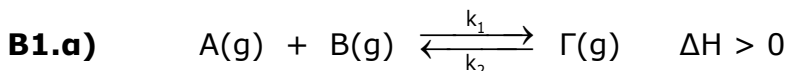


**ΘΕΜΑ Α****A1. γ****A2. β****A3. δ****A4. β****A5. α. ΣΩΣΤΗ** (Η CH<sub>3</sub>OH δεν αντιδρά με KOH)**β. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ** (στο άτομο H οι υποστιβάδες 2s, 2p έχουν ίδια ενέργεια)**γ. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ** (2ℓ+1 τροχιακά, άρα 4ℓ+2 ηλεκτρόνια)**δ. ΣΩΣΤΗ****ε. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ** (Στο NaNO<sub>3</sub> 0,2 M είναι c<sub>ολ</sub>=0,4 M, ενώ στο CaCl<sub>2</sub> 0,1 M είναι c<sub>ολ</sub>=0,3 M)**ΘΕΜΑ Β**

Εφόσον η αντίδραση είναι απλή και προς τις δύο κατευθύνσεις, ο νόμος ταχύτητας για την αντίδραση προς τα δεξιά είναι  $u_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$  και ο αντίστοιχος για την αντίδραση προς τα αριστερά  $u_2 = k_2 \cdot [\Gamma]$ .

Στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας ισχύει  $u_1 = u_2$ , δηλαδή  $k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [\Gamma]$  ή

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\Gamma]}{[A][B]}, \text{ δηλαδή } \frac{k_1}{k_2} = K_c.$$

**β)** ΣΩΣΤΟ το (γ)  $k_2' = 12 \cdot k_2$ 

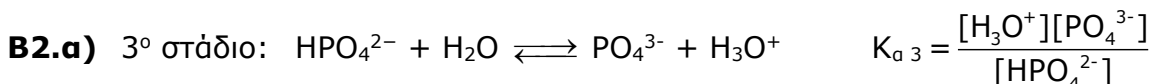
Η τιμή της σταθεράς ταχύτητας  $k$  μιας αντίδρασης εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Εφόσον, λοιπόν, στη θερμοκρασία  $\theta'$  η  $k_1' = 16 \cdot k_1$ , η θερμοκρασία  $\theta' > \theta$ .

Οπότε, και η  $k_2'$  θα είναι μεγαλύτερη της  $k_2$ .

Επειδή η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της  $K_c$ , δηλαδή  $K_c' > K_c$ .

$$\text{Άρα } \frac{k_1'}{k_2'} > \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_2' < \frac{k_1'}{k_1} \cdot k_2, \text{ δηλαδή } k_2' < 16 \cdot k_2.$$

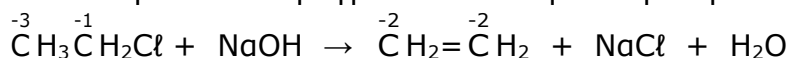


**β)** Από την ανάμιξη προκύπτει διάλυμα που περιέχει Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,18 M και NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,3 M, δηλαδή P.Δ.: H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> c<sub>οξ</sub>=0,3 M και HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> c<sub>β</sub>=0,18 M



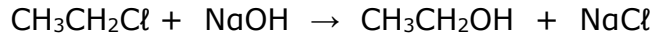
**ii.** 
$$[H_3O^+] = K_{a2} \cdot \frac{c_{οξ}}{c_{β}} = 6 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,3}{0,18} = 10^{-7} \text{ M} \quad \text{άρα } pH=7$$

**B3. α)** Ο ορισμός (I) είναι γενικότερος, καθώς περιλαμβάνει και την περίπτωση της φαινομενικής αποβολής ηλεκτρονίων. Ο ορισμός (II) αναφέρεται μόνο στην πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων.

**β)** Σε αλκοολικό διάλυμα NaOH πραγματοποιείται η αντίδραση:

κατά την οποία μεταβάλλεται ο Α.Ο. των 2 ατόμων C του CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>Cl. Πρόκειται, δηλαδή, για οξειδοαναγωγική αντίδραση.

Σε υδατικό διάλυμα NaOH πραγματοποιείται η αντίδραση:



κατά την οποία δεν μεταβάλλεται ο Α.Ο. κάποιου στοιχείου. Πρόκειται, δηλαδή, για μεταθετική αντίδραση.

Επομένως, το διάλυμα  $\text{NaOH}$  είναι υδατικό.

**γ)** Όταν εξουδετερώνεται ισχυρό οξύ ( $\text{HCl}$ ) με ισχυρή βάση ( $\text{NaOH}$ ), οι δύο ηλεκτρολύτες βρίσκονται στα διαλύματά τους αποκλειστικά με τη μορφή ιόντων, οπότε κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων τους η μόνη αντίδραση που συμβαίνει είναι η:  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$   $\Delta\text{H}^\circ = -57 \text{ kJ}$  (1)

Όταν όμως εξουδετερώνεται ασθενές οξύ ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) με ισχυρή βάση ( $\text{NaOH}$ ), μέρος της εκλυόμενης από την αντίδραση (1) θερμότητας δαπανάζεται για τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος. Έτσι η  $\Delta\text{H}^\circ$  στην περίπτωση αυτή είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερη από 57 kJ.

**δ)** Η φαινόλη και η αιθανόλη είναι οξέα ασθενέστερα του ανθρακικού οξέος, οπότε δεν αντιδρούν με ανθρακικά άλατα. Επομένως, η διάκριση των δύο αυτών ενώσεων δεν μπορεί να γίνει με υδατικό διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**B4.α)** Συγκρίνοντας τα συστήματα (I) και (II), διαπιστώνουμε ότι πραγματοποιήθηκε ώσμωση (δηλαδή διάχυση περισσότερων μορίων νερού μέσω των πόρων της μεμβράνης) από το δοχείο Β προς τα δοχεία Α και Γ.

Επομένως, στο δοχείο Β περιέχεται αποσταγμένο νερό, ενώ στα Α και Γ περιέχονται τα δύο διαλύματα ζάχαρης.

**β)** Το φαινόμενο της ώσμωσης είναι εντονότερο όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά των συγκεντρώσεων των δύο διαλυμάτων που έρχονται σε επαφή μέσω της ημιπερατής μεμβράνης ή όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του διαλύματος που έρχεται σε επαφή μέσω της ημιπερατής μεμβράνης με το καθαρό νερό (όπως εδώ).

Παρατηρούμε ότι το φαινόμενο της ώσμωσης είναι εντονότερο (μεγαλύτερη ανύψωση στάθμης) στο δοχείο Γ. Επομένως, στο δοχείο Γ βρίσκεται το διάλυμα ζάχαρης με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.

## ΘΕΜΑ Γ

**Γ1.α) i.** Α:  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$

**ii.** Η Α και η προπανάλη είναι ισομερείς ενώσεις, οπότε έχουν την ίδια  $M_r$ .

Στο μόριο της Α υπάρχει άτομο Η ενωμένο με Ο (δεσμός Ο-Η), επομένως μεταξύ των μορίων της Α ασκούνται δεσμοί υδρογόνου. Αντίθετα, στο μόριο της προπανάλης το άτομο Ο είναι ενωμένο με άτομο C, οπότε μεταξύ των μορίων της δεν ασκούνται δεσμοί υδρογόνου -ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου και London.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι πολύ πιο ισχυρή διαμοριακή δύναμη από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και London, προκειμένου για ουσίες με ίσες (ή παραπλήσιες)  $M_r$ . Επομένως, το σημείο βρασμού της Α είναι υψηλότερο από το σ.β. της προπανάλης.

**β)** Β:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$       Γ:  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$       Δ:  $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$

Ε:  $\text{CH}_3\text{CHO}$       Ζ:  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

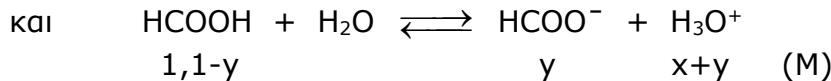
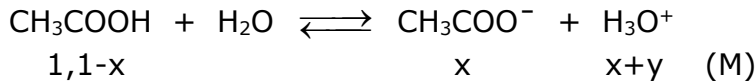
**γ) i.**  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 3 [\text{O}] \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCOOH} \quad (1)$

Σύμφωνα με την (1), από την οξείδωση των 0,55 mol προπανόνης παράγονται 0,55 mol CH<sub>3</sub>COOH και 0,55 mol HCOOH.

Το διάλυμα που προκύπτει (V=0,5 L) περιέχει:

$$\text{CH}_3\text{COOH } c_1 = \frac{0,55 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1,1 \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{HCOOH } c_2 = \frac{0,55 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 1,1 \text{ M}$$

Αν υποθέσουμε, ότι ιοντίζονται x mol/L από το CH<sub>3</sub>COOH και y mol/L από το HCOOH, τότε αποκαθίστανται οι ισορροπίες:



$$K_{\alpha \text{ CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad \text{δηλαδή } 10^{-5} \approx \frac{x \cdot (x+y)}{1,1} \quad \text{ή } x \cdot (x+y) = 1,1 \cdot 10^{-5} \quad (1)$$

$$K_{\alpha \text{ HCOOH}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \quad \text{δηλαδή } 10^{-4} \approx \frac{y \cdot (x+y)}{1,1} \quad \text{ή } y \cdot (x+y) = 11 \cdot 10^{-5} \quad (2)$$

Προσθέτοντας κατά μέλη τις (1) και (2) προκύπτει:  $(x+y)^2 = 12,1 \cdot 10^{-5} = 121 \cdot 10^{-6}$  και τελικά  $x+y = 11 \cdot 10^{-3}$ .

Από τη (2) προκύπτει τότε:  $y = 10^{-2}$

Εομένως: - Η συγκέντρωση  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

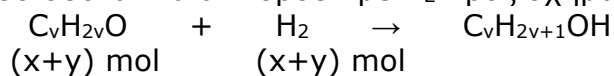
- Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH είναι  $\alpha = \frac{y}{1,1} = \frac{0,01}{1,1} = \frac{1}{110}$

- ii. - ΣΩΣΤΟ το (2)  
- ΣΩΣΤΟ το (3)

**Γ2.** Έστω 2x mol A και 2y mol B οι ποσότητες των δύο συστατικών A και B του μίγματος.

1<sup>ο</sup> μέρος: x mol A και y mol B

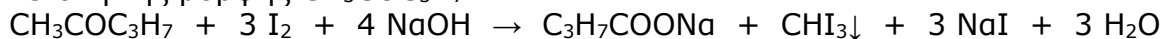
Και τα δύο συστατικά αντιδρούν με H<sub>2</sub> προς σχηματισμό αλκοόλης:



Όμως  $n_{\text{H}_2} = \frac{11,2}{22,4} = 0,5 \text{ mol}$ , άρα  $x+y = 0,5$ .

2<sup>ο</sup> μέρος: x mol A και y mol B (με  $x+y=0,5$ )

Η μία τουλάχιστον από τις δύο ενώσεις δίνει αλογονοφορμική, δηλαδή είναι κετόνη της μορφής CH<sub>3</sub>COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>:

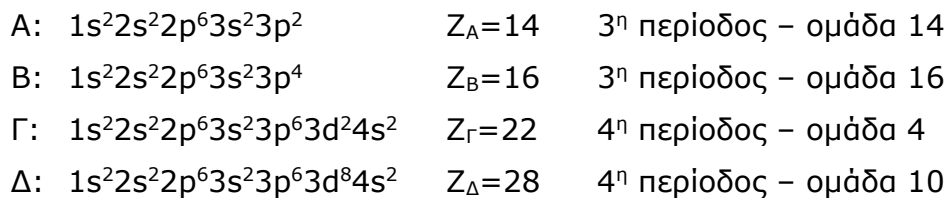


Η ποσότητα του CHI<sub>3</sub> (M<sub>r</sub>=394) που καταβυθίζεται, είναι  $n = \frac{197}{394} = 0,5 \text{ mol}$ .

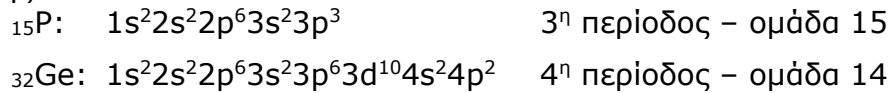
Επομένως, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, αντέδρασαν και οι δύο καρβονυλικές ενώσεις, συνολικής ποσότητας 0,5 mol, οπότε είναι και οι δύο της μορφής CH<sub>3</sub>COC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>. Δηλαδή οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:



**Γ3.** Το X (2 μονήρη e στην M) μπορεί να είναι κάποιο από τα εξής στοιχεία:



Επίσης:



Η σχετική θέση των στοιχείων αυτών στον περιοδικό πίνακα φαίνεται στο σχήμα:

**ΟΜΑΔΑ:**      **4**      **10**      **14**      **15**      **16**

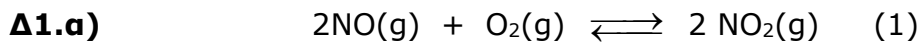
<b>22Γ</b>	<b>28Δ</b>	<b>14A</b>	<b>15P</b>	<b>16B</b>
		<b>32Ge</b>		

Η ατομική ακτίνα κατά μήκος μιας περιόδου μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ κατά μήκος μιας ομάδας αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται σε μια περίοδο από αριστερά προς τα δεξιά και σε μια ομάδα από κάτω προς τα πάνω.

Σύμφωνα με τη θέση των τεσσάρων στοιχείων στον Π.Π., αυτό που έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από τον  ${}_{15}\text{P}$  και μεγαλύτερη  $E_{11}$  από το  ${}_{32}\text{Ge}$  είναι το στοιχείο με  $Z=14$ .

### ΘΕΜΑ Δ



Αρχικά	0,3	0,3	-	}	mol
Μεταβολή	-2x	-x	+2x		
Χ.Ι.	0,3-2x	0,3-x	2x		

Στη Χ.Ι.:  $n_{\text{ολ}}=(0,6-x)$  mol,  $P=16,4$  atm,  $T=800$  K,  $V=2$  L

Ισχύει  $PV=nRT$ , άρα  $16,4 \cdot 2=(0,6-x) \cdot 0,082 \cdot 800$  και τελικά  $x=0,1$ .

Δηλαδή, στη Χ.Ι.: 0,1 mol NO, 0,2 mol O<sub>2</sub> και 0,2 mol NO<sub>2</sub> (σε όγκο  $V=2$  L)

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0,1)^2}{(0,05)^2 \cdot 0,1} = 40$$

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα παράγονταν 0,3 mol NO<sub>2</sub> (θεωρητικό ποσό).

$$\text{Άρα } \alpha = \frac{\text{πρακτικό ποσό NO}_2}{\text{θεωρητικό ποσό NO}_2} = \frac{0,2}{0,3} = \frac{2}{3}$$

**β)** Αντέδρασαν 0,1 mol O<sub>2</sub> και εκλύθηκαν 11,3 kJ.

Οπότε, αν αντιδράσει 1 mol O<sub>2</sub> θα εκλυθούν 113 kJ (σε πρότυπη κατάσταση).

Επομένως, η πρότυπη ενθαλπία της αντίδρασης (1) είναι  $\Delta H^\circ = -113$  kJ.

Για την πρότυπη ενθαλπία της (1) ισχύει:

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}_2) - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO}), \text{ άρα } -113 = 2 \cdot 34 - 2\Delta H_f^\circ(\text{NO})$$

Από την τελευταία σχέση προκύπτει:  $\Delta H^{\circ}_f(\text{NO})=90,5 \text{ kJ/mol}$

### γ) ΣΩΣΤΟ το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Καταρχάς, εφόσον προσθέσαμε ποσότητες και προϊόντος και αντιδρώντος, θα αυξηθούν οι  $u_1$  και  $u_2$ , οπότε απορρίπτονται τα ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ 2 και 4.

Τη χρονική στιγμή  $t_1$  είναι  $n_{\text{NO}}=0,1 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{O}_2}=0,3 \text{ mol}$  και  $n_{\text{NO}_2}=0,3 \text{ mol}$ , οπότε το

$$\text{πηλίκιο } Q_c = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]} = \frac{(0,15)^2}{(0,05)^2 \cdot 0,15} = 60 > K_c.$$

Επομένως, θα πραγματοποιηθεί αντίδραση προς τα αριστερά, ώστε να μειωθεί η τιμή του  $Q_c$  και να γίνει ίση με  $K_c$ . Αυτό σημαίνει ότι η ταχύτητα  $u_2$  αυξάνεται περισσότερο από τη  $u_1$ , ώστε  $u_2 > u_1$  για να μετατοπιστεί η ισορροπία προς τα αριστερά. Δηλαδή, σωστό είναι το ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.

### Δ2.α) $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$

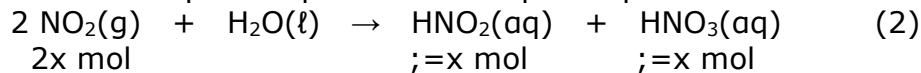
Τα μόρια των αντιδρώντων απορροφούν την ενέργεια της ακτινοβολίας και υφίστανται μοριακές μεταβολές, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται ο μηχανισμός της αντίδρασης. Ο νέος μηχανισμός έχει χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, με συνέπεια να αυξάνεται σημαντικά η ταχύτητα της αντίδρασης.

β) Είναι  $k_1 \ll k_2$ , επομένως το 1<sup>ο</sup> στάδιο είναι πολύ πιο αργό από το δεύτερο.

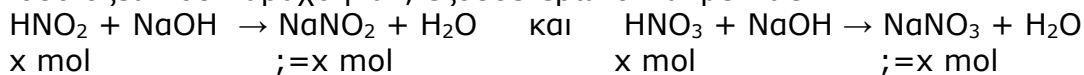
Όταν μια αντίδραση δεν είναι απλή, δηλαδή γίνεται με μηχανισμό που περιλαμβάνει δύο ή περισσότερα στάδια, η ταχύτητά της καθορίζεται από το βραδύτερο στάδιο.

Επομένως, ο νόμος ταχύτητας της συγκεκριμένης αντίδρασης είναι αυτός του 1<sup>ου</sup> σταδίου:  $v = k_1 \cdot [\text{NO}_2]$

Δ3.α) Έστω  $2x \text{ mol}$  η ποσότητα  $\text{NO}_2$  που υδρολύθηκε:

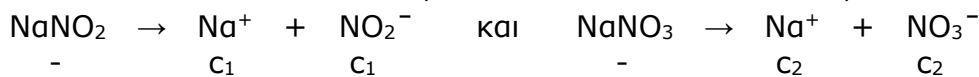


Τα δύο οξέα που παράχθηκαν, εξουδετερώνονται με  $\text{NaOH}$ :

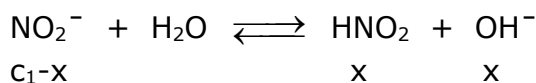


Το διάλυμα  $\Upsilon$  που προκύπτει ( $V=0,04 \text{ L}$ ), περιέχει:

$$\text{NaNO}_2 \quad c_1 = \frac{x}{0,04} \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{NaNO}_3 \quad c_2 = \frac{x}{0,04} \text{ M}$$



Μόνο τα ιόντα  $\text{NO}_2^-$  αντιδρούν με το νερό:



Είναι  $\text{pH}=8,5$ , άρα  $\text{pOH}=5,5$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-]=x=10^{-5,5} \text{ M}$ .

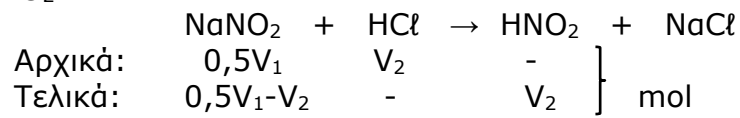
$$K_{b \text{ NO}_2^-} = \frac{K_w}{K_{a \text{ HNO}_2}} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{OH}^-]}{[\text{NO}_2^-]} \Rightarrow \frac{10^{-10}}{5} \approx \frac{10^{-11}}{c_1} \Rightarrow c_1 = 0,5 \text{ M}$$

$$\text{Επομένως} \quad \frac{x}{0,04} = 0,5 \Rightarrow x = 0,02$$

Δηλαδή, η αρχική ποσότητα  $\text{NO}_2$  ήταν  $0,04 \text{ mol}$ .

**β)**  $n_{\text{NaNO}_2} = 0,5 \cdot V_1 \text{ mol}$  και  $n_{\text{HCl}} = 1 \cdot V_2 \text{ mol}$

Για να προκύψει Ρ.Δ. πρέπει να αντιδράσει πλήρως το  $\text{HCl}$  και να περισσέψει  $\text{NaNO}_2$ :



$$\text{Ρ.Δ.: } \text{HNO}_2 \quad c_{\text{οξ}} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \text{ M} \quad - \quad \text{NaNO}_2 \quad c_{\beta} = \frac{0,5V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$$

με  $\text{pH} = 4$ , δηλαδή  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4} \text{ M}$

$$\text{Είναι } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\beta}} \Rightarrow 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{V_2}{0,5V_1 - V_2} \quad \text{και τελικά} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{12}{1}$$