

ΘΕΜΑ Α

A1. α A2. β A3. γ A4. δ A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Σ

ΘΕΜΑ Β

B1. ΣΩΣΤΟ το (δ)

Διάλυμα Δ1: Γλυκόζη $c_1=0,2$ M (μοριακό διάλυμα) $\rightarrow \Pi_1=R \cdot c_1 \cdot T=0,2 \cdot R \cdot T$

Διάλυμα Δ2: NaCl $c_2=0,1$ M

Το NaCl διίσταται: $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
- 0,1 M 0,1 M

Η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων σωματιδίων στο Δ2 είναι $c_{2\text{ολ}}=0,1+0,1=0,2$ M, οπότε $\Pi_1=R \cdot c_{2\text{ολ}} \cdot T=0,2 \cdot R \cdot T$

Δηλαδή τα διαλύματα Δ1 και Δ2 είναι ισοτονικά, οπότε δεν θα παρατηρηθεί ώσμωση ούτε, επομένως, ανύψωση στάθμης σε κάποιο από τα δύο διαλύματα. Έτσι απορρίπτονται οι επιλογές (α) και (β).

Η κατάσταση του συστήματος είναι δυναμική ισορροπία, δηλαδή έχουμε συνεχή μετακίνηση μορίων νερού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης, αλλά με την ίδια ταχύτητα και προς τις δύο κατευθύνσεις, οπότε δεν παρατηρείται μεταβολή μακροσκοπικά. Έτσι απορρίπτεται και η επιλογή (γ).

B2. ΣΩΣΤΟ το (β)



Από το ενεργειακό διάγραμμα προκύπτει ότι:

- τα προϊόντα E+Z χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο σε σχέση με τα Γ+Δ, δηλαδή είναι σταθερότερα, οπότε τα προϊόντα E+Z ευνοούνται έναντι των Γ+Δ θερμοδυναμικά.
- η αντίδραση (1) χαρακτηρίζεται από χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης, επομένως πραγματοποιείται με μεγαλύτερη ταχύτητα, οπότε τα προϊόντα της Γ+Δ ευνοούνται έναντι των E+Z κινητικά.

Επομένως, τα προϊόντα Γ+Δ ευνοούνται έναντι των προϊόντων E+Z μόνο κινητικά.

B3.α) Θα χρησιμοποιήσουμε τα αντιδραστήρια (I) και (III).

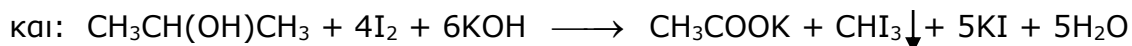
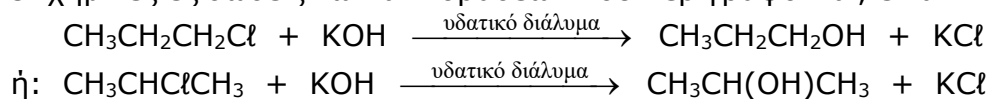
β) Αρχικά, παίρνουμε δείγμα από το υγρό του δοχείου Δ και το προσθέτουμε σε ποσότητα υδατικού διαλύματος KOH (II). Έτσι, το αλκυλοχλωρίδιο μετατρέπεται στην αντίστοιχη αλκοόλη, δηλαδή στην 1-προπανόλη αν ήταν το 1-χλωροπροπάνιο ή στην 2-προπανόλη αν ήταν το 2-χλωροπροπάνιο.

Στη συνέχεια, προσθέτουμε ποσότητα υδατικού διαλύματος $\text{I}_2 + \text{KOH}$.

Αν παρατηρηθεί καταβύθιση κίτρινου στερεού (CHI_3), τότε η αλκοόλη είναι η 2-προπανόλη, η οποία δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, οπότε στο δοχείο Δ υπήρχε αρχικά το 2-χλωροπροπάνιο.

Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή τότε η αλκοόλη είναι η 1-προπανόλη, η οποία δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, οπότε στο δοχείο Δ υπήρχε αρχικά το 1-χλωροπροπάνιο.

γ) Οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που περιγράφονται, είναι:



B4.α) $_{17}\text{Cl}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ $3^{\text{η}}$ περίοδος – ομάδα 17 (VIIA)
 $_{26}\text{Fe}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ $4^{\text{η}}$ περίοδος – ομάδα 8 (VIII B)

β) Σε μια περίοδο του Π.Π. η ατομική ακτίνα μειώνεται, κατά κανόνα, από αριστερά προς τα δεξιά. Σε μια ομάδα του Π.Π. η ατομική ακτίνα αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

Επομένως, η ατομική ακτίνα του Fe είναι μεγαλύτερη αυτής του Cl, καθώς ο Fe βρίσκεται πιο αριστερά και πιο κάτω από το Cl στον Π.Π.

γ) Οι ηλεκτρονιακές δομές των 2 ιόντων σε θεμελιώδη κατάσταση είναι:

$_{26}\text{Fe}^{2+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ ή $K^2 L^8 M^{14}$ / $_{26}\text{Fe}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ ή $K^2 L^8 M^{13}$

Τα δύο ιόντα έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2+8), ενώ και το πυρηνικό τους φορτίο, άρα και το δραστικό πυρηνικό φορτίο τους, είναι επίσης το ίδιο.

Το ιόν Fe^{2+} έχει όμως ένα e παραπάνω στην εξωτερική στιβάδα. Έτσι, οι διηλεκτρονιακές απώσεις είναι ισχυρότερες, με συνέπεια τα ηλεκτρονιακά νέφη να είναι περισσότερο διογκωμένα. Μεγαλύτερο μέγεθος, λοιπόν, έχει το ιόν Fe^{2+} .

δ) Οι ενώσεις FeCl_2 και FeCl_3 είναι ιοντικές. Το κρυσταλλικό πλέγμα της πρώτης αποτελείται από κατιόντα Fe^{2+} και ανιόντα Cl^- , ενώ της δεύτερης από κατιόντα Fe^{3+} και ανιόντα Cl^- .

Οι δομές των δύο κατιόντων είναι: $_{26}\text{Fe}^{2+}: [\text{Ar}] 3d^6$ και $_{26}\text{Fe}^{3+}: [\text{Ar}] 3d^5$
Είναι γνωστό ότι οι δομές με συμπληρωμένη ($3d^{10}$) ή ημισυμπληρωμένη ($3d^5$) την 3d υποστιβάδα εμφανίζουν τη μέγιστη σταθερότητα. Επομένως, από τα δύο ιόντα του σιδήρου το ιόν Fe^{3+} είναι πιο σταθερό, οπότε η ένωση FeCl_3 είναι σταθερότερη της ένωσης FeCl_2 .

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$ $K_c=0,5$

Αρχικά	x	x	-	ω	} mol
Μεταβολή	-y	-y	+y	+y	
Χ.Ι.	x-y	x-y	y	ω+y	

Στη Χ.Ι.: $n_{\text{CO}_2}=0,4 \text{ mol}$ άρα $y=0,4$

$n_{\text{H}_2}=0,8 \text{ mol}$ άρα $\omega+y=0,8$, οπότε $\omega=0,4$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \Rightarrow 0,5 = \frac{\frac{0,4}{V} \cdot \frac{0,8}{V}}{\frac{x-0,4}{V} \cdot \frac{x-0,4}{V}} \Rightarrow 0,5 = \frac{0,32}{(x-0,4)^2} \Rightarrow (x-0,4)^2=0,64 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow x-0,4=0,8 \text{ ή } x=1,2$$

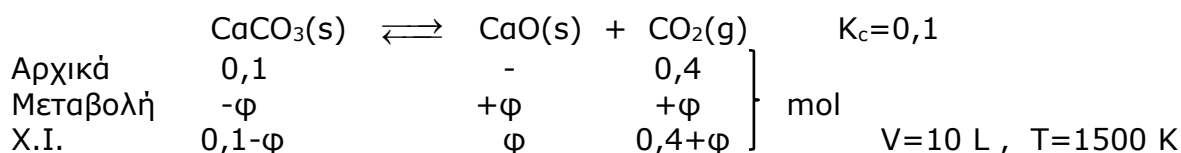
Δηλαδή, αρχικά είχαμε 1,2 mol CO, 1,2 mol H₂O και 0,4 mol H₂.

$$\text{Απόδοση: } a = \frac{\text{πρακτικό ποσό CO}_2}{\text{θεωρητικό ποσό CO}_2} = \frac{0,4}{1,2} = \frac{1}{3} \text{ ή } \approx 33,3\%$$

β) Αν είχαμε βάλει στο δοχείο αρχικά 1,2 mol CO και 1,2 mol H₂O -χωρίς δηλαδή την αρχική ποσότητα H₂-, το σύστημα θα έφτανε σε Χ.Ι. και θα παράγονταν έστω y mol CO₂. Αν στη συνέχεια προσθέταμε και τα 0,4 mol H₂, η Χ.Ι. θα μετατοπιζόταν προς τα αριστερά και η απόδοση θα μειωνόταν. Το ίδιο τελικό αποτέλεσμα θα έχουμε και στην περίπτωση που βάλουμε από την αρχή στο δοχείο τα 0,4 mol H₂.

Δηλαδή, αν δεν υπήρχε αρχικά ποσότητα H_2 στο δοχείο, η απόδοση της αντίδρασης θα ήταν μεγαλύτερη.

γ) Η ποσότητα του $CaCO_3$ ($M_r=100$) είναι $n = \frac{10}{100} = 0,1$ mol, ενώ αρχικά υπάρχουν και 0,4 mol CO_2 . Εφόσον δεν υπάρχει ποσότητα CaO στο δοχείο, θα πραγματοποιηθεί αντίδραση διάσπασης του $CaCO_3$. Έστω ότι διασπώνται φ mol $CaCO_3$:



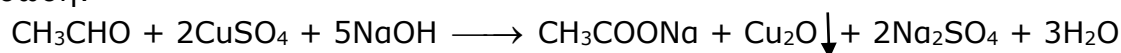
Στη Χ.Ι. πρέπει να ισχύει: $K_c=[CO_2]$, δηλαδή $0,1 = \frac{0,4+\varphi}{10} \Rightarrow \varphi=0,6$

Δηλαδή, για να αποκατασταθεί ισορροπία στο δοχείο των 10 L απαιτούνται 0,6 mol CO_2 , που βέβαια δεν μπορούν να προκύψουν, αφού αν διασπαστεί όλη η ποσότητα του $CaCO_3$, θα δώσει 0,1 mol CO_2 , οπότε με τα 0,4 mol CO_2 που υπήρχαν αρχικά, θα έχουμε το πολύ 0,5 mol CO_2 .

Τι θα συμβεί; Θα διασπαστεί όλη η ποσότητα του $CaCO_3$, δηλαδή η αντίδραση θα γίνει ποσοτική, και στο δοχείο θα έχουμε τελικά 0,5 mol CO_2 .

Η πίεση στο δοχείο θα είναι τότε: $P = \frac{n_{CO_2} \cdot R \cdot T}{V} = \frac{0,5 \cdot 0,082 \cdot 1500}{10} = 6,15\text{ atm}$

Γ2.α) Η οξειδωση της αιθανάλης με το Fehling περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



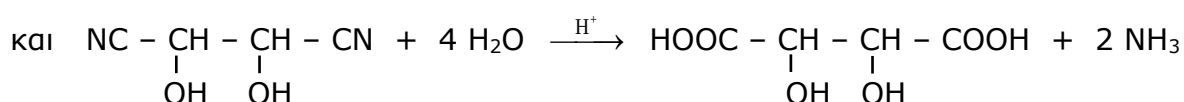
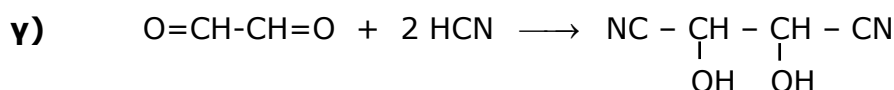
Η ποσότητα της αιθανάλης (CH_3CHO : $M_r=44$) ήταν $n_1 = \frac{0,66}{44} = 0,015$ mol.

Από την αντίδραση της αιθανάλης με το Fehling καταβυθίζεται ίζημα Cu_2O ($M_r=143$), η ποσότητα του οποίου είναι $n_2 = \frac{1,43}{143} = 0,01$ mol.

Επομένως, σύμφωνα με τη στοιχειομετρία της αντίδρασης, αντέδρασαν 0,02 mol $CuSO_4$ και 0,01 mol CH_3CHO -προφανώς η αιθανάλη ήταν σε περίσσεια.

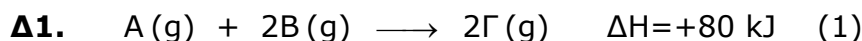
Άρα, η ζητούμενη συγκέντρωση του Fehling σε $CuSO_4$ είναι $c = \frac{0,02\text{ mol}}{0,1\text{ L}} = 0,2\text{ M}$.

β) A: CH_3CH_2MgCl B: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$ Γ: CH_3CH_2Cl
 Δ: CH_3CH_2OH E: CH_3CH_2ONa Ζ: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$



δ) Η αιθανοδιάλη οξειδώνεται αρχικά προς οξαλικό οξύ (HOOC-COOH), το οποίο στην συνέχεια οξειδώνεται προς αέριο CO₂. Επομένως, το προϊόν οξείδωσης της αιθανοδιάλης με περίσσεια υδατικού διαλύματος KMnO₄+H₂SO₄ είναι το CO₂.

ΘΕΜΑ Δ



α) Ο νόμος ταχύτητας για την (1) είναι: $u = k \cdot [A]^x \cdot [B]^y$.

Από τη γραφική παράσταση u - $[A]$ προκύπτει ότι η ταχύτητα u είναι ανάλογη της συγκέντρωσης $[A]$, δηλαδή η αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς A. Επομένως ο νόμος ταχύτητας μπορεί να δοθεί με την εξίσωση $u = k \cdot [A] \cdot [B]^y$.

$$\text{Οπότε } k = \frac{u}{[A][B]^y} \rightarrow \text{Μονάδες } k: \frac{M \cdot s^{-1}}{M^{1+y}} = M^{-y} \cdot s^{-1}$$

Όμως, δίνεται $k = 0,02 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, άρα $y = 1$.

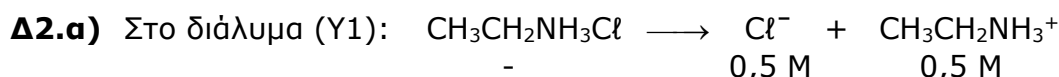
Ο νόμος ταχύτητας είναι λοιπόν $u = k \cdot [A] \cdot [B]$.

β) Σύμφωνα με την (1): Εκλύονται 80 kJ όταν αντιδρά 1 mol A
Εκλύονται 200 kJ όταν αντιδρούν ;=2,5 mol A

Δηλαδή, στο χρονικό διάστημα 0-50 s ($\Delta t = 50 \text{ s}$) η μεταβολή στη συγκέντρωση

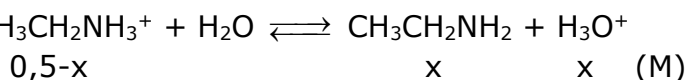
$$\text{του A ήταν } \Delta[A] = \frac{\Delta n_A}{V} = \frac{-2,5 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = -1,25 \text{ M, οπότε, για το χρονικό αυτό διάστημα,}$$

$$\text{η μέση ταχύτητα της αντίδρασης ήταν } u = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{-1,25 \text{ M}}{50 \text{ s}} = 0,025 \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}.$$



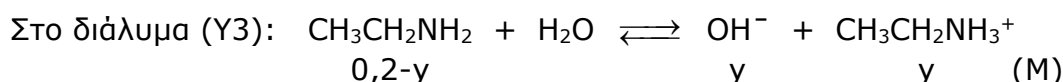
Το ανιόν Cl^- δεν αντιδρά με το νερό, αφού είναι συζυγής βάση ισχυρού οξέος (HCl).

Το κατιόν $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$, ως συζυγές οξύ ασθενούς βάσης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), αντιδρά με το νερό παρέχοντας οξόνια:



Δίνεται όμως ότι $\text{pH} = 5,5$, οπότε η $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5,5} \text{ M}$, δηλαδή $x = 10^{-5,5}$.

$$K_{a \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+]} \approx \frac{x^2}{0,5} = \frac{10^{-11}}{0,5} = 2 \cdot 10^{-11} \quad \text{άρα } K_{b \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2} = 5 \cdot 10^{-4}$$

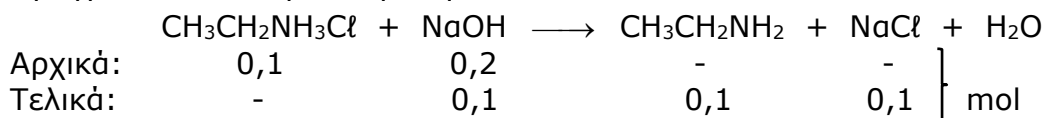


$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]} \Rightarrow 5 \cdot 10^{-4} \approx \frac{\omega^2}{0,2} \Rightarrow \omega = 10^{-2}$$

Δηλαδή $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$, άρα $\text{pOH} = 2$ και $\text{pH} = 12$.

β) Είναι $n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}} = 0,5 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ mol}$ και $n_{\text{NaOH}} = 0,25 \cdot 0,8 = 0,2 \text{ mol}$.

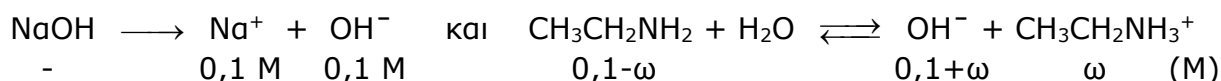
Πραγματοποιείται η αντίδραση:



Το διάλυμα Υ4 που προκύπτει, έχει όγκο $V=1 \text{ L}$ και περιέχει:

$\text{NaOH } c_1=0,1 \text{ M} \quad // \quad \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \quad c_2=0,1 \text{ M} \quad // \quad \text{NaCl} \quad c_3=0,1 \text{ M}$

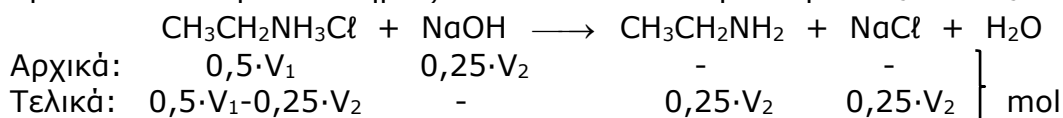
Το NaCl δεν επηρεάζει το pH καθώς προέρχεται από ισχυρό οξύ και ισχυρή βάση και τα ιόντα του δεν αντιδρούν με το νερό.



$[\text{OH}^-] = 0,1 + \omega \approx 0,1 \text{ M}$ (γίνονται προσεγγίσεις), άρα $\text{pOH}=1$ και $\text{pH}=13$.

γ) Έστω ότι πρέπει να αναμείξουμε $V_1 \text{ L}$ του διαλύματος Υ1 με $V_2 \text{ L}$ του διαλύματος Υ2: $n_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}} = 0,5 \cdot V_1 \text{ mol}$ και $n_{\text{NaOH}} = 0,25 \cdot V_2 \text{ mol}$

Πραγματοποιείται η αντίδραση του ερωτήματος (β), οπότε για να προκύψει Ρ.Δ. πρέπει να αντιδράσει πλήρως το NaOH και να περισσέψει $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$:



Στο τελικό διάλυμα: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \quad \frac{0,25 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}, \quad \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl} \quad \frac{0,5 \cdot V_1 - 0,25 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

Το άλας διίσταται: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$

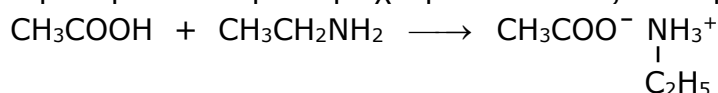
Ρ.Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \quad c_\beta = \frac{0,25 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M} \quad // \quad \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ \quad c_{\text{οξ}} = \frac{0,5 \cdot V_1 - 0,25 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \text{ M}$

$$[\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_{\text{οξ}}} \Rightarrow 10^{-4} = 5 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{c_\beta}{c_{\text{οξ}}} \Rightarrow c_{\text{οξ}} = 5 \cdot c_\beta$$

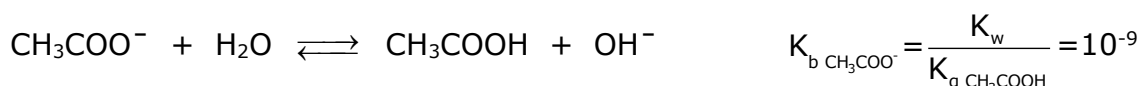
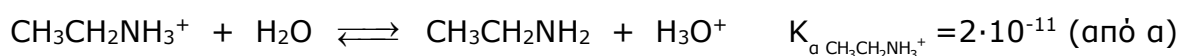
Αντικαθιστώντας, προκύπτει: $0,5 \cdot V_1 - 0,25 \cdot V_2 = 5 \cdot 0,25 \cdot V_2 \Rightarrow 0,5 \cdot V_1 = 1,5 \cdot V_2 \Rightarrow$

$$V_1 = 3 \cdot V_2 \quad \text{ή} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{3}{1}$$

δ) Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης η εξουδετέρωση είναι πλήρης, δηλαδή το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας που προκύπτει:



Και τα δύο ιόντα του άλατος αντιδρούν με το νερό, καθώς προέρχονται από ασθενές οξύ το ανιόν και από ασθενή βάση το κατιόν:



Δηλαδή, το διάλυμα στο Ι.Σ. περιέχει το ασθενές οξύ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ και την ασθενή βάση CH_3COO^- σε ίσες συγκεντρώσεις. Επειδή $K_{\text{b CH}_3\text{COO}^-} > K_{\text{a CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+}$, συμπεραίνουμε ότι το διάλυμα θα είναι (ασθενώς) αλκαλικό.

Επομένως, θα επιλέξουμε τον δείκτη (ii) ερυθρό της κρεζόλης ($\text{pH}: 7,2-8,8$) - 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.

ε) Στο μόριο της αιθυλαμίνης $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]$ υπάρχει δεσμός H-N , επομένως μεταξύ των μορίων της αιθυλαμίνης αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου.

Αντίθετα, στο μόριο της τριμεθυλαμίνης $[(\text{CH}_3)_3\text{N}]$ το άτομο αζώτου είναι ενωμένο με τρία άτομα C , δεν υπάρχει δηλαδή δεσμός H-N . Έτσι μεταξύ των μορίων της τριμεθυλαμίνης δεν ασκούνται δεσμοί υδρογόνου.

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι ισχυρότεροι από τις άλλες διαμοριακές δυνάμεις, εφόσον δεν υπάρχει πολύ μεγάλη διαφορά στις M_r , οπότε η αιθυλαμίνη εμφανίζει υψηλότερο σ.β. από την τριμεθυλαμίνη.