

B4.

α. Η αντίδραση είναι εξώθερμη, αφού η ενθαλπία των προϊόντων είναι μικρότερη από την ενθαλπία των αντιδρώντων ($\Delta H = H_{\text{πρ}} - H_{\text{αντ}} < 0$), οπότε κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης ελευθερώνεται θερμότητα από το σύστημα στο περιβάλλον.

β. i) Από το διάγραμμα προκύπτει ότι $|\Delta H| = \beta - \alpha = 139 \text{ KJ}$, οπότε, αφού η αντίδραση είναι εξώθερμη, η $\Delta H = -139 \text{ KJ}$.

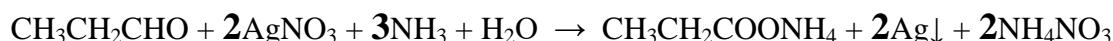
ii) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης είναι $E_a = \alpha = 209 \text{ KJ}$.

iii) Η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίστροφης αντίδρασης είναι $E_a' = \beta = 348 \text{ KJ}$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. $C_nH_{2n}O$: $M_r=58$ άρα $12n+2n+16=58$ ή $n=3$.

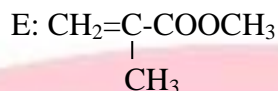
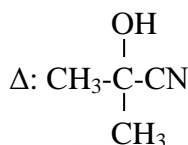
Η ένωση ανάγει το αντιδραστήριο Tollens, επομένως είναι αλδεΐδη: CH_3CH_2CHO



Γ2. A: $CH_3CH=CH_2$

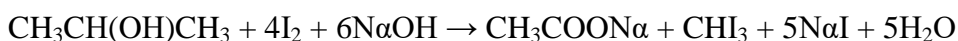
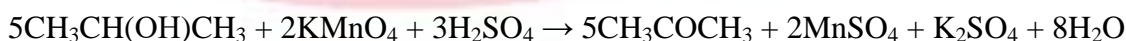
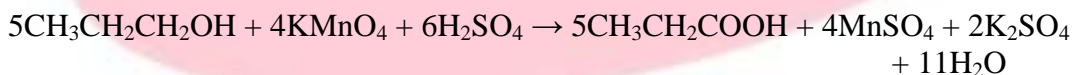
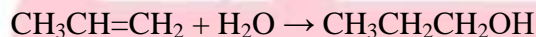
B: $CH_3CH(OH)H_3$

Γ: CH_3COCH_3



Γ3.

α. $CH_3CH=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3$ (κύριο προϊόν)



β. Έστω ότι παράχθηκαν $2x \text{ mol } CH_3CH(OH)CH_3$ και $2y \text{ mol } CH_3CH_2CH_2OH$

1^ο μέρος: $x \text{ mol } CH_3CH(OH)CH_3$ και $y \text{ mol } CH_3CH_2CH_2OH$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις των αντιδράσεων οξείδωσης, η οξείδωση της πρώτης αλκοόλης απαιτεί $\frac{2x}{5} \text{ mol } KMnO_4$, ενώ της δεύτερης $\frac{4y}{5} \text{ mol } KMnO_4$

Είναι $n_{KMnO_4} = cV = 0,028 \text{ mol}$, άρα $\frac{2x+4y}{5} = 0,028$ οπότε **$x+2y=0,07$ (1)**

2^ο μέρος: $x \text{ mol } CH_3CH(OH)CH_3$ και $y \text{ mol } CH_3CH_2CH_2OH$

Την αλογονοφορμική αντίδραση δίνει μόνο η $CH_3CH(OH)CH_3$

$n_{CHI_3} = \frac{19,7}{394} = 0,05 \text{ mol}$, άρα **$x=0,05$** και από την (1) προκύπτει **$y=0,01$** .

Δηλαδή παράχθηκαν **$2x=0,1 \text{ mol } CH_3CH(OH)CH_3$** και **$2y=0,02 \text{ mol } CH_3CH_2CH_2OH$**

γ. Η αρχική ποσότητα προπενίου ήταν $n = \frac{6,3}{42} = 0,15 \text{ mol}$

Αντέδρασαν 0,12 mol, άρα ποσοστό $\frac{0,12}{0,15} \cdot 100\% = 80\%$

ΘΕΜΑ Δ



β. Το H_2O_2 είναι το οξειδωτικό σώμα, γιατί το Ο που περιέχεται σ' αυτό ανάγεται από Α.Ο.=-1 σε Α.Ο.=-2

Το HI είναι το αναγωγικό σώμα, γιατί το I που περιέχεται σ' αυτό οξειδώνεται από Α.Ο.=-1 σε Α.Ο.=0

γ. Διάλυμα H_2O_2 : Σε 100 mL διαλύματος 17 g H_2O_2
400 mL ; = 68 g ή 2 mol H_2O_2 ($M_r=34$)

Αντιδρούν 2mol H_2O_2 , άρα, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης, παράγονται 2 mol I_2 .

Δ2.

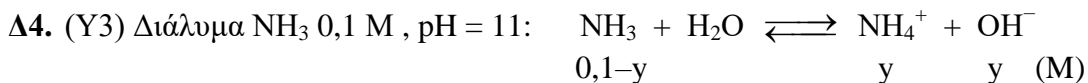
| | H_2 | + | I_2 | \rightleftharpoons | 2HI |
|----------------|--------------|---|--------------|----------------------|--------------|
| Αρχικά (mol) | 0,5 | | 0,5 | | - |
| Μεταβολή (mol) | -x | | -x | | +2x |
| X. I. (mol) | 0,5 - x | | 0,5 - x | | 2x |

Στη X.I. ισχύει: $K_c = \frac{[\text{HI}]}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} \Rightarrow 64 = \frac{\left(\frac{2x}{V}\right)^2}{\left(\frac{0,5-x}{V}\right)^2} \Rightarrow 8 = \frac{2x}{0,5-x}$ και τελικά $x=0,4$.

Άρα στη X. I. έχουμε 0,1 mol H_2 , 0,1 mol I_2 και 0,8 mol HI

Δ3. α. Η χημική ισορροπία δεν μετατοπίζεται.

β. Η απομάκρυνση ποσότητας στερεού δε μεταβάλλει τη συγκέντρωσή του, καθώς αυτή είναι ανεξάρτητη από την ποσότητα του. Επομένως, αφού δε μεταβάλλεται κάποιος από τους συντελεστές της X.I., η X. I. δεν μετατοπίζεται.



Είναι pH=11, άρα pOH=3, οπότε η $[\text{OH}^-]=10^{-3}\text{M}$, δηλαδή $y=10^{-3}$.

$$K_{b, \text{NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{y^2}{0,1-y} \approx \frac{10^{-6}}{0,1} \text{ δηλαδή } K_{b, \text{NH}_3} = 10^{-5}.$$

Η προσθήκη ποσότητας οξέος μειώνει το pH κατά 2 μονάδες. Το διάλυμα παραμένει αλκαλικό, (pH=9 >7) επομένως από την αντίδραση περισσεύει NH_3 :

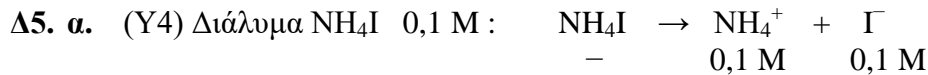
| | HI | + | NH_3 | \rightarrow | NH_4I |
|----------------|----|---|---------------|---------------|-----------------------|
| Αρχικά (mol) | x | | 0,01 | | - |
| Μεταβολή (mol) | -x | | -x | | +x |
| Τελικά (mol) | - | | 0,01-x | | x |

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει NH_3 και NH_4I :

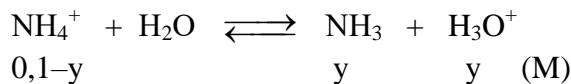
$$c_{\text{oξ}} = c_{\text{NH}_4^+} = \frac{x}{0,1} \text{ M} \quad \text{και} \quad c_{\beta} = c_{\text{NH}_3} = \frac{0,01-x}{0,1} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \frac{0,01-x}{x} \Rightarrow x=0,005$$

Δηλαδή, πρέπει να προστεθούν 0,005 mol HI.



Το ανιόν I^- δεν αντιδρά με το νερό, αφού αποτελεί τη συζυγή βάση του ισχυρού οξέος HI. Αντίθετα το κατιόν NH_4^+ είναι συζυγές οξύ ασθενούς βάσης (NH_3), οπότε αντιδρά:



$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} \approx \frac{y^2}{0,1} \Rightarrow y = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}, \text{ άρα } \text{pH}=5$$

β. Στο Y4: $n_{\text{NH}_4\text{I}} = cV = 0,01 \text{ mol}$ Προσθέτω $x \text{ mol NaOH}$.

Έστω ότι η αντίδραση είναι πλήρης, δηλαδή $x=0,01$:

| | | | | |
|--------------|---|------|------|------|
| | $\text{NH}_4\text{I} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Αρχικά (mol) | 0,01 | 0,01 | - | - |
| Τελικά (mol) | - | - | 0,01 | 0,01 |

Τότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση 0,1 M (το NaI δεν επηρεάζει το pH): $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$



$$K_{b \text{ NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{\omega^2}{0,1-\omega} \text{ και τελικά προκύπτει } \omega = 10^{-3}, \text{ οπότε } \text{pH}=11 > 9 \text{ που}$$

δεν ισχύει. Επομένως, απορρίπτεται και η περίπτωση να περισσεύει NaOH , αφού τότε το διάλυμα θα ήταν περισσότερο αλκαλικό, δηλαδή θα είχε $\text{pH} > 11$.

Άρα περισσεύει NH_4I :

| | | | | |
|--------------|---|---|---|---|
| | $\text{NH}_4\text{I} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Αρχικά (mol) | 0,01 | x | - | - |
| Τελικά (mol) | 0,01-x | - | x | x |

$$\text{Τελικό διάλυμα: } \text{NH}_4\text{I} \frac{0,01-x}{0,1} \text{ M και } \text{NH}_3 \frac{x}{0,1} \text{ M}$$

$$\text{Δηλαδή προκύπτει Ρ.Δ. με } c_{\text{oξ}} = c_{\text{NH}_4^+} = \frac{0,01-x}{0,1} \text{ M και } c_{\beta} = c_{\text{NH}_3} = \frac{x}{0,1} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\beta}}{c_{\text{oξ}}} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \frac{x}{0,01-x} \Rightarrow x=0,005$$

Άρα πρέπει να προστεθούν 0,005 mol NaOH .