

ΘΕΜΑ Α

A1. β

A2. α

A3. γ

A4. δ

A5. α. ΣΩΣΤΗ (προκύπτει $[H_3O^+] = 10^{-10,5} M$)

β. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ (λαμβάνεται υπόψη ο αυτοϊοντισμός του νερού)

γ. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ (στο F_2 έχει Α.Ο.=0)

δ. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ (η φαινόμενη ΔΕΝ διασπά τα ανθρακικά άλατα)

ε. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ (ο 2^{ος} ορισμός περιλαμβάνει και την περίπτωση της φαινομενικής αποβολής ηλεκτρονίων)

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Οξειδώνεται το οξυγόνο, καθώς ο Α.Ο. του αυξάνεται από -2 (στο H_2O) σε 0 (στο O_2). Ανάγεται το χλώριο, καθώς ο Α.Ο. του μειώνεται από +3 (στο ClF_3) σε 0 (στο Cl_2).

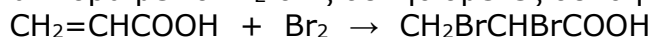
Η ισοσταθμισμένη εξίσωση είναι: $4 ClF_3 + 6 H_2O \rightarrow 12 HF + 2 Cl_2 + 3 O_2$

β) Το χλώριο είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο, επομένως το άτομο Cl προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο, που «διαχέεται» μέχρι τον δεσμό O-H του καρβοξυλίου και αυξάνει την ισχύ του οξέος.

Το CH_2ClCH_2COOH (I) είναι ασθενέστερο οξύ από το $CH_3CHClCOOH$ (II), καθώς στο οξύ (I) το άτομο Cl βρίσκεται πιο μακριά από τον δεσμό O-H, με συνέπεια η επίδραση του επαγωγικού φαινομένου να είναι ασθενέστερη.

γ) i. $CH_2ClCH_2COOH + NaOH \xrightarrow{\text{αλκοόλη}} CH_2=CHCOOH + NaCl + H_2O$

ii. Ποσότητα της οργανικής ένωσης προστίθεται σε αραιό ψυχρό καστανοκόκκινο διάλυμα Br_2/CCl_4 . Αν το διάλυμα αποχρωματιστεί, τότε η ένωση είναι το προπενικό οξύ που αντιδρά με το Br_2 στις συνηθισμένες συνθήκες:



Αν το διάλυμα δεν αποχρωματιστεί, τότε η ένωση είναι το κορεσμένο προπανικό οξύ (CH_3CH_2COOH), που δεν αντιδρά με το Br_2 στις συνηθισμένες συνθήκες.

iii. Ισομερείς με το προπενικό οξύ είναι οι ενώσεις (1), (2) και (3).

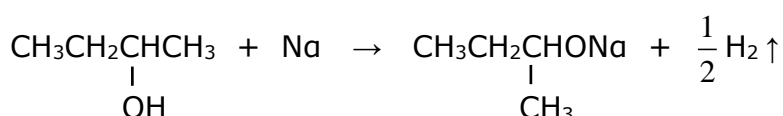
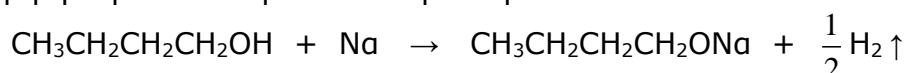
Για να είναι ισομερείς δύο ενώσεις, πρέπει να έχουν ίδιο μοριακό τύπο και διαφορετικό συντακτικό (ή στερεοχημικό).

Ο Μ.Τ του προπανικού οξέος είναι $C_3H_4O_2$. Τον ίδιο Μ.Τ. έχουν οι ενώσεις (1), (2) και (3), επομένως είναι ισομερείς με το προπενικό οξύ. Αντίθετα, η ένωση (4) δεν είναι ισομερής με το προπενικό οξύ, αφού ο Μ.Τ. της είναι $C_3H_6O_2$.

B2. Αρχικά, σε δείγμα που λαμβάνεται από το υγρό περιεχόμενο του δοχείου προσθέτουμε μικρή ποσότητα Na .

Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, τότε το υγρό είναι ο διαιθυλαιθέρας ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$). Οι αιθέρες δεν αντιδρούν με Na .

Αν εμφανιστούν φυσαλίδες (έκλυση αερίου H_2), τότε η ένωση είναι η 1-βουτανόλη ή η 2-βουτανόλη που αντιδρούν με το Na :



Στην περίπτωση αυτή, για να βρούμε ποια αλκοόλη είναι το υγρό, προσθέτουμε μικρή ποσότητα από αυτό σε υδατικό διάλυμα $I_2/NaOH$. Αν παρατηρηθεί

καταβύθιση κίτρινου στερεού, τότε το υγρό είναι η 2-βουτανόλη, η οποία ως μεθυλοδευτεροταγής, δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση:



Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, τότε το υγρό είναι η 1-βουτανόλη που δεν δίνει την αντίδραση αυτή.

B3. α) 5 δεσμοί σ και 2 δεσμοί π

β) ΣΩΣΤΟ το (i)

γ) ΣΩΣΤΟ το (ii)

δ) ΣΩΣΤΟ το (iv)

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α. Η καμπύλη 2 αντιστοιχεί στο διάλυμα Α και η καμπύλη 1 στο Β.

Όταν έχει προστεθεί η μισή από την απαιτούμενη για πλήρη εξουδετέρωση ποσότητα πρότυπου διαλύματος, στην κωνική φιάλη έχουμε Ρ.Δ. με $c_{\text{οξ}}=c_{\beta}$, οπότε το $\text{pH}=\text{pK}_{\alpha}$. Στην καμπύλη 2, στα 10 mL το $\text{pH}=5=\text{pK}_{\alpha\text{HA}}$. (δεν ζητείται αιτιολόγηση)

β. Ογκομέτρηση του διαλύματος (Α) – καμπύλη 2

Στο Ι.Σ. η εξουδετέρωση είναι πλήρης: $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$

Άρα $n_{\text{HA}}=n_{\text{NaOH}} \Rightarrow c_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow 0,2 \cdot V = 0,2 \cdot 0,02 \Rightarrow V = 0,02 \text{ L}$ ή 20 mL.

Οπότε και ο όγκος του διαλύματος (Β) είναι $V = 0,02 \text{ L}$.

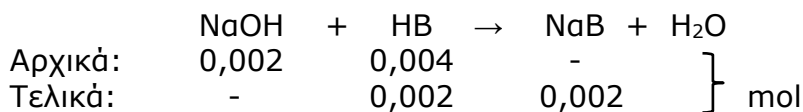
Ογκομέτρηση του διαλύματος (Β) – καμπύλη 1

Στο Ι.Σ. η εξουδετέρωση είναι πλήρης: $\text{HB} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaB} + \text{H}_2\text{O}$

Άρα $n_{\text{HB}}=n_{\text{NaOH}} \Rightarrow c_{\text{HB}} \cdot V_{\text{HB}} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Rightarrow c_{\text{HB}} \cdot 0,02 = 0,2 \cdot 0,02 \Rightarrow c_{\text{HB}} = 0,2 \text{ M}$.

Όταν είχαν προστεθεί 10 mL πρότυπου διαλύματος στο διάλυμα (Β):

$$n_{\text{HB}} = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol} \text{ και } n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol}$$

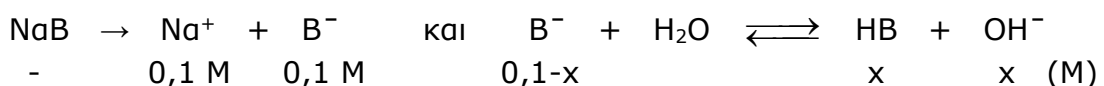


Δηλαδή τότε έχουμε Ρ.Δ. HB-NaB με $c_{\text{οξ}}=c_{\beta}$, οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\alpha} \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\beta}} = K_{\alpha}$.

Από το σχήμα προκύπτει ότι το pH του διαλύματος είναι 4, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$, οπότε $K_{\alpha\text{HB}} = 10^{-4}$.

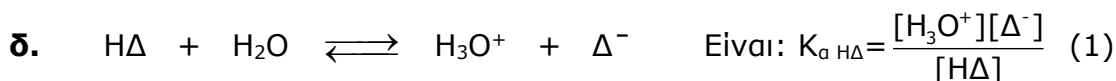
γ. Στο Ι.Σ. κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος (Β), έχουν προστεθεί 20 mL πρότυπου διαλύματος, οπότε το διάλυμα έχει όγκο $V = 0,02 + 0,02 = 0,04 \text{ L}$ και

περιέχει 0,004 mol NaB, δηλαδή $c_{\text{NaB}} = \frac{0,004 \text{ mol}}{0,04 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$.



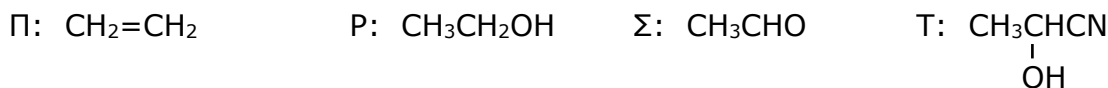
$$K_{bB'} = \frac{K_w}{K_{\alpha HB}} = \frac{[HB][OH^-]}{[B^-]}, \text{ άρα } 10^{-10} \approx \frac{x^2}{0,1} \text{ ή } x = 10^{-5,5} = [OH^-].$$

Επομένως, $pOH = 5,5$ και $pH = 14 - 5,5 = 8,5$.



Κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος (Α), σύμφωνα με την καμπύλη 2, όταν έχουν προστεθεί 10 mL πρότυπου διαλύματος, το $pH = 5$, δηλαδή η $[H_3O^+] = 10^{-5}$ Μ. Επίσης είναι $K_{\alpha H\Delta} = 10^{-9}$.

Αντικαθιστώντας στην (1) προκύπτει: $10^{-9} = \frac{10^{-5} \cdot [\Delta^-]}{[H\Delta]}$ ή $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = 10^{-4}$

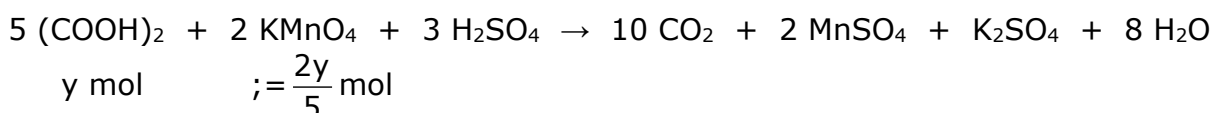
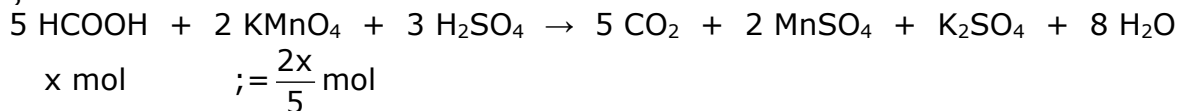


ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω $2x$ mol $HCOOH$ ($M_r = 46$) και $2y$ mol $(COOH)_2$ ($M_r = 90$) στο αρχικό μίγμα. Είναι $m_{ολ} = 27,2$ g, άρα: $92x + 180y = 27,2$ (1)

Σε κάθε μέρος του διαλύματος Υ περιέχονται x mol $HCOOH$ και y mol $(COOH)_2$.

1^ο μέρος Τη στιγμή που το πρότυπο διάλυμα παύει να αποχρωματίζεται, έχουν αντιδράσει πλήρως και τα δύο οξέα με την ακριβώς απαιτούμενη ποσότητα οξειδωτικού:



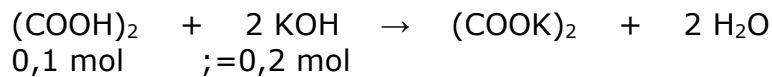
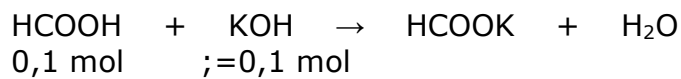
Η ποσότητα $KMnO_4$ που αντέδρασε ήταν $n = cV = 0,08$ mol.

Άρα: $\frac{2x + 2y}{5} = 0,08$ ή $x + y = 0,2$ (2)

Από τις (1) και (2) προκύπτει: $x = y = 0,1$

α) Αρχικό μίγμα: 0,2 mol HCOOH και 0,2 mol (COOH)₂

β) Το 2^ο μέρος του διαλύματος περιέχει 0,1 mol HCOOH και 0,1 mol (COOH)₂. Τα δύο οξέα εξουδετερώνονται με KOH:



Συνολικά αντιδρούν 0,3 mol KOH.

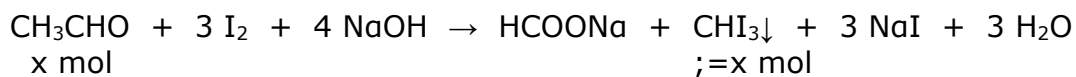
Στο διάλυμα KOH 1 M: 1 L διαλύματος περιέχει 1 mol KOH
;=0,3 L διαλύματος περιέχουν 0,3 mol KOH

Απαιτούνται 0,3 L ή 300 mL διαλύματος KOH 1 M.

Δ2. Η μοναδική αλδεΐδη του γενικού τύπου C_vH_{2v}O που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση είναι η αιθανάλη. Επομένως, η μία από τις δύο αλδεΐδες του μίγματος είναι η αιθανάλη.

Έστω x mol CH₃CHO (M_r=44) και x mol C_vH_{2v}O (M_r=14v+16).

Είναι m_{ολ}=10,2 g, άρα: 44x+(14v+16)x=10,2 (1)



Η ποσότητα CHI₃ (M_r=394) που καταβυθίζεται είναι n = $\frac{39,4}{394}$ = 0,1 mol, άρα x=0,1.

Οπότε, από την (1) προκύπτει: v=3.

Δηλαδή, οι δύο αλδεΐδες του μίγματος είναι: CH₃CHO και CH₃CH₂CHO

Δ3.α) Στο μόριο N^{x+1}H₃: x+3=0, άρα x=-3.

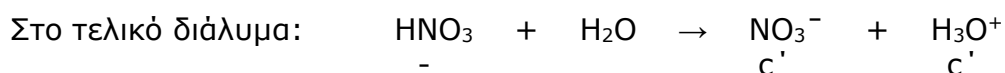
Στο ιόν N^{y-2}O₂⁻: y-4=-1, άρα y=+3

Επομένως, στην μετατροπή (2) ο Α.Ο. του N αυξάνεται κατά 6 μονάδες.

β) Στο ιόν N^{ω-2}O₃⁻: ω-6=-1, άρα ω=+5

Δηλαδή, στην μετατροπή (3) ο Α.Ο. του N αυξάνεται κατά 2 μονάδες. Αυτό σημαίνει ότι κάθε άτομο N αποβάλλει φαινομενικά (η δομή των δύο πολυατομικών ιόντων είναι ομοιοπολική) 2 ηλεκτρόνια.

γ) Σε 100 mL ή 0,1 L του αρχικού διαλύματος περιέχονται 63 g ή 1 mol HNO₃ (M_r=63). Επομένως: c = $\frac{1 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}}$ = 10 M

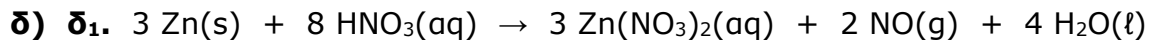


Είναι pH=0, δηλαδή [H₃O⁺]=1 M, άρα c' = 1 M.

Κατά την αραιώση: n_{HNO3(αρχ)} = n_{HNO3(αρχ)} ή c·V = c'·V'

Αντικαθιστώντας c=10 M, V=0,01 L και c' = 1 M, προκύπτει V' = 0,1 L ή 100 mL.

Επομένως, προστέθηκαν 100-10=90 mL H₂O.



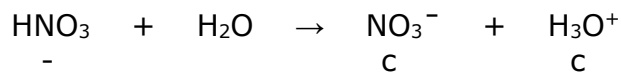
δ₂. Η ποσότητα του παραγόμενου NO είναι $n = \frac{8,96}{22,4} = 0,4 \text{ mol}$

Σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, για να παραχθούν 0,4 mol NO, αντέδρασαν 0,6 mol Zn και 1,6 mol HNO₃.

Εφόσον το τελικό διάλυμα έχει pH=1, συμπεραίνουμε ότι περισεύει HNO₃, οπότε ο Zn αντέδρασε πλήρως. Επομένως, η ποσότητα του καθαρού Zn (A_r=65) στο δείγμα ήταν 0,6 mol $0,6 \cdot 65 = 39 \text{ g}$.

Περιεκτικότητα δείγματος σε καθαρό Zn: $\frac{39}{60} \cdot 100\% = 65\%$

Το τελικό διάλυμα, μετά την αντίδραση περιέχει HNO₃ σε συγκέντρωση έστω c:



Είναι pH=1, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ M}$, άρα $c = 0,1 \text{ M}$.

Στο διάλυμα αυτό, όγκου $V = 2 \text{ L}$, περιέχονται $n = cV = 0,2 \text{ mol HNO}_3$.

Στην αντίδραση καταναλώθηκαν 1,6 mol HNO₃.

Επομένως, το διάλυμα Υ2 περιείχε συνολικά $0,2 + 1,6 = 1,8 \text{ mol HNO}_3$ σε όγκο 2 L, οπότε η συγκέντρωσή του ήταν: $c_2 = \frac{1,8 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,9 \text{ M}$