

**ΘΕΜΑ Α**

**A1. γ      A2. δ      A3. γ      A4. β      A5. γ**

**ΘΕΜΑ Β**

**B1.α)** Σε υδατικό διάλυμα μονοπρωτικού οξέος, ο βαθμός ιοντισμού του οξέος υπολογίζεται από το πηλίκο  $\alpha = \frac{[H_3O^+]}{c}$

Επίσης, με την αραιώση σε δεκαπλάσιο όγκο, η συγκέντρωση κάθε διαλύματος υποδεκαπλασιάζεται.

Στο διάλυμα Y1: Αρχικά η συγκέντρωση είναι  $c_1$ , ενώ το  $pH=2$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M, οπότε ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha = \frac{10^{-2}}{c_1}$ .

Μετά την αραιώση, η συγκέντρωση είναι  $c_1/10$ , ενώ το  $pH=2,5$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-2,5}$  M, οπότε ο νέος βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha' = \frac{10^{-2,5}}{c_1/10} = \frac{10^{-1,5}}{c_1}$ .

Δηλαδή  $\alpha' > \alpha$ .

Συμπέρασμα: Το διάλυμα Y1 περιέχει το ασθενές οξύ HF, του οποίου ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται με την αραιώση σύμφωνα με τον απλοποιημένο τύπο του *Ostwald*  $K_a = \alpha^2 \cdot c$ . (Η  $K_a = \text{σταθ.}$  αφού  $\theta = \text{σταθ.}$ , επομένως με τη μείωση της  $c$  ο  $\alpha$  αυξάνεται)

Αν το οξύ ήταν ισχυρό, θα είχε  $\alpha=1$  ανεξαρτήτως  $c$ .

Συνεπώς, το διάλυμα Y2 περιέχει το ισχυρό οξύ  $HNO_3$ .

Στο διάλυμα Y2: Αρχικά η συγκέντρωση είναι  $c_2$ , ενώ το  $pH=2$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M, οπότε ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha = \frac{10^{-2}}{c_2}$ .

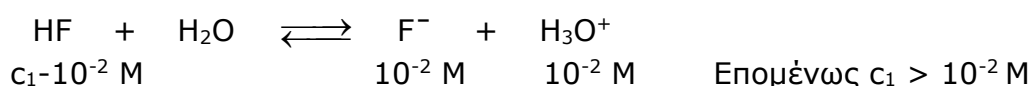
Μετά την αραιώση, η συγκέντρωση είναι  $c_2/10$ , ενώ το  $pH=3$ , δηλαδή  $[H_3O^+]=10^{-3}$  M, οπότε ο νέος βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι  $\alpha' = \frac{10^{-3}}{c_2/10} = \frac{10^{-2}}{c_2}$ .

Δηλαδή  $\alpha' = \alpha$ .

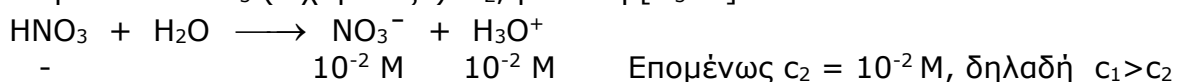
Συμπέρασμα: Το διάλυμα Y2 περιέχει το ισχυρό οξύ  $HNO_3$ , του οποίου ο βαθμός ιοντισμού δεν μεταβάλλεται με την αραιώση, καθώς είναι  $\alpha=1$  ανεξαρτήτως  $c$ . Αν το οξύ ήταν ασθενές, ο  $\alpha$  θα αυξανόταν με τη μείωση της  $c$ , καθώς θα ίσχυε  $K_a = \alpha^2 \cdot c$ .

**β)** Σωστό το i)  $V_1 > V_2$

Διάλυμα Y1: HF (ασθενές οξύ)  $c_1$ ,  $pH=2$  ή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M



Διάλυμα Y2:  $HNO_3$  (ισχυρό οξύ)  $c_2$ ,  $pH=2$  ή  $[H_3O^+]=10^{-2}$  M



Σε όγκο V L του Y1 περιέχονται  $n_{\text{HF}} = c_1 \cdot V$  mol  
Σε όγκο V L του Y2 περιέχονται  $n_{\text{HNO}_3} = c_2 \cdot V$  mol

Τα δύο διαλύματα εξουδετερώνονται πλήρως με το ίδιο πρότυπο διάλυμα KOH:

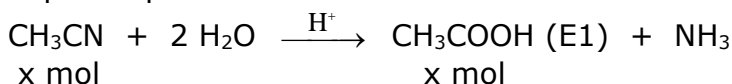


Σύμφωνα με την πρώτη εξίσωση, τα  $c_1 \cdot V$  mol HF απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση  $n_1 = c_1 \cdot V$  mol KOH, ενώ σύμφωνα με τη δεύτερη τα  $c_2 \cdot V$  mol HNO<sub>3</sub> απαιτούν για πλήρη εξουδετέρωση  $n_2 = c_2 \cdot V$  mol KOH, Είναι  $c_1 > c_2$ , δηλαδή  $n_1 > n_2$ . Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα KOH, άρα και όγκος πρότυπου διαλύματος KOH, για την πλήρη εξουδετέρωση του Y1:  $V_1 > V_2$

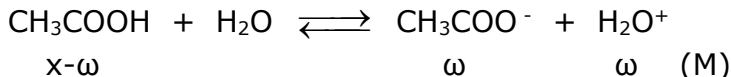
**γ)** Το HNO<sub>3</sub> είναι ισχυρό οξύ ενώ το HF ασθενές, επομένως για την ισχύ των δύο οξέων που συμμετέχουν στην ισορροπία ισχύει:  $\text{HNO}_3 > \text{HF}$   
Οπότε, για την ισχύ των συζυγών τους βάσεων θα ισχύει:  $\text{F}^- > \text{NO}_3^-$

Συμπέρασμα: Η ισορροπία  $\text{NO}_3^-(\text{aq}) + \text{HF}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{F}^-(\text{aq})$  είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, όπου σχηματίζονται το ασθενέστερο οξύ (HF) και η ασθενέστερη βάση (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

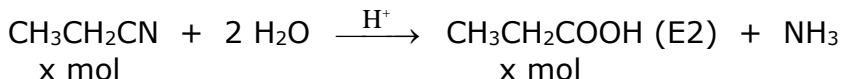
**B2.α)** Υδρόλυση του CH<sub>3</sub>CN:



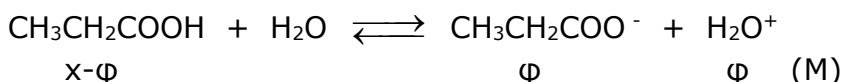
Το διάλυμα Δ1 (V=1 L) περιέχει CH<sub>3</sub>COOH με συγκέντρωση x M:



Υδρόλυση του CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CN:



Το διάλυμα Δ2 (V=1 L) περιέχει CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH με συγκέντρωση x M:

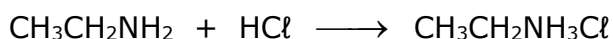


Στα δύο οξέα E1 και E2, το καρβοξύλιο είναι ενωμένο με τους υποκαταστάτες CH<sub>3</sub>- και CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>- αντίστοιχα. Οι υποκαταστάτες αυτοί προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, οπότε μειώνουν την πολικότητα του δεσμού O-H στο καρβοξύλιο, με συνέπεια να αποσπάται δυσκολότερα το H<sup>+</sup>, δηλαδή μειώνουν την ισχύ του οξέος. Εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο προκαλεί το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-, επομένως το οξύ CH<sub>3</sub>COOH είναι ισχυρότερο από το CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH.

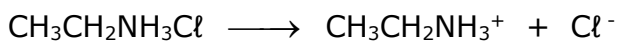
Εφόσον δε, τα διαλύματα Δ1, Δ2 έχουν ίσες συγκεντρώσεις, περισσότερο όξινο θα είναι το διάλυμα Δ1, που περιέχει ισχυρότερο οξύ, δηλαδή  $\text{pH}_1 < \text{pH}_2$ .

**β)**  $\text{CH}_3\text{CN} + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \text{ (E3)}$

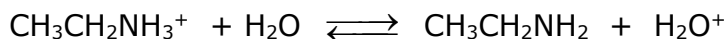
Η ένωση E3 (βάση) αντιδρά με HCl σε υδατικό διάλυμα:



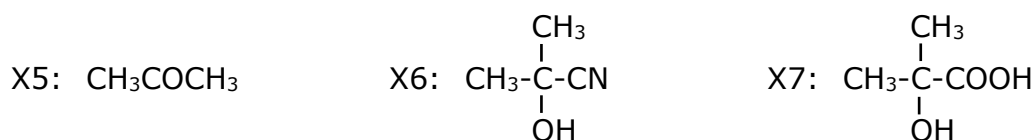
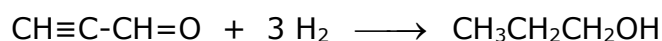
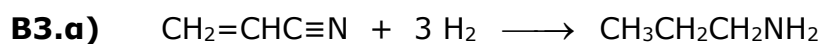
Το διάλυμα Δ4 περιέχει μόνο το άλας CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>Cl, το οποίο διίσταται:



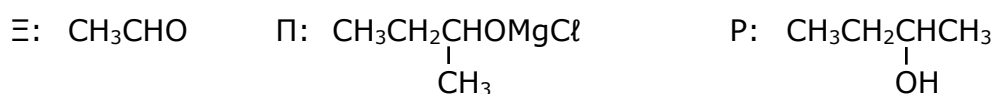
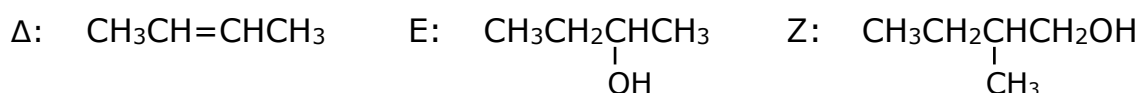
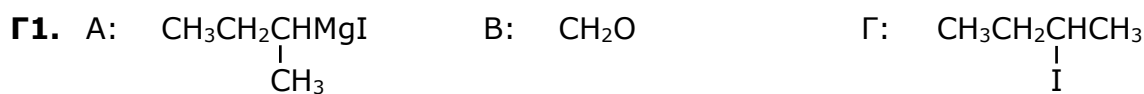
Το ανιόν  $\text{Cl}^-$  δεν αντιδρά με το νερό, ως συζυγής βάση του ισχυρού οξέος  $\text{HCl}$ . Το κατιόν αντιδρά, ως συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ :



Παράγονται οξώνια, επομένως το διάλυμα Δ4 είναι όξινο.



### ΘΕΜΑ Γ



**Γ3.** Διάλυμα Δ:  $\text{pH}=13$ , άρα  $\text{pOH}=1$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-]=0,1 \text{ M}$

Το  $\text{KOH}$  είναι ισχυρή βάση ( $\text{KOH} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ ), επομένως  $c=0,1 \text{ M}$ .

**α)** Σε  $1 \text{ L}$  ή  $1000 \text{ mL}$  του Δ περιέχονται  $0,1 \text{ mol}$  ή  $0,1 \cdot 56 = 5,6 \text{ g KOH}$  ( $M_r=56$ )

Τα  $1000 \text{ mL}$  του Δ έχουν μάζα  $m=\rho \cdot V=1,12 \cdot 1000=1120 \text{ g}$

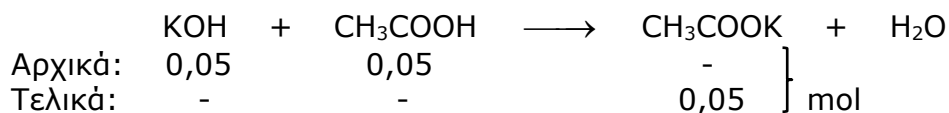
Δηλαδή: σε  $1120 \text{ g}$  του Δ περιέχονται  $5,6 \text{ g KOH}$

σε  $100 \text{ g}$  του Δ περιέχονται  $=0,5 \text{ g KOH}$

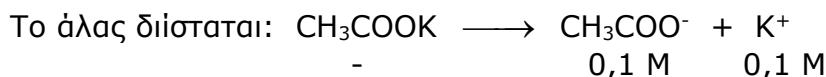
Επομένως, το διάλυμα Δ έχει περιεκτικότητα  $0,5\% \text{ w/w}$  σε  $\text{KOH}$ .

**β)** Σε  $0,5 \text{ L}$  του Δ περιέχονται  $n=0,1 \cdot 0,5=0,05 \text{ mol KOH}$ .

Έστω ότι προσθέτουμε  $0,05 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ :



Το διάλυμα που προκύπτει, περιέχει  $\text{CH}_3\text{COOK}$  με  $c = \frac{0,05 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$ .



Μόνο το ανιόν αντιδρά με το νερό:  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$   
 $0,1-\omega \qquad \qquad \qquad \omega \qquad \qquad \omega \quad (\text{M})$

$$K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-} = \frac{K_w}{K_{a \text{ CH}_3\text{COOH}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad \text{άρα} \quad 10^{-9} = \frac{\omega^2}{0,1} \quad \text{και} \quad \text{τελικά} \quad \rho = 10^{-5}.$$

Δηλαδή η  $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$ , οπότε η  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ M}$  και το  $\text{pH} = 9$ .

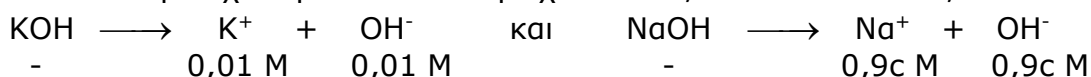
Επομένως, η ζητούμενη ποσότητα  $\text{CH}_3\text{COOH}$  είναι  $0,05 \text{ mol}$ .

Προφανώς, αν προσθέσουμε μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , θα περισσέψει οξύ και το διάλυμα θα έχει  $\text{pH} < 9$ , ενώ αν προσθέσουμε μικρότερη, θα περισσέψει  $\text{KOH}$  και το διάλυμα θα έχει  $\text{pH} > 9$ .

**γ)** Στα  $100 \text{ mL}$  ή  $0,1 \text{ L}$  του Δ περιέχονται  $n = 0,1 \cdot 0,1 = 0,01 \text{ mol KOH}$ .

Στα  $900 \text{ mL}$  ή  $0,9 \text{ L}$  διαλύματος  $\text{NaOH}$   $c \text{ M}$  περιέχονται  $n = c \cdot 0,9 = 0,9c \text{ mol NaOH}$ .

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο  $1 \text{ L}$  και περιέχει  $\text{KOH}$   $0,01 \text{ M}$  και  $\text{NaOH}$   $0,9c \text{ M}$ .



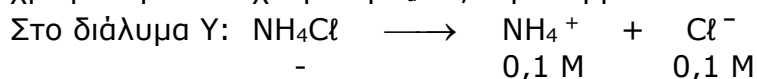
Η συνολική συγκέντρωση των ιόντων  $\text{OH}^-$  είναι:  $[\text{OH}^-] = (0,01 + 0,9c) \text{ M}$

Όμως, το τελικό διάλυμα έχει  $\text{pH} = 14$ , άρα  $\text{pOH} = 0$ , δηλαδή  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ .

Επομένως, θα ισχύει:  $0,01 + 0,9c = 1$  ή  $c = 1,1 \text{ M}$

## ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.α)** Με την προσθήκη σταγόνων του δείκτη ΗΔ, ένα άχρωμο υδατικό διάλυμα παραμένει άχρωμο εφόσον έχει  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ , δηλαδή  $\text{pH} < 8$ , ενώ αποκτά κόκκινο χρώμα εφόσον έχει  $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$ , δηλαδή  $\text{pH} > 10$ .

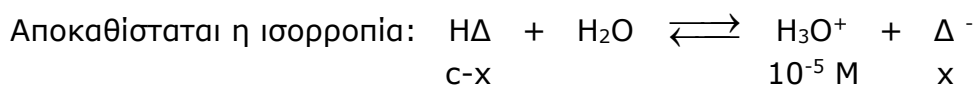


Μόνο το κατιόν αντιδρά με το νερό:  $\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$   
 $0,1-\rho \qquad \qquad \qquad \rho \qquad \qquad \rho \quad (\text{M})$

$$\text{Στην ισορροπία} \quad K_{a \text{ NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{b \text{ NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} \quad \text{άρα} \quad 10^{-9} = \frac{\rho^2}{0,1} \quad \text{και} \quad \text{τελικά} \quad \rho = 10^{-5}.$$

Δηλαδή η  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$ , οπότε  $\text{pH} = 5$ .

Με την προσθήκη του δείκτη, το διάλυμα Y παραμένει άχρωμο, αφού έχει  $\text{pH} < 8$ .



$$K_{a \text{ H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{10^{-5} \cdot x}{c-x} \Rightarrow c-x = 10^4 \cdot x \quad \text{και} \quad \text{τελικά:} \quad a = \frac{x}{c} \approx 10^{-4}$$

**β)** Για να αποκτήσει το διάλυμα καθαρό κόκκινο χρώμα, πρέπει το pH του οριακά να ξεπεράσει την τιμή pH=10.

Έστω x mol η ποσότητα NH<sub>3</sub> που πρέπει να προστεθεί, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH=10, δηλαδή pOH=4 ή [OH<sup>-</sup>]=10<sup>-4</sup> M.

Το τελικό διάλυμα περιέχει NH<sub>4</sub>Cl 0,1 M και NH<sub>3</sub> με  $c = \frac{x \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10x \text{ M}$ .

Είναι, δηλαδή, ρυθμιστικό διάλυμα NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> με c<sub>β</sub>=10x M και c<sub>οξ</sub>=0,1 M.

Θα ισχύει [OH<sup>-</sup>]=K<sub>b</sub>· $\frac{c_{\beta}}{c_{\text{οξ}}}$ , δηλαδή 10<sup>-4</sup>=10<sup>-5</sup>· $\frac{10x}{0,1}$  και τελικά x=0,1.

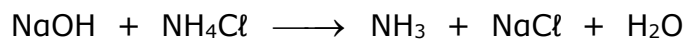
Επομένως, πρέπει να προστεθούν τουλάχιστον 0,1 mol NH<sub>3</sub>.

**γ)** Από το διάλυμα Y (NH<sub>4</sub>Cl 0,1 M) λαμβάνεται όγκος V L, που περιέχει n=0,1·V mol NH<sub>4</sub>Cl.

Έστω c M η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος και V' L ο όγκος που απαιτήθηκε μέχρι το Ι.Σ. Η ποσότητα NaOH που αντέδρασε, είναι τότε n' =c·V' mol.

Στο ισοδύναμο σημείο είναι V<sub>ολ</sub>=0,1 L, επομένως θα ισχύει: V + V' = 0,1 (1)

Επίσης, στο Ι.Σ. η αντίδραση μεταξύ NH<sub>4</sub>Cl και NaOH είναι πλήρης:



Δηλαδή, θα ισχύει n' = n ή c·V' =0,1·V (2)

Αντιδρούν 0,1·V mol NH<sub>4</sub>Cl με 0,1·V mol NaOH και παράγονται 0,1·V mol NH<sub>3</sub> και 0,1·V mol NaCl.

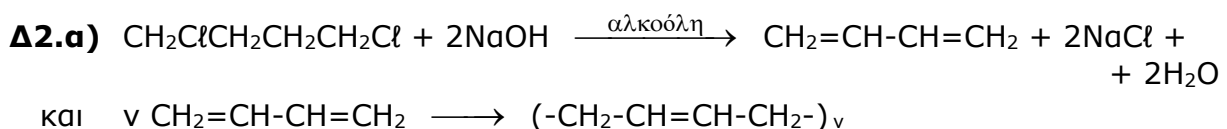
Στο Ι.Σ., το διάλυμα στην κωνική φιάλη έχει όγκο 0,1 L και περιέχει 0,1·V mol NH<sub>3</sub> και 0,1·V mol NaCl, δηλαδή NH<sub>3</sub> V M και NaCl V M.

Από τον ιοντισμό της NH<sub>3</sub> προκύπτει: NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  NH<sub>4</sub><sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>  
(το NaCl δεν επηρεάζει το pH) V-x x x (M)

Όμως, στο Ι.Σ. το διάλυμα έχει pH=10,5, άρα pOH=3,5, δηλαδή [OH<sup>-</sup>]=10<sup>-3,5</sup>=x.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{10^{-7}}{V} \Rightarrow V = 0,01 \text{ L}$$

Από την (1) προκύπτει τότε V' =0,09 L και στη συνέχεια από τη (2):  $c = \frac{1}{90} \text{ M}$



Η αρχική ποσότητα της ένωσης CH<sub>2</sub>ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl (M<sub>r</sub>=127) ήταν 12,7 kg ή 12700 g, δηλαδή  $n = \frac{12700}{127} = 100 \text{ mol}$ .

Από την πρώτη αντίδραση παράγονται 100 mol CH<sub>2</sub>=CH-CH=CH<sub>2</sub> (M<sub>r</sub>=54), τα οποία ζυγίζουν m=100·54=5400 g ή 5,4 kg.

Στη δεύτερη αντίδραση, η μάζα του παραγόμενου πολυμερούς είναι ίση με τη μάζα του μονομερούς που αντέδρασε, επομένως παράχθηκαν 5,4 kg πολυμερούς.

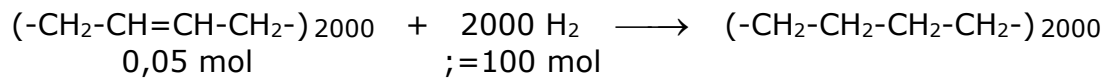
**β) β<sub>1</sub>.** Το πολυμερές  $(-C_4H_6-)_v$  έχει  $M_r=54v$ .

Δίνεται, όμως,  $M_r=108000$ , άρα  $54v=108000$  ή  $v=2000$ .

Δηλαδή, 2000 μόρια μονομερούς σχηματίζουν ένα μόριο του πολυμερούς.

**β<sub>2</sub>.** Τα 5,4 kg ή 5400 g του πολυμερούς ( $M_r=2000$ ) είναι  $n = \frac{5400}{108000} = 0,05$  mol.

Η εξίσωση της αντίδρασης υδρογόνωσης του Ψ είναι:



Δηλαδή, απαιτούνται 100 mol  $H_2$ , τα οποία σε συνθήκες STP καταλαμβάνουν όγκο  $V=100 \cdot 22,4=2240$  L.