

ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ · Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

Διαγώνισμα προσομοίωσης Πανελλαδικών · εφ' όλης της ύλης · ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ & ΚΡΙΤΗΡΙΑ ·
ΥΨΗΛΗ ΔΥΣΚΟΛΙΑ

Νεκτάριος
Λουκογεωργάκης
loukogeorgakis.gr

ΘΕΜΑ Α

A1	A2	A3	A4	A5
β	β	γ	β	γ

A1. Τα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης χάνουν πρώτα τα 4s ηλεκτρόνια: $\text{Fe}^{2+} 3d^6$ (4 μονήρη), $\text{Fe}^{3+} 3d^5$ (5), $\text{Co}^{3+} 3d^6$ (4), $\text{Cu}^+ 3d^{10}$ (0).

A2. Διπλασιασμός όγκου $\Rightarrow$ υποδιπλασιασμός κάθε συγκέντρωσης $\Rightarrow u' = k(\frac{1}{2}[X])(\frac{1}{2}[\Psi]) = u/4$. Η τάξη καθορίζεται από τον νόμο ταχύτητας, όχι από τους συντελεστές.

A3. Νόμος του Hess: $\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = -394 - (-283) = -111 \text{ kJ}$.

A4. Το NH_4^+ δρα ως οξύ με $K_a = K_w/K_b(\text{NH}_3)$ και το CH_3COO^- ως βάση με $K_b = K_w/K_a(\text{CH}_3\text{COOH})$. Οι δύο σταθερές είναι ίσες και οι συγκεντρώσεις ίσες, οπότε η όξινη και η βασική δράση αλληλοεξουδετερώνονται: $\text{pH} = 7$.

A5. Η 2-βουτανόλη $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ έχει τη μορφή $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{R}$, άρα δίνει την αλογονοφορμική, και ως αλκοόλη αντιδρά με Na. Η προπανόνη και η αιθανάλη δίνουν την αλογονοφορμική αλλά δεν αντιδρούν με Na. Η 1-προπανόλη αντιδρά με Na αλλά δεν δίνει την αλογονοφορμική.

Παγίδες. A1: όποιος αφαιρέσει ηλεκτρόνια από την 3d αντί για την 4s βρίσκει λάθος αριθμούς. A2: η απάντηση 1/8 χρησιμοποιεί τους συντελεστές (1, 2) αντί για τον νόμο ταχύτητας.

ΘΕΜΑ Β

B1. α) X^{3+} : $[\text{Ar}]3d^5$. Το άτομο έχει 3 ηλεκτρόνια περισσότερα, δύο στην 4s και ένα στην 3d: X: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$, **Z = 26** (Fe).

β) **Τομέας d**, γιατί το τελευταίο ηλεκτρόνιο κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση τοποθετείται σε υποστιβάδα d (στοιχείο μετάπτωσης, 4η περίοδος).

γ) $l = 1$ αντιστοιχεί στις υποστιβάδες p: $2p^6 + 3p^6 = 12$ **ηλεκτρόνια**. Μονήρη: στην $3d^6$, με τον κανόνα του Hund, **4**.

2 + 2 + 2 μονάδες.

B2. α) Πειράματα 1→2: το [A] διπλασιάζεται, η υ τετραπλασιάζεται ⇒ 2ης τάξης ως προς A.

Πειράματα 2→3: το [B] τριπλασιάζεται, η υ τριπλασιάζεται ⇒ 1ης τάξης ως προς B. $u = k[A]^2[B]$, $k = 2 \cdot 10^{-4} / (0,1^2 \cdot 0,1) = 0,2 \text{ M}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

β) **Όχι**. Το αργό στάδιο καθορίζει την ταχύτητα: θα έδινε $u = k[A][B]$, δηλαδή 1ης τάξης ως προς A, ενώ πειραματικά βρέθηκε 2ης.

γ) Ο ισχυρισμός είναι λανθασμένος. Η συμφωνία του νόμου ταχύτητας με τους συντελεστές είναι **συμβατή** με απλή αντίδραση αλλά **δεν την αποδεικνύει**. Ο ίδιος νόμος ταχύτητας μπορεί να προκύψει και από μηχανισμό πολλών σταδίων.

α: 3 μονάδες (τάξεις 1,5 · k με μονάδες 1,5) · β: 1,5 · γ: 1,5.

B3. α) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{ClCH}_2\text{COOH} < \text{Cl}_2\text{CHCOOH}$. Τα αλκύλια ασκούν +I επαγωγικό φαινόμενο, που αυξάνει την πυκνότητα ηλεκτρονίων στο $-\text{COO}^-$ και το αποσταθεροποιεί. Το αιθύλιο ασκεί ισχυρότερο +I από το μεθύλιο. Τα άτομα Cl ασκούν -I επαγωγικό φαινόμενο, που σταθεροποιεί το ανιόν, και δύο Cl ισχυρότερα από ένα.

β) σ δεσμοί: 3 C-H, C=C (1σ), C-C (1σ), C≡N (1σ) ⇒ **6 σ**. π δεσμοί: 1 (C=C) + 2 (C≡N) = **3 π**. Υβριδισμός: C_1 και C_2 sp^2 , C_3 sp .

α: 1 η κατάταξη, 2 η αιτιολόγηση · β: 1 οι σ, 1 οι π, 1 ο υβριδισμός.

B4. α) **Δεν μετατοπίζεται**. Σε σταθερό όγκο οι συγκεντρώσεις των H_2 , I_2 , HI δεν αλλάζουν, άρα ισχύει ακόμα $Q_c = K_c$.

β) Σε αυτή την αντίδραση ο αριθμός mol αερίων είναι ίδιος στα αντιδρώντα και στα προϊόντα ($2 = 2$), οπότε η μεταβολή του όγκου δεν μετατοπίζει την ισορροπία. Οι **ποσότητες σε mol μένουν σταθερές**. Όλες οι **συγκεντρώσεις υποδιπλασιάζονται**, και το Q_c μένει ίσο με K_c .

γ) Η αντίδραση είναι εξώθερμη. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά: η **απόδοση μειώνεται** και η **K_c μειώνεται**.

Παγίδα. Στο (β): «σταθερή θέση ισορροπίας» δεν σημαίνει «σταθερές συγκεντρώσεις».

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Α: CH_3COCH_3 (προπανόνη: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, δεν ανάγει το φελίγγειο).

Γ: τριτοταγής αλκοόλη (δεν οξειδώνεται) με 5 C, από κετόνη 3 C $\Rightarrow$ R = αιθύλιο. **B:** $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ · Γ: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2-μεθυλο-2-βουτανόλη).

Δ: $(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{CH}_3$ (2-χλωρο-2-μεθυλοβουτάνιο) · **Ε:** $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{MgCl})\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Από HCHO και RMgX προκύπτει πρωτοταγής αλκοόλη RCH_2OH : **Ζ:** $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2,2-διμεθυλο-1-βουτανόλη).

Θ: $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (2,2-διμεθυλοβουτανικό οξύ).

2 μονάδες για κάθε ένωση.

Παγίδα. Η Γ «δεν αποχρωματίζει το KMnO_4 », άρα είναι τριτοταγής. Αυτό καθορίζει μονοσήμαντα το R του Grignard.

Γ2. Έστω x mol αιθανόλης και y mol 1-προπανόλης σε κάθε μέρος.

Με Na: $\text{ROH} + \text{Na} \rightarrow \text{RONa} + \frac{1}{2}\text{H}_2 \Rightarrow (x + y)/2 = 3,36/22,4 = 0,15 \Rightarrow x + y = 0,3$.

Αλογονοφορμική (μόνο η αιθανόλη): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{I}_2 + 6\text{NaOH} \rightarrow \text{CHI}_3\downarrow + \text{HCOONa} + 5\text{NaI} + 5\text{H}_2\text{O}$.

$M_r(\text{CHI}_3) = 394 \Rightarrow 39,4/394 = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow \mathbf{x = 0,1, y = 0,2}$.

Αρχικό μείγμα: 0,3 mol αιθανόλης (46 g/mol) + 0,6 mol 1-προπανόλης (60 g/mol) = 13,8 + 36 = **49,8 g**.

2 μονάδες η εξίσωση με Na · 2 μονάδες η αλογονοφορμική · 2 μονάδες τα αποτελέσματα.

Παγίδα. Η 1-προπανόλη δεν δίνει την αλογονοφορμική. Και το μείγμα χωρίστηκε σε **τρία** μέρη, άρα η μάζα πολλαπλασιάζεται επί 3.

Γ3. $5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 4\text{KMnO}_4 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 11\text{H}_2\text{O}$

Η ίδια αναλογία (5 : 4) ισχύει και για την αιθανόλη, γιατί κάθε $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCOOH}$ αυξάνει τον αριθμό οξείδωσης κατά 4 και κάθε Mn τον μειώνει κατά 5.

$n(\text{KMnO}_4) = (4/5) \cdot (0,1 + 0,2) = 0,24 \text{ mol} \Rightarrow V = 0,24/0,2 = \mathbf{1,2 \text{ L}}$.

2 μονάδες η ισοσταθμισμένη εξίσωση · 3 μονάδες ο όγκος.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. $[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot C} = \sqrt{10^{-5} \cdot 0,2} = \sqrt{2 \cdot 10^{-3}} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3 - \frac{1}{2}\log 2 = \mathbf{2,85}$. $\alpha = \sqrt{2 \cdot 10^{-3}}/0,2 \approx \mathbf{7 \cdot 10^{-3}}$.

Ισχύει $K_a/C = 5 \cdot 10^{-5} < 10^{-2}$, άρα η προσέγγιση είναι δεκτή.

2 + 2 μονάδες.

Δ2. α) $n(\text{HA}) = 0,02$, $n(\text{OH}^-) = 0,01 \Rightarrow \text{HA} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$: περισσεύουν 0,01 mol HA και σχηματίζονται 0,01 mol $\text{A}^- \Rightarrow$ ρυθμιστικό διάλυμα με $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$. **pH = pK_a = 5.**

β) Το HCl αντιδρά με τη συζυγή βάση: $\text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HA} \Rightarrow \text{HA}: 0,012 \text{ mol}$, $\text{A}^-: 0,008 \text{ mol}$. **pH = pK_a + log(0,008/0,012) = 5 + log(2/3) = 5 + 0,3 - 0,48 = 4,82.**

α: 2 μονάδες · β: 3 μονάδες.

Παγίδα. Στο ρυθμιστικό διάλυμα χρησιμοποιούνται οι λόγοι mol. Ο όγκος απλοποιείται.

Δ3. $n(\text{HA}) = 0,02 \text{ mol} \Rightarrow$ απαιτούνται 0,02 mol NaOH $\Rightarrow$ **V = 100 mL**. Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο NaA: 0,02 mol σε 0,2 L $\Rightarrow [\text{A}^-] = 0,1 \text{ M}$. $K_b = K_w/K_a = 10^{-9} \Rightarrow [\text{OH}^-] = \sqrt{(10^{-9} \cdot 0,1)} = 10^{-5} \Rightarrow$ **pH = 9**. Κατάλληλη είναι η **φαινολοφθαλεΐνη**, γιατί η περιοχή αλλαγής χρώματός της (8,3–10) περιέχει το pH του ισοδύναμου σημείου.

1 ο όγκος · 3 το pH · 2 ο δείκτης με αιτιολόγηση.

Παγίδα. Στο ισοδύναμο σημείο ογκομέτρησης ασθενούς οξέος το pH δεν είναι 7: το A^- δρα ως βάση.

Δ4. Το HCl ιοντίζεται πλήρως και δίνει $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,1 \text{ M}$, οπότε **pH = 1** (η συνεισφορά του HA είναι αμελητέα). Για το HA: $K_a = [\text{A}^-] \cdot 0,1/0,2 \Rightarrow [\text{A}^-] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow$ **$\alpha = 10^{-4}$** . Αυτό είναι περίπου 70 φορές μικρότερο από το α του Δ1 ($7 \cdot 10^{-3}$). Είναι η **επίδραση κοινού ιόντος**: τα H_3O^+ του HCl μετατοπίζουν την ισορροπία ιοντισμού του HA προς τα αριστερά (αρχή Le Chatelier).

1 το pH · 2 το α · 2 η σύγκριση και η εξήγηση.

Δ5. $n(\text{HA}) = 0,02$, $n(\text{OH}^-) = 0,03 \Rightarrow$ αντιδρούν 0,02 mol και περισσεύουν **0,01 mol OH^-** μαζί με 0,02 mol A^- , σε 0,25 L. Η ισχυρή βάση καθορίζει το pH, και η δράση του A^- ως βάσης καταστέλλεται από το κοινό ιόν OH^- . $[\text{OH}^-] = 0,01/0,25 = 0,04 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 2 - \log 4 = 1,4 \Rightarrow$ **pH = 12,6.**

2 η στοιχειομετρία · 1 η αιτιολόγηση (αμελητέα η συνεισφορά του A^-) · 2 το pH.

Παγίδα. Αν χρησιμοποιηθεί ο τύπος του ρυθμιστικού ή του άλατος, το αποτέλεσμα είναι λάθος: υπάρχει περίσσεια ισχυρής βάσης.