

ΘΕΜΑ Α

A1. α A2. β A3. δ A4. δ A5. Σ - Λ - Σ - Σ - Λ

ΘΕΜΑ Β

B1. A1: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$

A2, A3: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$

B1: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ B2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ B3: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

B2. Είναι $\text{pH}=7 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7}\text{ M}$ και $\text{pOH}=6,5 \Rightarrow [\text{OH}^-]=10^{-6,5}\text{ M}$.

α) ΣΩΣΤΟ το **(ii)**: Στο διάλυμα Δ ισχύει $[\text{OH}^-]=10^{-6,5}\text{ M} > [\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-7}\text{ M}$, επομένως το διάλυμα είναι αλκαλικό.

β) ΣΩΣΤΟ το **(i)**: Είναι $K_w^\theta = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]=10^{-13,5} > K_w^{25}=10^{-14}$.

Ο ιοντισμός του νερού είναι ενδόθερμο φαινόμενο, οπότε η τιμή της σταθεράς K_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αφού λοιπόν $K_w^\theta > K_w^{25}$, συμπεραίνουμε ότι η θερμοκρασία θ είναι μεγαλύτερη των 25°C .

B3.α) ΣΩΣΤΟ το **(ii)**

Διάλυμα Δ1: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$

Τα ιόντα Na^+ και Cl^- του άλατος δεν αντιδρούν με το νερό, καθώς το μιν κατιόν Na^+ προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH το δε ανιόν Cl^- αποτελεί τη συζυγή βάση του ισχυρού οξέος HCl . Επομένως, το διάλυμα είναι ουδέτερο ($\text{pH}=7$).

Διάλυμα Δ2: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{NH}_4^+$

Το διάλυμα περιέχει τα ιόντα NH_4^+ και CH_3COO^- σε ίσες συγκεντρώσεις, όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση. Και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το νερό, καθώς το κατιόν NH_4^+ αποτελεί το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3 ενώ το ανιόν CH_3COO^- αποτελεί τη συζυγή βάση του ασθενούς οξέος CH_3COOH :

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$ και $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$

Το διάλυμα έχει $\text{pH}=7$ (όσο και το διάλυμα NaCl), επομένως θα ισχύει

$$K_{\alpha \text{NH}_4^+} = K_{\text{b} \text{CH}_3\text{COO}^-} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{\text{b} \text{NH}_3}} = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}}} \Rightarrow K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\text{b} \text{NH}_3}, \text{ δηλαδή } K_{\text{b} \text{NH}_3} = 10^{-5}.$$

β) ΣΩΣΤΟ το **(iii)**

Διάλυμα Δ1: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{Na}^+$
- 0,1 M 0,1 M

Η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων σωματιδίων στο Δ1 είναι $c_{\text{oλ}}=0,2\text{ M}$.

Η ωσμωτική του πίεση υπολογίζεται από τον τύπο $\Pi=c_{\text{oλ}}\cdot R\cdot T$.

Αντικαθιστώντας $c_{\text{oλ}}=0,2\text{ M}$, $R=0,082\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ και $T=273+27=300\text{ K}$, προκύπτει $\Pi=4,92\text{ atm}$.

B4.α) Τα στοιχεία Cl , Br , I ανήκουν στην ομάδα 17 του Π.Π. Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων μιας ομάδας, ισχύει ότι ο όξινος χαρακτήρας αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, όπως αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου που ενώνεται με το υδρογόνο.

Επομένως, η ισχύς των τριών οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά: $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

Αυτό σημαίνει ότι σε ορισμένη θερμοκρασία θ (εδώ 25°C): $K_{\alpha \text{HCl}} < K_{\alpha \text{HBr}} < K_{\alpha \text{HI}}$

Οπότε, για τις τιμές των pK_a ($pK_a = -\log K_a$) θα ισχύει $pK_{a\text{ HCl}} > pK_{a\text{ HBr}} > pK_{a\text{ HI}}$.
 Άρα: $pK_{a\text{ HCl}} = -6$, $pK_{a\text{ HBr}} = -8$, $pK_{a\text{ HI}} = -9$

β) Διάλυμα (Y1) \rightarrow pH=4,65 / Διάλυμα (Y2) \rightarrow pH=4,26 / Διάλυμα (Y3) \rightarrow pH=6

Οι συντακτικοί τύποι των τριών οξέων είναι: H-O-Br, H-O-Cl και H-O-I
 Η παρουσία ατόμου αλογόνου (ηλεκτραρνητικό στοιχείο) προκαλεί το -I επαγωγικό φαινόμενο, που αυξάνει την ισχύ του οξέος.

Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα του Π.Π., δηλαδή για την ηλεκτραρνητικότητα των τριών αλογόνων ισχύει: $I < Br < Cl$
 Έτσι, το εντονότερο -I επαγωγικό φαινόμενο προκαλεί το Cl (με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα) και το ασθενέστερο το I (με τη μικρότερη ηλεκτραρνητικότητα), οπότε η ισχύς των τριών οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά:

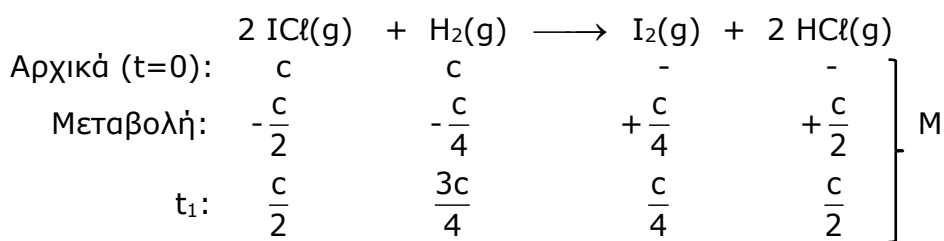


Εφόσον τα 3 διαλύματα έχουν ίσες συγκεντρώσεις (c M), περισσότερο όξινο θα είναι το Y2 που περιέχει το ισχυρότερο οξύ, οπότε αυτό θα έχει το μικρότερο pH. Λιγότερο όξινο από τα 3 θα είναι το Y3 που περιέχει το ασθενέστερο οξύ, οπότε αυτό θα έχει το μεγαλύτερο pH.

ΘΕΜΑ Γ

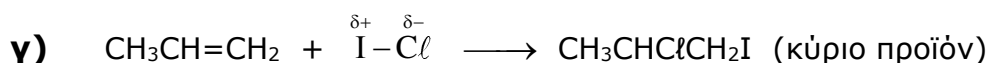
Γ1.α) Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης μιας αντίδρασης, τόσο μικρότερη είναι η ταχύτητά της. Αφού, λοιπόν, η E_{a1} είναι πολύ μεγαλύτερη της E_{a2} , συμπεραίνουμε ότι το 1^ο στάδιο της πολύπλοκης αντίδρασης (1) είναι το βραδύτερο και, επομένως, αυτό θα καθορίζει την ταχύτητα της αντίδρασης. Δηλαδή ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης (1) είναι ο νόμος ταχύτητας του 1^{ου} σταδίου: $u = k \cdot [ICl] \cdot [H_2]$

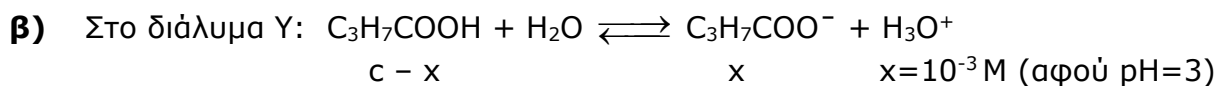
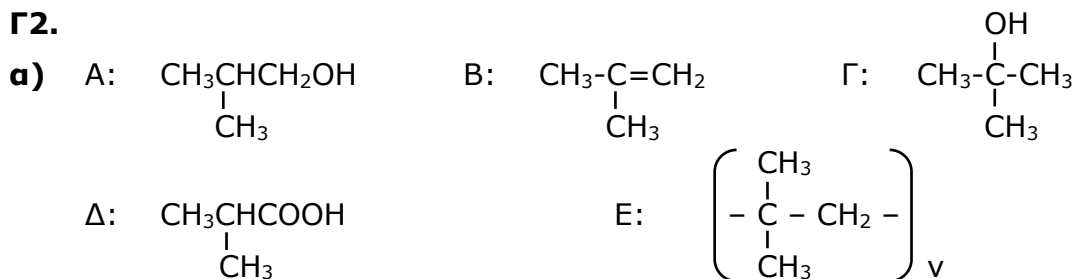
β) Έστω $[ICl]_{\text{αρχ}} = [H_2]_{\text{αρχ}} = c$ M. Τη χρονική στιγμή t_1 η συγκέντρωση του ICl στο δοχείο είναι $\frac{c}{2}$, οπότε:



Είναι: $u_0 = k \cdot [ICl]_{\text{αρχ}} \cdot [H_2]_{\text{αρχ}} = k \cdot c^2$ και $u_1 = k \cdot [ICl]_1 \cdot [H_2]_1 = k \cdot \frac{c}{2} \cdot \frac{3c}{4} = k \cdot \frac{3c^2}{8}$

Διαιρώντας κατά μέλη, προκύπτει $\frac{u_1}{u_0} = \frac{3}{8}$.



Γ2.

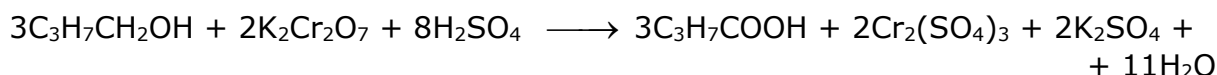
Είναι $a = \frac{x}{c}$, άρα $0,01 = \frac{10^{-3}}{c}$, δηλαδή $c = 0,1\text{ M}$.

Η ποσότητα των 4,4 g του οξέος Δ ($M_r = 88$) είναι $n = \frac{4,4}{88} = 0,05\text{ mol}$.

Η συγκέντρωση του διαλύματος Υ είναι $c = \frac{n}{V}$, οπότε $V = \frac{n}{c} = \frac{0,05\text{ mol}}{0,1\text{ mol/L}} = 0,5\text{ L}$.

Η σταθερά ιοντισμού της Δ: $K_a = \frac{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]} \approx \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{0,1} \Rightarrow K_a = 10^{-5}$

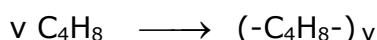
γ) Η χημική εξίσωση που περιγράφει την οξειδωση (Α) → (Δ) με το διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ είναι:



Σύμφωνα με αυτή, τα 0,6 mol της ένωσης Α αντιδρούν πλήρως με 0,4 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, επομένως το διάλυμα περιείχε 0,4 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Οπότε, η συγκέντρωση του διαλύματος σε $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ήταν $c = \frac{n}{V} = \frac{0,4\text{ mol}}{0,5\text{ L}} = 0,8\text{ M}$.

δ) Ο πολυμερισμός της ένωσης Β περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



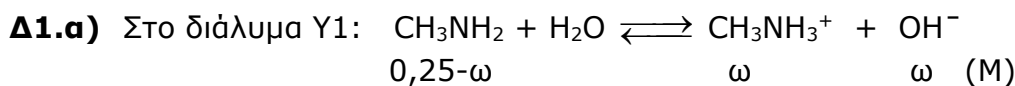
Σύμφωνα με αυτή, η συνολική μάζα του πολυμερούς θα είναι ίση με αυτή του μονομερούς, δηλαδή 112 kg ή 112000 g.

Η σχετική μοριακή μάζα του πολυμερούς είναι $M_r = 56v$, οπότε η ποσότητα mol του πολυμερούς είναι $n = \frac{112000}{56v} = \frac{2000}{v}\text{ mol}$

Μετά τον πολυμερισμό, για την ωσμωτική πίεση του διαλύματος ισχύει:

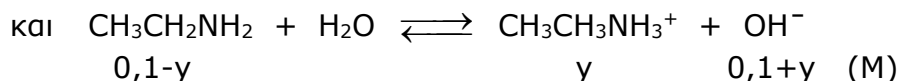
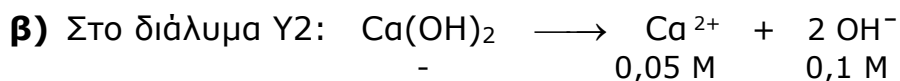
$$\Pi \cdot V = n_{\text{πολυμερούς}} \cdot R \cdot T$$

Αντικαθιστώντας $\Pi = 0,06\text{ atm}$, $V = 410\text{ L}$, $R = 0,082\text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $T = 300\text{ K}$ και $n = \frac{2000}{v}\text{ mol}$, προκύπτει: $0,06 \cdot 410 = \frac{2000}{v} \cdot 0,082 \cdot 300$ ή $v = 2000$.

ΘΕΜΑ Δ

Είναι $\text{pH} = 12$, άρα $\text{pOH} = 2 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-2}\text{ M}$, δηλαδή $\omega = 10^{-2}$.

Ο βαθμός ιοντισμού της μεθυλαμίνης στο Y1 είναι: $\alpha = \frac{\omega}{0,25} = \frac{0,01}{0,25} = 0,04$ ή 4%.



Είναι $[\text{OH}^-] = 0,1 + \gamma \approx 0,1$ M, άρα $\text{pOH} = 1$ και $\text{pH} = 13$.

γ) Η σύγκριση της ισχύος των δύο βάσεων μπορεί να γίνει με τη σύγκριση των τιμών των σταθερών ιοντισμού τους στην ίδια θερμοκρασία (25°C).

Στο διάλυμα Y1, η σταθερά ιοντισμού της μεθυλαμίνης υπολογίζεται από τον νόμο αραιώσεως του Ostwald: $K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2} \approx \alpha^2 \cdot c = (0,04)^2 \cdot 0,25 = 4 \cdot 10^{-4}$

Στο διάλυμα Y2 ο βαθμός ιοντισμού της αιθυλαμίνης είναι: $\alpha = \frac{\gamma}{0,1} = 5 \cdot 10^{-3}$

Επομένως $\gamma = 5 \cdot 10^{-4}$, οπότε: $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+] = 5 \cdot 10^{-4}$ M , $[\text{OH}^-] = 0,1 + 5 \cdot 10^{-4} \approx 0,1$ M ,
και $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2] = 0,1 - 5 \cdot 10^{-4} \approx 0,1$ M

$$K_{b\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]} \approx \frac{5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1}{0,1} \Rightarrow K_{b\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$$

Στους 25°C λοιπόν: $K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2} = 4 \cdot 10^{-4}$ και $K_{b\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$

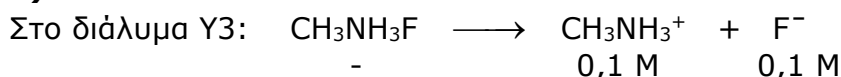
Δηλαδή $K_{b\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} > K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2}$ στην ίδια θερμοκρασία, επομένως η αιθυλαμίνη είναι ισχυρότερη βάση από τη μεθυλαμίνη.

Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει και από τη μοριακή δομή των δύο αμινών:

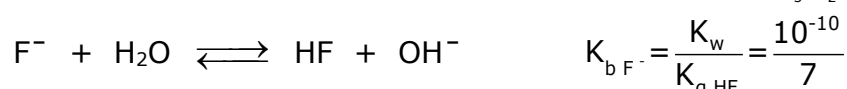


Στη μεθυλαμίνη η αμινομάδα συνδέεται με τον υποκαταστάτη CH_3^- , ενώ στην αιθυλαμίνη με τον υποκαταστάτη CH_3CH_2^- . Οι υποκαταστάτες αυτοί προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, δηλαδή απωθούν ηλεκτρόνια, με συνέπεια να αυξάνουν την ισχύ της βάσης. Ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο προκαλεί η ομάδα CH_3CH_2^- , οπότε η αιθυλαμίνη είναι ισχυρότερη βάση από την μεθυλαμίνη.

δ)



Και τα δύο ιόντα του άλατος αντιδρούν με το νερό, το κατιόν CH_3NH_3^+ ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης CH_3NH_2 και το ανιόν F^- ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HF: $\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$ $K_{a\text{CH}_3\text{NH}_3^+} = \frac{K_w}{K_{b\text{CH}_3\text{NH}_2}} = \frac{10^{-10}}{4}$

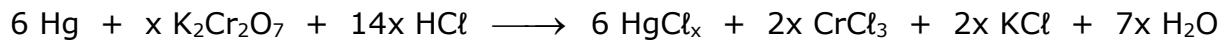


Δηλαδή το διάλυμα Δ1 περιέχει το ασθενές οξύ CH_3NH_3^+ και την ασθενή βάση F^- σε ίσες συγκεντρώσεις.

Είναι $K_{\text{a CH}_3\text{NH}_3^+} > K_{\text{b F}^-}$, επομένως το διάλυμα Υ3 είναι όξινο.

Δ2. Είναι $n_{\text{Hg}} = \frac{18}{200} = 0,09 \text{ mol}$ και $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = c \cdot V = 0,03 \text{ mol}$.

Αυτές οι ποσότητες αντιδρούν πλήρως σύμφωνα με την ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση (με συντελεστές συναρτήσεως του x):



Δηλαδή: 6 mol Hg αντιδρούν πλήρως με x mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
ενώ 0,09 mol Hg αντιδρούν πλήρως με 0,03 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Επομένως, θα ισχύει $\frac{6}{0,09} = \frac{x}{0,03}$ ή $x=2$.