίδρασης), αφού αυτό εξαρτάται μόνο από την αρχική και την τελική κατάσταση του συστήματος και όχι από τον μηχανισμό της αντίδρασης.

β) Η κατάλυση είναι ομογενής, καθώς ο καταλύτης NO και τα αντιδρώντα SO_2 και O_2 βρίσκονται στην ίδια, αέρια, φάση. Επομένως, δεν μπορεί να ερμηνευτεί με τη θεωρία της προσρόφησης. Η θεωρία αυτή ερμηνεύει ικανοποιητικά την καταλυτική δράση των στερεών, και ιδιαίτερα των μετάλλων σε λεπτό διαμερισμό ή σε σπογγώδη μορφή, σε αντιδράσεις μεταξύ υγρών ή, κυρίως, αερίων (ετερογενής κατάλυση).

γ) ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Στο διάστημα από 0-10 min είναι $v = \frac{1}{2} v_{\text{SO}_3} = 0,02 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$

Με την πάροδο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων SO_2 και O_2 μειώνονται, συνεπώς μειώνεται και η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι, στο χρονικό διάστημα 10-20 min η μέση ταχύτητα της αντίδρασης θα είναι μικρότερη απ' ό,τι στο χρονικό διάστημα 0-10 min, δηλαδή μικρότερη από $0,02 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$.

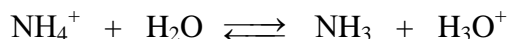
B2.α) ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Στο διάλυμα του HA είναι $\text{pH}=2$, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M} = c$, επομένως το οξύ HA είναι ισχυρό:

$$\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \underset{10^{-2} \text{ M}}{\text{H}_3\text{O}^+} + \underset{10^{-2} \text{ M}}{\text{A}^-}$$

Στο διάλυμα του άλατος NH_4A : $\text{NH}_4\text{A} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{A}^-$

Το ανιόν A^- δεν αντιδρά με το νερό, καθώς αποτελεί τη συζυγή βάση του ισχυρού οξέος HA . Αντίθετα, το κατιόν NH_4^+ αντιδρά, ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 :



Παράγονται κατιόντα H_3O^+ , επομένως το διάλυμα NH_4A είναι όξινο.

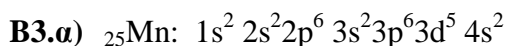
β) ΣΩΣΤΟ το (iii)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Στο καθαρό νερό, η μοναδική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού:

$$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

Σύμφωνα με αυτή, προκύπτουν πάντοτε ίσες συγκεντρώσεις H_3O^+ και OH^- , ανεξαρτήτως θερμοκρασίας: $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$

Δηλαδή το καθαρό νερό είναι ουδέτερο σε κάθε θερμοκρασία.



Με $m_l = 0$ χαρακτηρίζονται:

- όλα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε s τροχιακά, δηλαδή 8
 - τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ένα από τα τρία τροχιακά κάθε p υποστιβάδας (το p_z), δηλαδή 4 (2 στο τροχιακό $2p_z$ και 2 στο τροχιακό $3p_z$)
 - το ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε ένα από τα πέντε τροχιακά της 3d υποστιβάδας, αφού, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, η δομή στην 3d είναι: $(\uparrow) (\uparrow) (\uparrow) (\uparrow) (\uparrow)$
- Συνολικά λοιπόν στο ${}_{25}\text{Mn}$ περιέχονται 13 ηλεκτρόνια που χαρακτηρίζονται με $m_l=0$.

β) Το E ανήκει στην ομάδα 2 (IIA) του Π.Π.

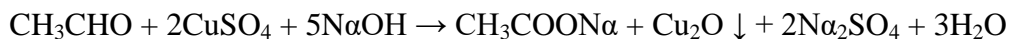
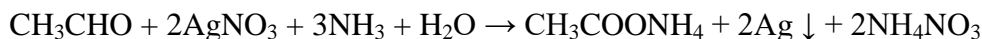
ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Η E_{i1} κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ κατά μήκος μιας ομάδας μειώνεται από πάνω προς τα κάτω.

Αφού, λοιπόν, η E_{i1} αυξάνεται σταδιακά από το A μέχρι το Γ, ενώ το Δ έχει σημαντικά μικρότερη E_{i1} από το Γ, συμπεραίνουμε ότι τα A, B, Γ είναι τα τελευταία μιας περιόδου (Γ: ευγενές αέριο) και τα Δ, E τα πρώτα της επόμενης. Οπότε το E ανήκει στην ομάδα 2.

B4.α) X: $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ ή $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (διμεθυλαμίνη)

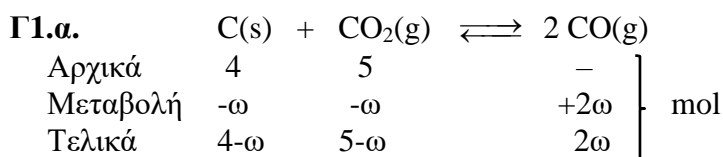


β) Η αιθανάλη είναι ισχυρότερο αναγωγικό σώμα από την αιθανόλη, καθώς οξειδώνεται, όπως όλες οι αλδεΐδες, και από τα ήπια οξειδωτικά σώματα –αντιδραστήρια Tollens και Fehling:



(απαιτείται η μία από τις δύο χημικές εξισώσεις)

ΘΕΜΑ Γ



Στη Χ.Ι. είναι $\frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{CO}}} = \frac{1}{2}$ άρα $\frac{5-\omega}{2\omega} = \frac{1}{2}$ και τελικά: $\omega=2,5$

Δηλαδή: $n_{\text{CO}_2} = 2,5 \text{ mol}$ και $n_{\text{CO}} = 5 \text{ mol}$, οπότε η $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} = \frac{(5/10)^2}{2,5/10} = 1$

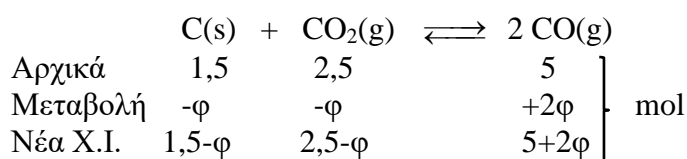
Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική θα αντιδρούσαν πλήρως τα 4 mol C με 4 mol CO_2 και θα παράγονταν 8 mol CO (θεωρητικό ποσό). Επομένως, η απόδοση της αντίδρασης είναι:

$$\alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό CO}}{\text{θεωρητικό ποσό CO}} = \frac{5}{8} = 0,625 \text{ ή } 62,5\%$$

β1. Αυξάνοντας τον όγκο του δοχείου πρακτικά μειώνουμε την πίεση. Έτσι, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά, ώστε να αυξηθούν τα mol των αερίων, άρα και η πίεση. Επομένως, θα μειωθεί η ποσότητα του στερεού C. Επίσης,

θα αυξηθεί η ποσότητα του παραγόμενου CO (πρακτικό ποσό) οπότε θα αυξηθεί και η απόδοση της αντίδρασης (αφού το θεωρητικό ποσό του CO δεν μεταβάλλεται).

β₂. Έστω ότι αντέδρασαν ακόμα φ mol C:



Η νέα απόδοση είναι: $\alpha' = \frac{\text{νέο πρακτικό ποσό CO}}{\text{θεωρητικό ποσό CO}} = 0,75 \Rightarrow \frac{5+2\phi}{8} = 0,75 \Rightarrow \phi = 0,5$

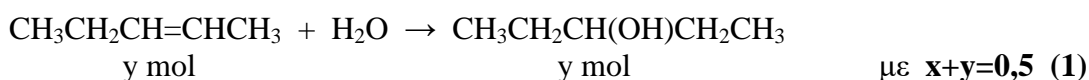
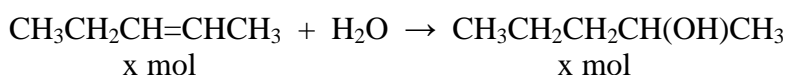
Δηλαδή, στη νέα Χ.Ι.: $n_{\text{CO}_2} = 2 \text{ mol}$ και $n_{\text{CO}} = 6 \text{ mol}$, οπότε η $K_c = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \Rightarrow \frac{(6/x)^2}{2/x} = 1$
 $\Rightarrow x = 18$

γ. Η φθίνουσα καμπύλη, στο χρονικό διάστημα t_1-t_2 , δείχνει μεταβολή συγκέντρωσης διπλάσια (κατ' απόλυτη τιμή) από την αύξουσα. Άρα η φθίνουσα καμπύλη αντιστοιχεί στο CO, που έχει στοιχειομετρικό συντελεστή 2, ενώ η αύξουσα στο CO₂, που έχει στοιχειομετρικό συντελεστή 1. Επομένως η Χ.Ι. μετατοπίστηκε προς τα αριστερά.

Η μεταβολή που προκαλέσαμε στο σύστημα ήταν αύξηση της [CO]. Δεν μπορεί να είναι μείωση του όγκου του δοχείου, δηλαδή αύξηση πίεσης, επειδή τότε, τη χρονική στιγμή t_1 θα είχαμε απότομη αύξηση συγκέντρωσης και για τα δύο αέρια συστατικά του μίγματος της ισορροπίας. Επίσης, δεν μπορεί να είναι μεταβολή της θερμοκρασίας, γιατί τότε δεν θα είχαμε απότομη μεταβολή της συγκέντρωσης του CO.

Γ₂. Η ποσότητα του 2-πεντενίου (C₅H₁₀; M_r=70) είναι $n = \frac{35 \text{ g}}{70 \text{ g/mol}} = 0,5 \text{ mol}$

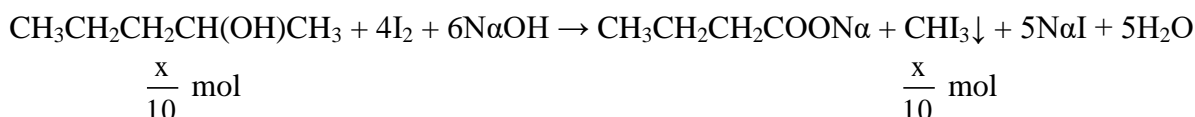
Ένα μέρος του 2-πεντενίου μετατρέπεται σε 2-πεντανόλη και το υπόλοιπο σε 3-πεντανόλη:



Μίγμα Μ: $x \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ και $y \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

Το 1/10 του μίγματος Μ περιέχει $\frac{x}{10} \text{ mol}$ και $\frac{y}{10} \text{ mol}$ των δύο αλκοολών αντίστοιχα.

Με το διάλυμα I₂+NaOH αντιδρά μόνο η 2-πεντανόλη:

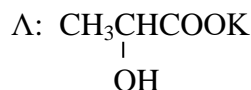
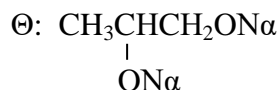
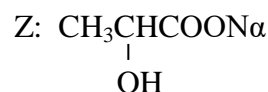
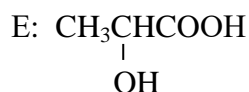
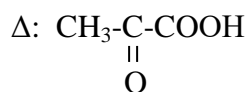
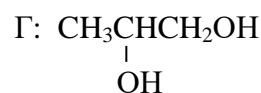
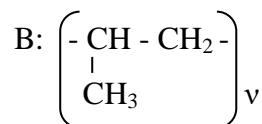
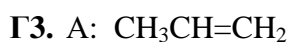


Όμως: $n_{\text{CHI}_3} = \frac{11,82 \text{ g}}{394 \text{ g/mol}} = 0,03 \text{ mol}$ άρα $\frac{x}{10} = 0,03$ και τελικά $x = 0,3$.

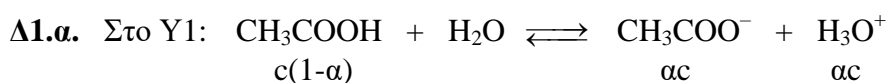
Από την (1) προκύπτει τότε: $y = 0,2$

Δηλαδή, το μίγμα Μ περιείχε:



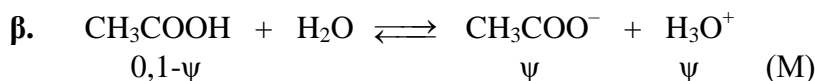


ΘΕΜΑ Δ



i. Είναι $\frac{K_\alpha}{c} = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot 10^{-1}} = 10^{-4} < 10^{-2}$ άρα $K_\alpha = \alpha^2 c \Rightarrow \alpha = \sqrt{\frac{K_\alpha}{c}} = 10^{-2}$

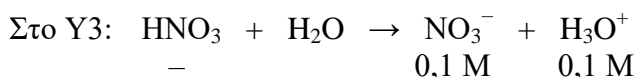
ii. Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = \alpha c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, οπότε $[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ M}$.



$K_\alpha = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \approx \frac{\psi^2}{0,05} \approx \Rightarrow \psi = 10^{-3}$

Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$, οπότε **pH=3**.

Δ2. Δίνεται ότι $n_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{Y1})} = n_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{Y3})}$ οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 V_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_3 V_3$ (1)

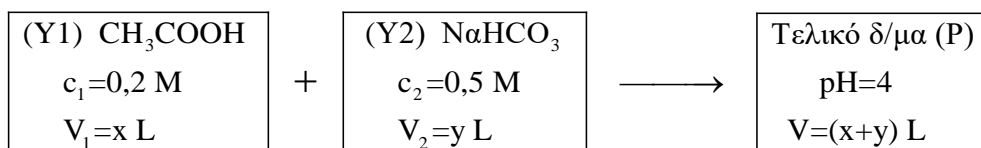


Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+]_3 = 0,1 \text{ M}$, ενώ δίνεται ο $V_3 = 0,02 \text{ L}$.

Έστω V_1 ο ζητούμενος όγκος του Y1, στο οποίο η $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (από Δ1.α.ii.)

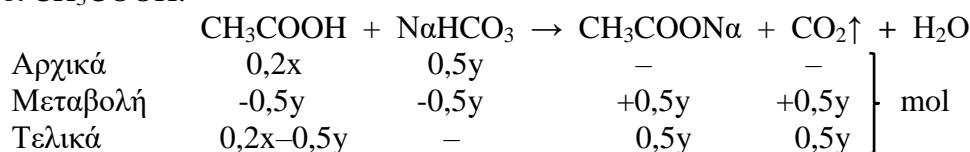
Αντικαθιστώντας στη (1): $2 \cdot 10^{-3} \cdot V_1 = 0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-2} \Rightarrow V_1 = 1 \text{ L}$ ή **1000 mL**

Δ3. Έστω ότι πρέπει να αναμιχθούν $x \text{ L}$ του διαλύματος Y1 και $y \text{ L}$ του διαλύματος Y2:



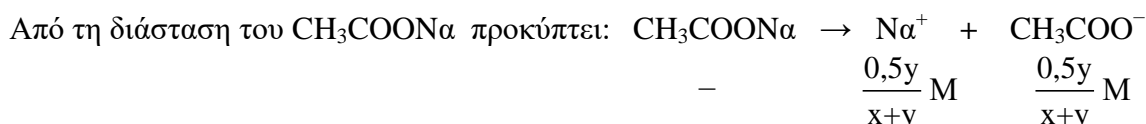
Είναι $n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot x \text{ L} = 0,2x \text{ mol}$ και $n_{\text{NaHCO}_3} = 0,5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot y \text{ L} = 0,5y \text{ mol}$

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να αντιδράσει πλήρως το NaHCO_3 και να περισσέψει CH_3COOH :



Το τελικό διάλυμα όγκου $(x+y)$ L περιέχει CH_3COOH και CH_3COONa με συγκεντρώσεις:

$$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{(0,2x-0,5y) \text{ mol}}{(x+y) \text{ L}} = \frac{0,2x-0,5y}{x+y} \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{0,5y}{x+y} \text{ M}$$

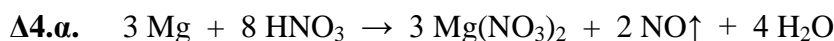


Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό, αφού περιέχει:

- το ασθενές οξύ CH_3COOH σε συγκέντρωση $c_{\alpha} = \frac{0,2x-0,5y}{x+y} \text{ M}$ και

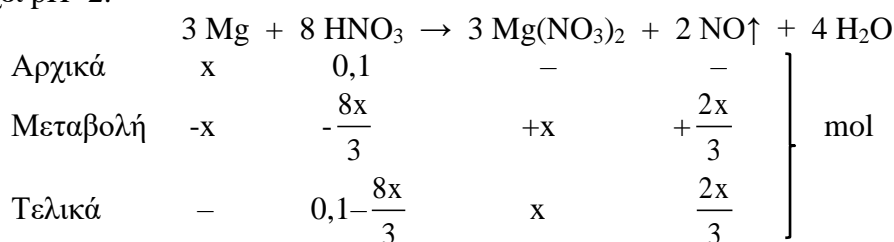
- τη συζυγή του βάση CH_3COO^- σε συγκέντρωση $c_{\beta} = \frac{0,5y}{x+y} \text{ M}$

Είναι: $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}} \Rightarrow 10^{-4} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,2x-0,5y}{0,5y} \Rightarrow \dots \frac{x}{y} = \frac{15}{1}$



β. Σε 1 L του Y3 περιέχονται 0,1 mol HNO_3 .

Έστω x mol η ποσότητα καθαρού Mg στο 1 g του δείγματος. Αυτή η ποσότητα αντιδρά πλήρως με HNO_3 , ενώ το HNO_3 περισσεύει, αφού το τελικό διάλυμα μετά και την αραιώση έχει $\text{pH}=2$.



Μετά την αντίδραση και την απομάκρυνση του αερίου NO, το διάλυμα αραιώνεται σε

τελικό όγκο 2 L, οπότε το Y5 περιέχει: $\text{HNO}_3 \quad c = \frac{0,1-\frac{8x}{3}}{2} = \frac{0,3-8x}{6} \text{ M}$

και $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \quad c' = \frac{x}{2} = \text{M}$ (το οποίο δεν επηρεάζει το pH, αφού τα ιόντα του δεν αντιδρούν με το νερό)

