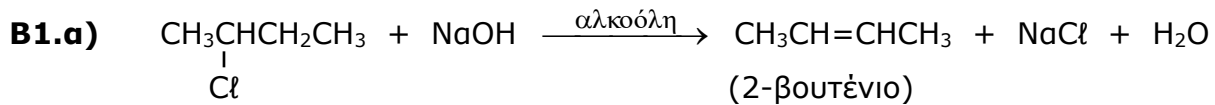


**ΘΕΜΑ Α****A1. δ****A2. α****A3. γ****A4. α****A5. Λ - Σ - Λ - Λ - Σ****ΘΕΜΑ Β**

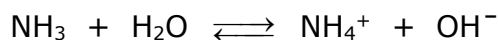
Σύμφωνα με τον κανόνα του Saytseff:

Κατά την απόσπαση μορίου H-A (εδώ: H-Cl) από οργανικό μόριο, το άτομο H αποσπάται ευκολότερα από τριτοταγές άτομο C, λιγότερο εύκολα από δευτεροταγές και πιο δύσκολα από πρωτοταγές άτομο C.

**β)** Ο διπλός δεσμός στο καρβονύλιο είναι ισχυρά πολωμένος  $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ , καθώς το ηλεκτρονιακό νέφος είναι ισχυρά μετατοπισμένο προς την πλευρά του ηλεκτραρνητικότερου ατόμου, δηλαδή του οξυγόνου. Για τον λόγο αυτό, η προσθήκη πολικών μορίων της μορφής  $\overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{A}}$ , όπως το H-CN, γίνεται εύκολα σύμφωνα με το σχήμα: 
$$\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}} + \overset{\delta+}{\text{H}}-\overset{\delta-}{\text{CN}} \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}-\text{CN}$$

**γ)** Σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry, βάση είναι η χημική ουσία που μπορεί να δεχτεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Κατά τη διάλυση της αμμωνίας στο νερό, πραγματοποιείται η αντίδραση:



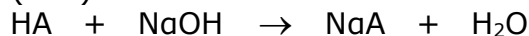
Δηλαδή, η NH<sub>3</sub> δέχεται πρωτόνιο (H<sup>+</sup>) από το H<sub>2</sub>O, επομένως δρα ως βάση σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry.

**B2.α)** Πρόκειται για αλκαλιμετρία, καθώς ογκομετρούμε διάλυμα οξέος με πρότυπο διάλυμα βάσης (αύξουσα καμπύλη ογκομέτρησης).

**β)** Στην περιοχή της καμπύλης μεταξύ της προσθήκης x mL έως ψ mL πρότυπου διαλύματος, έχει εξουδετερωθεί περίπου η μισή ποσότητα του ασθενούς οξέος, οπότε το διάλυμα στην κωνική φιάλη είναι P.Δ. HA-NaA.

Έτσι, η προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH προκαλεί πολύ μικρή μεταβολή στο pH.

**γ) γ<sub>1</sub>.** Για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος Δ, απαιτούνται 40 mL του πρότυπου διαλύματος NaOH. Επομένως, όταν έχουν προστεθεί 20 mL του πρότυπου διαλύματος, έχει εξουδετερωθεί η μισή ποσότητα του HA και έχει παραχθεί ίση ποσότητα (mol) NaA:



Έτσι, εκείνη τη στιγμή στην κωνική φιάλη περιέχεται P.Δ. HA-NaA με  $c_{\text{οξ}}=c_{\text{β}}$ ,

οπότε:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{β}}} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$

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

**γ<sub>2</sub>.** Με συνεχή προσθήκη πρότυπου διαλύματος μετά το I.Σ., θα καταλήξουμε πρακτικά σε διάλυμα με pH ίσο με το pH του πρότυπου διαλύματος.

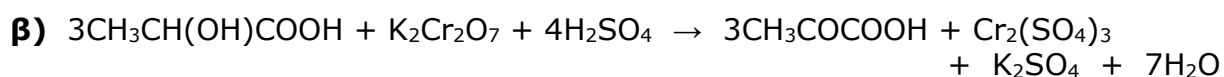
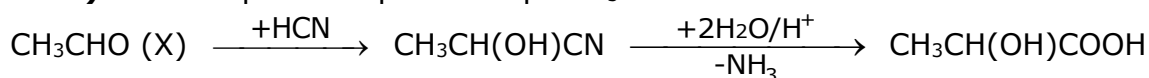
Από την καμπύλη ογκομέτρησης προκύπτει ότι με συνεχή προσθήκη πρότυπου διαλύματος η καμπύλη τείνει στην τιμή 13. Επομένως, το πρότυπο διάλυμα NaOH που χρησιμοποιήθηκε έχει pH=13, δηλαδή συγκέντρωση c=0,1 M.

**δ)** Στο Ι.Σ. το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NaA:  $\text{NaA} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{A}^-$   
 Το κατιόν  $\text{Na}^+$  δεν αντιδρά με το νερό, καθώς προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH. Αντίθετα το ανιόν  $\text{A}^-$  αντιδρά με το νερό, ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HA:  $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$

Παράγονται  $\text{OH}^-$ , οπότε το διάλυμα στο Ι.Σ. είναι αλκαλικό (pH>7)

Επομένως, θα επιλέξουμε τον δείκτη (ii) μπλε της θυμόλης (pH:8,0-9,6) - κατάλληλος είναι ο δείκτης, του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος περιλαμβάνει το pH στο Ι.Σ. ή, τουλάχιστον, βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

**B3.α)** Η ένωση X είναι η αιθανάλη:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$



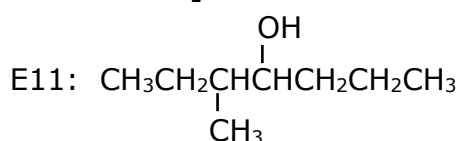
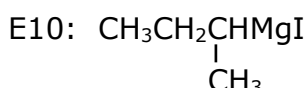
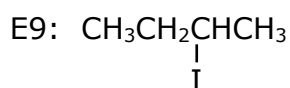
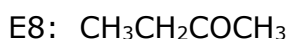
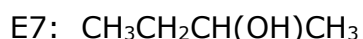
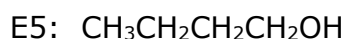
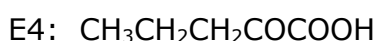
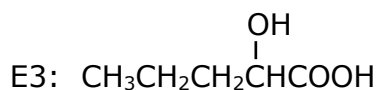
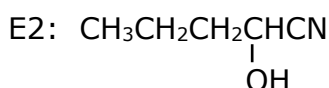
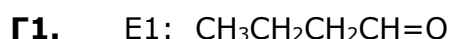
**γ)** Προπανικό οξύ:  $\text{pK}_a=4,88$  // Γαλακτικό οξύ:  $\text{pK}_a=3,86$   
 $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}]$   $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}]$

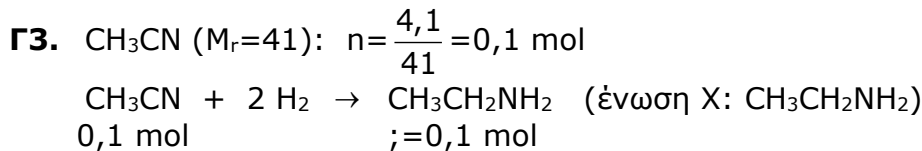
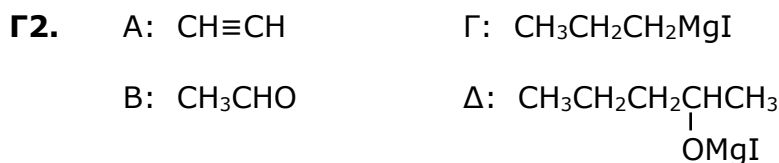
Τα δύο οξέα έχουν ίδια ανθρακική αλυσίδα. Στο γαλακτικό οξύ, όμως, υπάρχει η ομάδα υδροξύλιο (-OH) στη θέση 2, η οποία προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο. Δηλαδή πολώνει εντονότερα τον δεσμό O-H στο καρβοξύλιο του οξέος, με συνέπεια να αποσπάται ευκολότερα το  $\text{H}^+$  και να αυξάνεται η ισχύς του οξέος.

Έτσι, το γαλακτικό οξύ είναι ισχυρότερο του προπανικού.

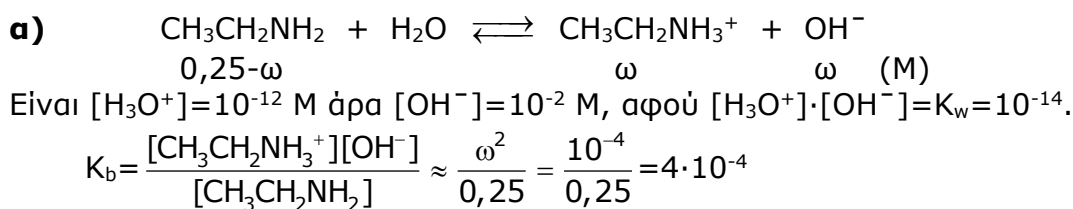
Άρα, το γαλακτικό οξύ θα έχει τη μεγαλύτερη τιμή της σταθεράς  $K_a$  και επομένως τη μικρότερη τιμή  $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a = -\log K_a$ ).

## ΘΕΜΑ Γ





Το διάλυμα Δ έχει όγκο  $V=0,4 \text{ L}$  και περιέχει  $0,1 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ , δηλαδή έχει συγκέντρωση  $c = \frac{n}{V} = \frac{0,1 \text{ mol}}{0,4 \text{ L}} = 0,25 \text{ M}$



**β)** Η εφαρμογή της απλοποιημένης μορφής του νόμου αραιώσεως του *Ostwald* για το αρχικό και το τελικό (μετά την αραιώση) διάλυμα δίνει τις σχέσεις:

$$K_b = a^2 \cdot c = a^2 \cdot \frac{n}{V} \quad \text{και} \quad K_b = a'^2 \cdot c' = 4a^2 \cdot \frac{n}{V'} \quad (\text{αφού } a' = 2a)$$

Η τιμή της σταθεράς  $K_b$  δεν μεταβλήθηκε, αφού θ:σταθερή, ενώ ούτε η ποσότητα ( $n \text{ mol}$ ) του οξέος μεταβάλλεται κατά την αραιώση, επομένως από τις σχέσεις αυτές προκύπτει:  $\frac{1}{V} = \frac{4}{V'}$ , ή  $V' = 4V = 400 \text{ mL}$ .

Δηλαδή, για να διπλασιαστεί ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  πρέπει να προστεθούν  $300 \text{ mL}$  νερού στα  $100 \text{ mL}$  του διαλύματος Δ.

**γ)** Ανάλογα κι εδώ θα ισχύει:

$$K_b = a^2 \cdot c = a^2 \cdot \frac{n}{V} \quad \text{και} \quad K_b = a'^2 \cdot c' = \frac{a^2}{4} \cdot \frac{n'}{V} \quad (\text{αφού } a' = \frac{a}{2})$$

Από τις σχέσεις αυτές (αφού  $K_b, V$ : σταθερά) προκύπτει:  $n = \frac{n'}{4}$  ή  $n' = 4n$

Σε όγκο  $V=0,2 \text{ L}$  του Δ περιέχονταν  $n = c \cdot V = 0,25 \cdot 0,2 = 0,05 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

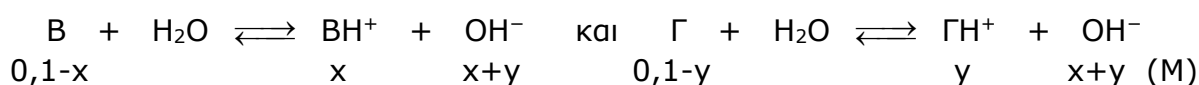
Στο τελικό διάλυμα περιέχονται  $n' = 4n = 0,2 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ .

Δηλαδή, για να υποδιπλασιαστεί ο βαθμός ιοντισμού της  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  πρέπει να προστεθούν  $0,2 - 0,05 = 0,15 \text{ mol CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  στα  $200 \text{ mL}$  του διαλύματος Δ.

### ΘΕΜΑ Δ

**Δ1.** Η συγκέντρωση της κάθε βάσης στο διάλυμα Y είναι  $c = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$

**α)** Αν υποθέσουμε ότι ιοντίζονται  $x \text{ M}$  από τη B και  $y \text{ M}$  από τη Γ, τότε:



Το διάλυμα Y έχει  $\text{pH}=13$ , άρα  $\text{pOH}=1$ , δηλαδή η συγκέντρωση  $[\text{OH}^-] = 0,1 \text{ M}$ .

$$K_{bB} = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \Rightarrow 0,2 = \frac{x \cdot 0,1}{0,1-x} \text{ και τελικά } x = \frac{0,2}{3}$$

$$\text{Είναι } [OH^-] = 0,1 \text{ M, δηλαδή } x+y=0,1 \Rightarrow \frac{0,2}{3} + y = 0,1 \Rightarrow y = \frac{0,1}{3}$$

$$\text{Οπότε: } K_{b\Gamma} = \frac{[\Gamma H^+][OH^-]}{[\Gamma]} = \frac{\frac{0,1}{3} \cdot 0,1}{0,1 - \frac{0,1}{3}} \Rightarrow K_{b\Gamma} = 0,05$$

**β)** Ο βαθμός ιοντισμού της Β είναι  $\alpha_B = \frac{x}{c} = \frac{2}{3}$ .

Ο βαθμός ιοντισμού της Γ είναι  $\alpha_\Gamma = \frac{y}{c} = \frac{1}{3}$ .

**γ)** Με την προσθήκη σταγόνων του δείκτη στο διάλυμα, αποκαθίσταται η ισορροπία:  $H\Delta(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons \Delta^-(aq) + H_3O^+(aq)$  (1)

για την οποία ισχύει:  $K_{aH\Delta} = \frac{[\Delta^-][H_3O^+]}{[H\Delta]}$  οπότε  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{K_{aH\Delta}}{[H_3O^+]}$ .

Για τον δείκτη δίνεται η  $K_{aH\Delta} = 10^{-4}$ , ενώ η συγκέντρωση  $[H_3O^+] = 10^{-13} \text{ M}$ , αφού το διάλυμα Υ έχει  $pH = 13$ . Αντικαθιστώντας προκύπτει:  $\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{10^{-4}}{10^{-13}} = 10^9$

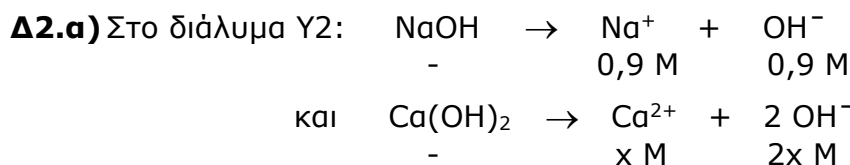
Αν είναι  $c_{H\Delta}$  η αρχική συγκέντρωση του δείκτη στο διάλυμα και  $x$  η συγκέντρωση που ιοντίζεται, τότε στη ισορροπία (1) θα είναι  $[H\Delta] = c_{H\Delta} - x$  και  $[\Delta^-] = x$ .

Για να υπολογίσουμε τον βαθμό ιοντισμού του δείκτη, πρέπει να υπολογίσουμε την τιμή του πηλίκου  $\alpha = \frac{x}{c_{H\Delta}}$ .

$$\text{Είναι } \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = 10^9, \text{ άρα } \frac{x}{c_{H\Delta} - x} = 10^9 \Rightarrow x = 10^9 c_{H\Delta} - 10^9 x \Rightarrow (10^9 + 1)x = 10^9 c_{H\Delta} \text{ και}$$

$$\text{τελικά } \alpha = \frac{x}{c_{H\Delta}} = \frac{10^9}{10^9 + 1} \approx 1.$$

Δηλαδή, στο διάλυμα αυτό ο ιοντισμός του δείκτη είναι πρακτικά πλήρης.

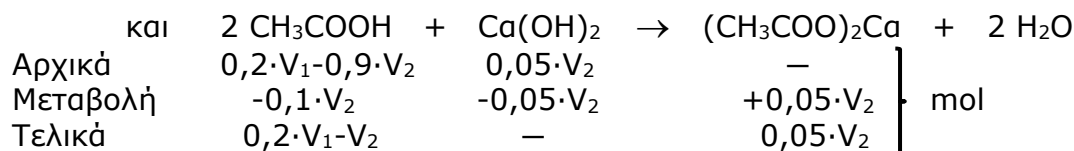
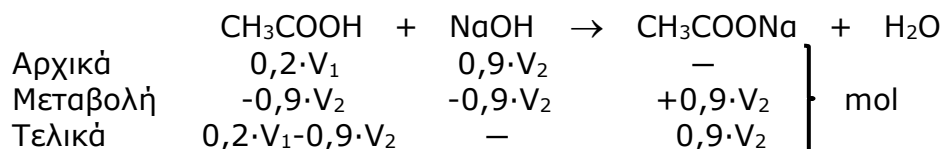


$$\text{Το διάλυμα έχει } pH = 14 \Rightarrow pOH = 0 \Rightarrow [OH^-] = 1 \text{ M} \Rightarrow 0,9 + 2x = 1 \Rightarrow x = 0,05$$

**β)** Έστω ότι πρέπει να αναμιξούμε  $V_1$  L του διαλύματος Υ1 ( $CH_3COOH$  0,2 M) και  $V_2$  L του διαλύματος Υ2 ( $NaOH$  0,9 M -  $Ca(OH)_2$  0,05 M).

$$\text{Είναι: } n_{CH_3COOH} = 0,2 \cdot V_1 \text{ mol, } n_{NaOH} = 0,9 \cdot V_2 \text{ mol και } n_{Ca(OH)_2} = 0,05 \cdot V_2 \text{ mol}$$

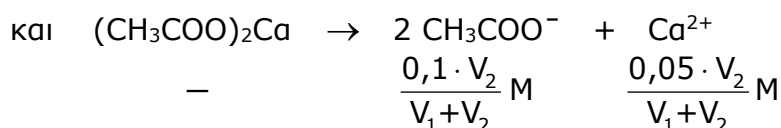
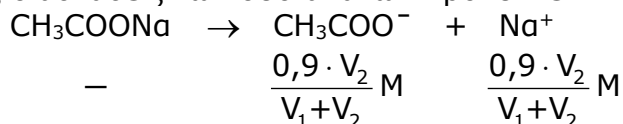
Για να προκύψει Ρ.Δ. πρέπει να αντιδράσουν πλήρως οι δύο ισχυρές βάσεις και να περισσέψει  $CH_3COOH$



Το τελικό διάλυμα περιέχει:  $\text{CH}_3\text{COOH} \frac{0,2 \cdot V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

$\text{CH}_3\text{COONa} \frac{0,9 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$  και  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \frac{0,05 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

Από τις διαστάσεις των δύο αλάτων προκύπτει:



P.Δ:  $\text{CH}_3\text{COOH} \ c_{\alpha\xi} = \frac{0,2 \cdot V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \text{ M} \ // \ \text{CH}_3\text{COO}^- \ c_{\beta} = \frac{(0,9 + 0,1) \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

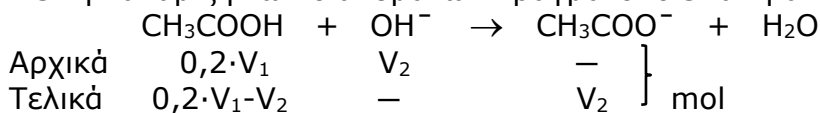
$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\alpha\xi}}{c_{\beta}} \Rightarrow 10^{-5} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{c_{\alpha\xi}}{c_{\beta}} \Rightarrow c_{\beta} = 2 \cdot c_{\alpha\xi}$

Αντικαθιστώντας, προκύπτει:  $V_2 = 2 \cdot (0,2 \cdot V_1 - V_2) \Rightarrow V_2 = 0,4 \cdot V_1 - 2 \cdot V_2 \Rightarrow$

$3 \cdot V_2 = 0,4 \cdot V_1 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{3}{0,4} = \frac{30}{4} \ \text{ή} \ \frac{V_1}{V_2} = \frac{15}{2}.$

Εναλλακτικά: Στο διάλυμα Y2 η συνολική συγκέντρωση των ιόντων  $\text{OH}^-$  είναι  $[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$ , οπότε σε όγκο  $V_2 \text{ L}$  του Y2 περιέχονται  $1 \cdot V_2 = V_2 \text{ mol OH}^-$ .

Με την ανάμιξη των διαλυμάτων πραγματοποιείται η αντίδραση:



P.Δ:  $\text{CH}_3\text{COOH} \ c_{\alpha\xi} = \frac{0,2 \cdot V_1 - V_2}{V_1 + V_2} \text{ M} \ // \ \text{CH}_3\text{COO}^- \ c_{\beta} = \frac{(0,9 + 0,1) \cdot V_2}{V_1 + V_2} = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

