

ΘΕΜΑ Α

A1. β A2. α A3. γ A4. δ A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Λ

ΘΕΜΑ Β

δ) Η τιμή της σταθεράς K_a εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Εφόσον $\theta = \text{σταθ.}$, η τιμή της σταθεράς K_a παραμένει σταθερή.

Με την προσθήκη νερού αυξάνεται ο όγκος του διαλύματος, ενώ η ποσότητα mol του HCOOH παραμένει σταθερή. Δηλαδή μειώνεται η συγκέντρωση ($c = \frac{n}{V}$) του διαλύματος.

α) Με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος μειώνεται και η $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Επειδή η θερμοκρασία είναι σταθερή, θα παραμένει σταθερή και η τιμή του γινομένου $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, επομένως η $[\text{OH}^-]$ αυξάνεται.

γ) Εφόσον η c μειώνεται, ενώ η $K_a = \text{σταθ.}$, από τον νόμο αραιώσεως του Ostwald ($K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c$) προκύπτει ότι ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται.

β) Ο βαθμός ιοντισμού ορίζεται ως $\alpha = \frac{\text{mol του HCOOH που ιοντίζονται}}{\text{συνολικά mol του HCOOH}}$.

Η συνολική ποσότητα (mol) του HCOOH δεν μεταβλήθηκε, ενώ ο α αυξήθηκε. Επομένως αυξήθηκε η ποσότητα του HCOOH που ιοντίζεται, οπότε αυξήθηκε και η ποσότητα των ιόντων HCOO^- που παράγονται από τον ιοντισμό.

B2. Είναι $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$, οπότε $[\text{OH}^-]_1 < [\text{OH}^-]_2$.

Επομένως, η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ είναι ισχυρότερη βάση από την CH_3NH_2 , καθώς με την ίδια αρχική συγκέντρωση c δίνει μεγαλύτερη $[\text{OH}^-]$, στην ίδια θερμοκρασία.

Οι υποκαταστάτες CH_3CH_2^- και CH_3^- προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο και αυξάνουν την ισχύ μιας βάσης, δηλαδή την ικανότητα της βάσης να έλκει H^+ .

Εφόσον, λοιπόν, η βάση $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ είναι ισχυρότερη από τη βάση CH_3NH_2 , συμπεραίνουμε ότι ο υποκαταστάτης CH_3CH_2^- προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από τον υποκαταστάτη CH_3^- .

B3. Έστω $x\%$ w/v η περιεκτικότητα κάθε διαλύματος. Αυτό σημαίνει ότι:

Σε 100 mL ή 0,1 L διαλύματος περιέχονται x g ή $\frac{x}{M_r}$ mol διαλυμένης ουσίας.

Επομένως, η συγκέντρωση $c = \frac{\frac{x}{M_r} \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = \frac{x}{0,1 \cdot M_r} \text{ M}$.

Είναι προφανώς $M_r \text{ ΦΟΡΜΑΛΔΕΥΔΗΣ} < M_r \text{ ΓΛΥΚΟΖΗΣ} < M_r \text{ ΖΑΧΑΡΗΣ}$, επομένως $c_{(\beta)} < c_{(\alpha)} < c_{(\gamma)}$.

Η ωσμωτική πίεση υπολογίζεται από τον νόμο του Van't Hoff: $\Pi = R c T$

Αφού $c_{(\beta)} < c_{(\alpha)} < c_{(\gamma)}$ και η θερμοκρασία των τριών διαλυμάτων είναι η ίδια, για τις τιμές των ωσμωτικών τους πιέσεων θα ισχύει: $\Pi_{(\beta)} < \Pi_{(\alpha)} < \Pi_{(\gamma)}$.

B4.α) σ.β.: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HF}$

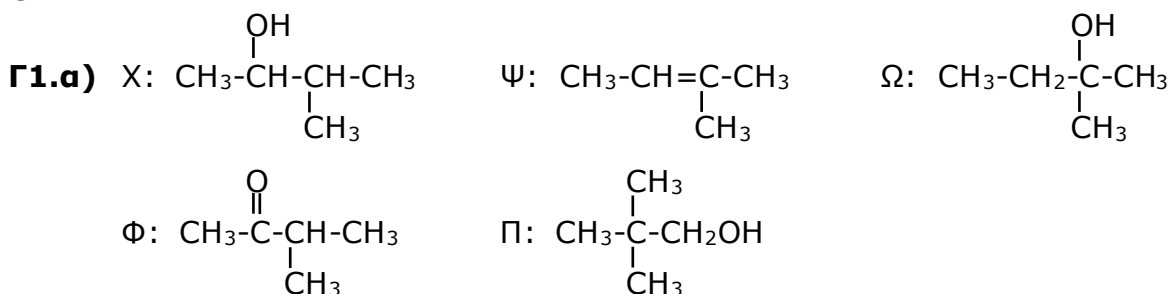
ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Οι ενώσεις των στοιχείων μιας ομάδας του Π.Π. με το υδρογόνο, παρουσιάζουν κανονική αύξηση του σ.β. με την αύξηση της M_r , η οποία είναι σημαντικότερη από τη μείωση της πολικότητας του δεσμού H-X.

Εξαιρέση αποτελεί το HF, το οποίο παρουσιάζει αρκετά υψηλότερο σ.β. απ' τα υπόλοιπα υδραλογόνα, λόγω των δεσμών υδρογόνου που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του.

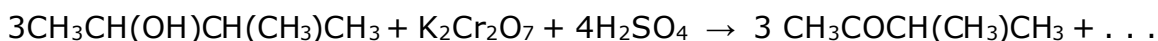
β) Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων μιας ομάδας του περιοδικού πίνακα, η ισχύς τους ως οξέων αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, όπως δηλαδή αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου που ενώνεται με το H. Επομένως, το HI είναι ισχυρότερο οξύ από το HBr.

γ) Η παρουσία ατόμου αλογόνου (Br, I) προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο που αυξάνει την ισχύ του οξέος. Το Br έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το I, καθώς βρίσκεται πιο πάνω απ' αυτό στην ομάδα 17 του Π.Π. Έτσι, το Br προκαλεί εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο από το I, οπότε το H-O-Br είναι ισχυρότερο οξύ από το H-O-I.

ΘΕΜΑ Γ



β) Η ποσότητα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ στο διάλυμα Δ είναι $n=cV=0,1 \cdot 0,5=0,05$ mol. Η αλκοόλη Ω είναι τριτοταγής, οπότε δεν οξειδώνεται με $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7+\text{H}_2\text{SO}_4$. Δηλαδή, όλη η ποσότητα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ αντιδρά με την αλκοόλη X:



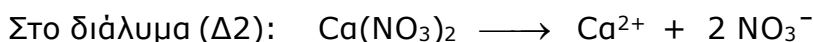
Τα 0,05 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ αντιδρούν πλήρως με 0,15 mol της Ω. Επομένως, στα 44 g του μίγματος των αλκοολών περιέχονται 0,15 mol Ω.

Η συνολική ποσότητα των X και Ω (Μ.Τ.: $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$, άρα $M_r=88$) είναι $n=\frac{44}{88}=0,5$ mol. Οπότε, η ποσότητα της αλκοόλης Ω στα 44 g του μίγματος είναι 0,35 mol.

Δηλαδή, η ζητούμενη αναλογία είναι: $\frac{n_X}{n_\Omega} = \frac{0,15}{0,35} = \frac{3}{7}$.

Γ2.α) ΣΩΣΤΟ το (i)

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ



Τα ιόντα Ca^{2+} και NO_3^- δεν αντιδρούν με το νερό, καθώς προέρχονται από ισχυρή βάση και ισχυρό οξύ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και HNO_3 αντίστοιχα.

Επομένως, το διάλυμα (Δ2) έχει $\text{pH}=7$, οπότε και το διάλυμα (Δ1) έχει επίσης $\text{pH}=7$.

$$K_{\alpha \text{ HCOOH}} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow \dots (\varphi+\rho) \cdot \varphi = 5 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

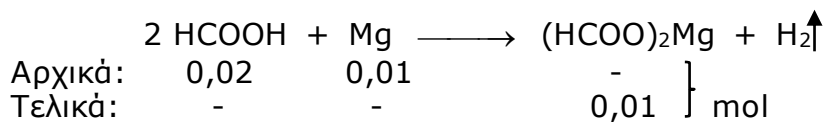
$$K_{\alpha \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow \dots (\varphi+\rho) \cdot \rho = 5 \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

Από (1), (2) προκύπτει $\varphi+\rho=10^{-2,5}=[\text{H}_3\text{O}^+]$, άρα $\text{pH}=2,5$.

Δ4.α) Οξειδώνεται το μαγνήσιο, καθώς ο Α.Ο. του αυξάνεται από 0 (στο μεταλλικό Mg) σε +2 (στο άλας $(\text{HCOO})_2\text{Mg}$).

Ανάγεται το όξινο υδρογόνο του οξέος (HCOOH^{+1}), καθώς ο Α.Ο. του ελαττώνεται από +1 (στο HCOOH) σε 0 (στο H_2).

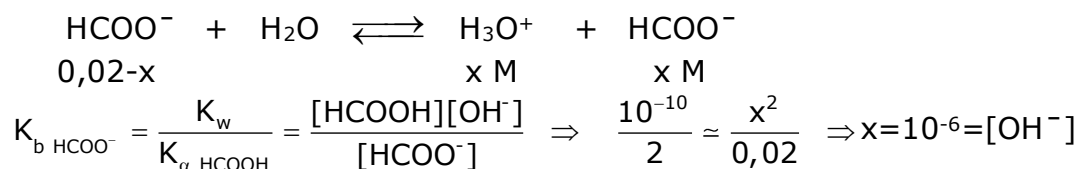
β) Είναι $n_{\text{HCOOH}}=0,05 \cdot 0,4=0,02 \text{ mol}$ και $n_{\text{Mg}}=\frac{0,24}{24}=0,01 \text{ mol}$:



Στο διάλυμα Υ6: $(\text{HCOO})_2\text{Mg} \quad c = \frac{0,01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,01 \text{ M}$

Το άλας διίσταται: $(\text{HCOO})_2\text{Mg} \longrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2 \text{ HCOO}^-$
 $\qquad \qquad \qquad - \qquad \qquad \qquad 0,01 \text{ M} \qquad \qquad 0,02 \text{ M}$

Μόνο το ανιόν αντιδρά με το νερό:



Άρα $\text{pOH}=6$ και $\text{pH}=8$.