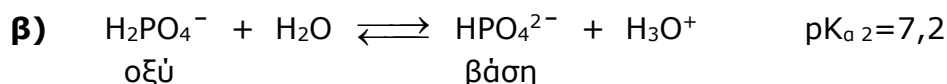
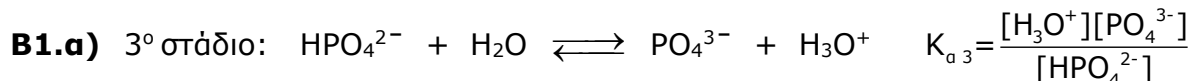


ΘΕΜΑ Α

A1. γ A2. δ A3. α A4. β A5. α

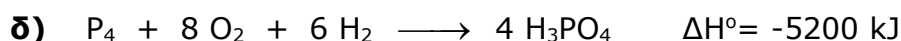
ΘΕΜΑ Β



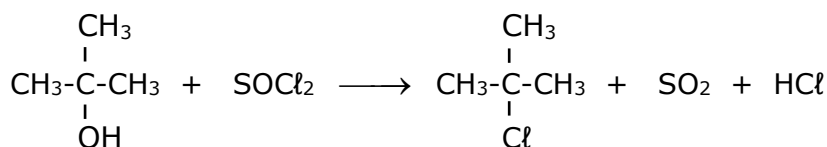
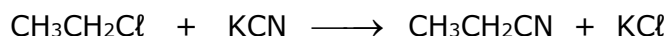
γ) Για το Ρ.Δ. ισχύει: $\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}}$

Επομένως, για τον ενδοκυττάριο χώρο με $\text{pH}=7,2$:

$$7,2 = 7,2 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0 \Rightarrow \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1$$

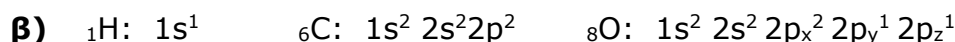


B2. α → iii , β → i , γ → ii



B3. Ο αναλυτικός σ.τ. της ένωσης είναι: $\text{H}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}-\text{O}-\text{H}$

α) Στο μόριο της ένωσης υπάρχουν 9σ δεσμοί -δεν υπάρχει δεσμός π.



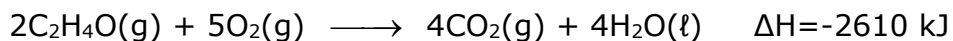
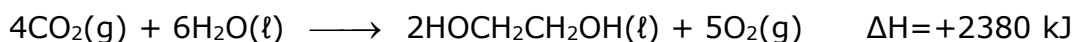
Κάθε άτομο C της ένωσης σχηματίζει 4 απλούς δεσμούς, επομένως χρησιμοποιεί υβριδικά τροχιακά sp^3 σε όλους τους δεσμούς που σχηματίζει.

Κάθε άτομο H σχηματίζει δεσμούς με το τροχιακό $1s$.

Κάθε άτομο O έχει 2 μονήρη ηλεκτρόνια σε τροχιακά $2p$ και με αυτά σχηματίζει δεσμούς.

Επομένως, στο μόριο της αιθυλενογλυκόλης με επικάλυψη τροχιακών sp^3 - p σχηματίζονται οι δύο σ δεσμοί C-O.

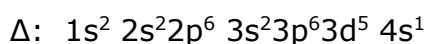
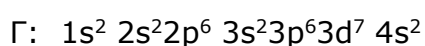
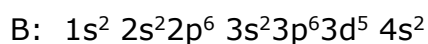
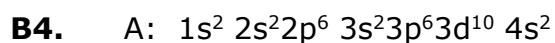
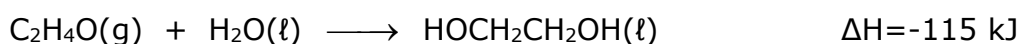
γ) Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess εργαζόμαστε ως εξής: Αντιστρέφουμε τη δεύτερη θερμοχημική εξίσωση και την προσθέτουμε με την πρώτη:



Προκύπτει έτσι η θερμοχημική εξίσωση:



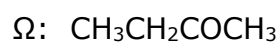
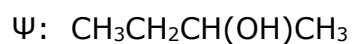
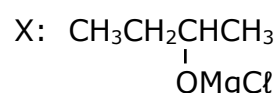
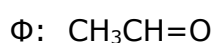
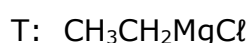
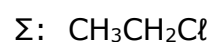
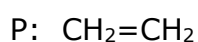
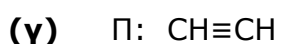
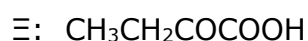
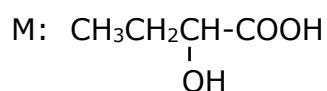
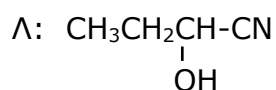
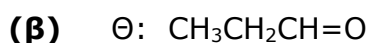
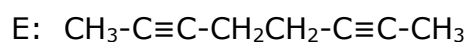
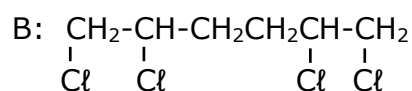
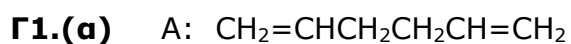
και τελικά η (1):



Για να έχει παραμαγνητικές ιδιότητες κάποιο στοιχείο, πρέπει τα άτομά του να έχουν 1 ή περισσότερα μονήρη ηλεκτρόνια.

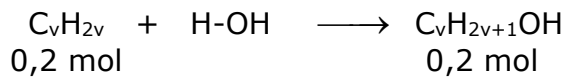
Το στοιχείο Α δεν είναι παραμαγνητικό, καθώς δεν διαθέτει μονήρη ηλεκτρόνια.

ΘΕΜΑ Γ



Γ2. Αλκένιο A: C_nH_{2n} / Η ποσότητα του αλκενίου A είναι $n_A = \frac{4,48}{22,4} = 0,2 \text{ mol}$

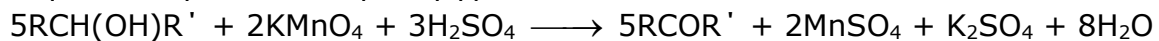
Με προσθήκη νερού το αλκένιο μετατρέπεται πλήρως σε αλκοόλη:



Αν το αλκένιο είναι το αιθένιο ($CH_2=CH_2$), προκύπτει πρωτοταγής αλκοόλη, η αιθανόλη (CH_3CH_2OH). Οποιοδήποτε άλλο αλκένιο με προσθήκη νερού δίνει (κανόνας Μαρκοννίκον) δευτεροταγή ή τριτοταγή αλκοόλη.

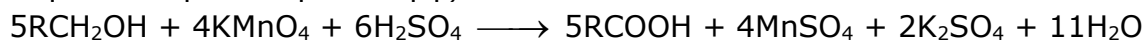
Η αλκοόλη που παράγεται, αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4 + H_2SO_4$, επομένως είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής.

- Αν η αλκοόλη είναι δευτεροταγής:



Τα 0,2 mol της αλκοόλης αποχρωματίζουν μέχρι $0,2 \cdot \frac{2}{5} = 0,08 \text{ mol } KMnO_4$.

- Αν η αλκοόλη είναι πρωτοταγής:



Τα 0,2 mol της αλκοόλης αποχρωματίζουν μέχρι $0,2 \cdot \frac{4}{5} = 0,16 \text{ mol } KMnO_4$.

Σύμφωνα με την εκφώνηση, η μέγιστη ποσότητα του $KMnO_4$ που αποχρωματίζεται είναι $n=cV=0,16 \text{ mol}$.

Επομένως, η αλκοόλη είναι πρωτοταγής, οπότε το αλκένιο A είναι το $CH_2=CH_2$.

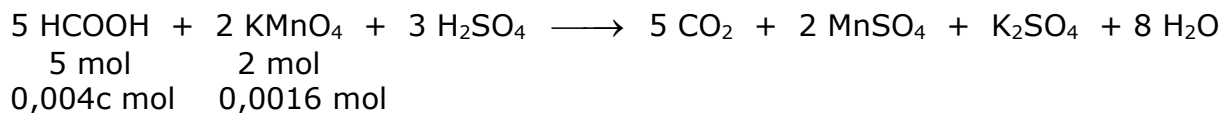
ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω c M η συγκέντρωση του διαλύματος Y1. Σε όγκο 20 mL ή 0,02 L του Y1 περιέχονται $n = 0,02c \text{ mol } HCOOH$.

Η ίδια ποσότητα περιέχεται και στα 100 mL του αραιωμένου διαλύματος, οπότε, όταν ογκομετρούμε τα 20 mL από το αραιωμένο διάλυμα, εκεί θα περιέχεται το 1/5 της ποσότητας δηλαδή $0,004c \text{ mol } HCOOH$.

Για την πλήρη οξειδωση αυτής της ποσότητας $HCOOH$ απαιτήθηκαν 16 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, δηλαδή $0,1 \cdot 0,016 = 0,0016 \text{ mol } KMnO_4$.

Οπότε:



Άρα θα ισχύει: $\frac{5}{0,004c} = \frac{2}{0,0016} \Rightarrow c=1$

Το διάλυμα Y1 έχει συγκέντρωση 1 M: $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

$$\begin{array}{ccccccc} & & 1-x & & x & & x \\ & & & & & & (M) \end{array}$$

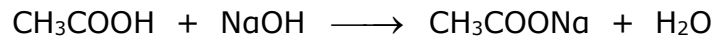
$K_a = \frac{[H_3O^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$ άρα $10^{-4} = \frac{x^2}{1}$ και τελικά $x=10^{-2}$.

Δηλαδή $[H_3O^+] = 10^{-2} \text{ M}$ οπότε $pH = -\log 10^{-2} = 2$.

Δ2. Όταν τα ιόντα MnO_4^- (ερυθροϊώδες χρώμα) δρουν οξειδωτικά και ανάγονται σε ιόντα Mn^{2+} (άχρωμα), το διάλυμα αποχρωματίζεται. Έτσι, στην παραπάνω ογκομέτρηση δεν απαιτείται δείκτης, αφού το τελικό σημείο προσδιορίζεται από το γεγονός ότι το πρότυπο διάλυμα $KMnO_4$ που προστίθεται, παύει να αποχρωματίζεται.

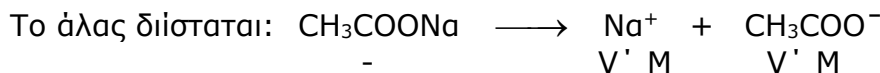
Δ3. Διάλυμα Y2: CH_3COOH c M, V L // Πρότυπο διάλυμα: NaOH 0,1 M
Ο όγκος του διαλύματος στο Ι.Σ. είναι 100 mL ή 0,1 L, οπότε, αν απαιτήθηκε όγκος V' L του πρότυπου διαλύματος μέχρι το Ι.Σ., θα ισχύει: $V+V'=0,1$ (1)

Στο Ι.Σ. η εξουδετέρωση είναι πλήρης:

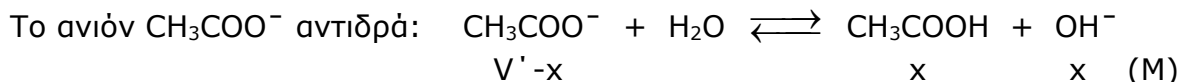


Επομένως, θα ισχύει $n_{CH_3COOH}=n_{NaOH}$ ή $c \cdot V=0,1 \cdot V'$ (2)

Η ποσότητα του άλατος CH_3COONa στο Ι.Σ. είναι $n=0,1 \cdot V'$ mol και ο όγκος του διαλύματος 0,1 L, δηλαδή στο Ι.Σ. το διάλυμα περιέχει το άλας CH_3COONa σε συγκέντρωση $c = \frac{0,1V' \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = V' M$ και έχει $pH=8,5$.



Το κατιόν Na^+ δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH.



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

$$K_b_{CH_3COO^-} = \frac{K_w}{K_a_{CH_3COOH}} = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} \text{ άρα } 10^{-9} = \frac{10^{-11}}{V'} \text{ και τελικά } V' = 0,01.$$

Από την (1) προκύπτει τότε $V=0,09$.

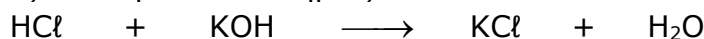
Αντικαθιστώντας στη (2) τις τιμές $V=0,09$ και $V'=0,01$, προκύπτει $c = \frac{1}{90}$.

Δηλαδή, η ζητούμενη συγκέντρωση του Y2 είναι $\frac{1}{90} M$.

Δ4. Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, πρέπει να εξουδετερωθεί όλη η ποσότητα του ισχυρού οξέος HCl και ένα μέρος του ασθενούς οξέος HCOOH.

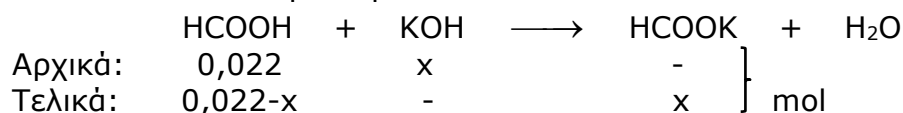
Είναι $n_{HCl}=0,044 \text{ mol}$ και $n_{HCOOH}=0,022 \text{ mol}$

Αρχικά εξουδετερώνεται πλήρως το HCl:



Για την πλήρη εξουδετέρωση των 0,044 mol HCl απαιτούνται 0,044 mol KOH.

Έστω x mol KOH αντιδρούν με HCOOH:



Το ρυθμιστικό διάλυμα HCOOH-HCOOK περιέχει το ασθενές οξύ HCOOH με $c_{\text{οξ}} = \frac{0,022-x}{V_{\text{τελ}}}$ M και τη συζυγή του βάση HCOO⁻ με $c_{\beta} = \frac{x}{V_{\text{τελ}}}$ M.

Το διάλυμα αυτό έχει pH=5, δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5}$ M.

Είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{αHCOOH}} \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\beta}}$, άρα $10^{-5} = 10^{-4} \cdot \frac{0,022-x}{x} \Rightarrow x = 0,22 - 10x \Rightarrow 11x = 0,22$

και τελικά $x = 0,02$.

Απαιτούνται, λοιπόν, συνολικά $0,044 + 0,02 = 0,064$ mol KOH.

Είναι $c_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{V_{\text{KOH}}}$, οπότε $V_{\text{KOH}} = \frac{n_{\text{KOH}}}{c_{\text{KOH}}} = \frac{0,064}{0,1} = 0,64$ L ή 640 mL. Δηλαδή $V = 640$.

Δ5. Επειδή το HCl είναι ισχυρό οξύ και το KOH ισχυρή βάση, στα αρχικά διαλύματα ιοντίζονται/διίστανται πλήρως, οπότε κατά την ανάμιξη των διαλυμάτων τους η μόνη αντίδραση που συμβαίνει είναι η:



Επομένως $x = 57$.

Αντίθετα, κατά την εξουδετέρωση του ασθενούς οξέος HCOOH από την ισχυρή βάση KOH η ΔH είναι κατ' απόλυτη τιμή μικρότερη των 57 kJ, καθώς μέρος της εκλυόμενης από την εξουδετέρωση ενέργειας δαπανάται για τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.