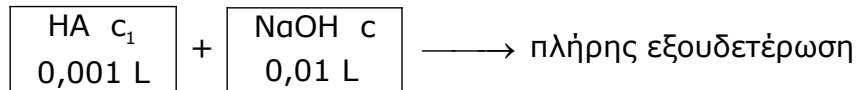
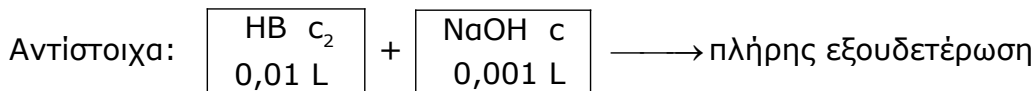


ΘΕΜΑ Α**A1. α****A2. δ****A3. δ****A4. β****A5. Λ - Λ - Λ - Λ - Σ****ΘΕΜΑ Β****B1.α)**

$\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$
 Η εξουδετέρωση είναι πλήρης, άρα: $n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow 0,001c_1 = 0,01c \Rightarrow c_1 = 10c$



$\text{HB} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaB} + \text{H}_2\text{O}$
 Η εξουδετέρωση είναι πλήρης, άρα: $n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}} \Rightarrow 0,01c_2 = 0,001c \Rightarrow c_2 = 0,1c$

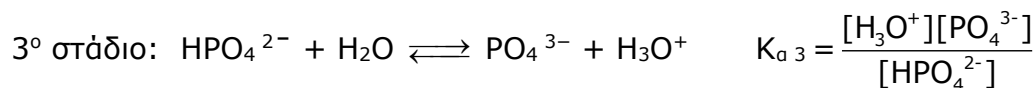
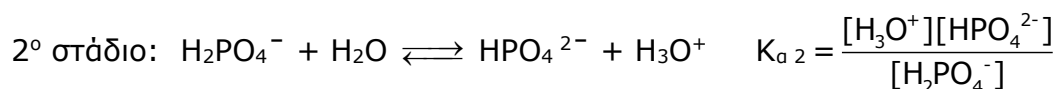
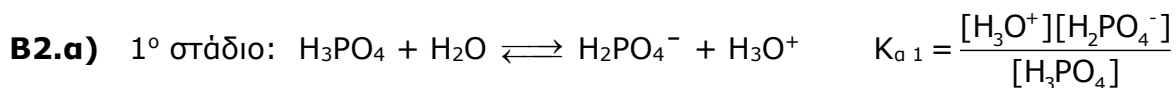
Δηλαδή: (Y1) $\text{HA } c_1 = 10c \quad \text{pH} = 2$

(Y2) $\text{HB } c_2 = 0,1c \quad \text{pH} = 2$

Συμπέρασμα: Ισχυρότερο οξύ είναι το HB, αφού με μικρότερη αρχική συγκέντρωση διαλύματος από το HA, δίνει ίση με αυτό συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$, δηλαδή το ίδιο pH.

β) Τα οξέα HA, HB είναι υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων A, B, που ανήκουν στην ίδια ομάδα του Π.Π.

Ο όξινος χαρακτήρας των ενώσεων αυτών αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του Π.Π., όπως δηλαδή αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου που ενώνεται με το H. Αφού λοιπόν, το HB είναι ισχυρότερο οξύ από το HA, συμπεραίνουμε ότι το στοιχείο B έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το A.



β) Η εξίσωση που περιγράφει την ισορροπία μεταξύ των δύο συζυγών μορφών του ρυθμιστικού συστήματος $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, είναι αυτή του 2^{ου} σταδίου με σταθερά K_{a2} , δηλαδή $\text{p}K_a = 7,2$.

Σύμφωνα με την εξίσωση Henderson-Hasselbalch:

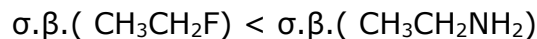
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

Άρα: $\log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \text{pH} - \text{p}K_a = 7,4 - 7,2 = 0,2$

B3.α) Στο μόριο της αμίνης $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ υπάρχει δεσμός H-N, επομένως μεταξύ των μορίων της ασκούνται δεσμοί υδρογόνου. Ασκούνται, επίσης, και δυνάμεις London, λόγω παροδικών πολώσεων.

Στο μόριο του φθοριδίου $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{F}$, το άτομο F, όπως και κάθε άτομο H, είναι ενωμένο με άτομο C, οπότε μεταξύ των μορίων του φθοριδίου δεν αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου. Τα μόρια του φθοριδίου είναι πολικά, οπότε μεταξύ τους ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου, καθώς και δυνάμεις London (παρόμοιας ισχύος με αυτές της αλκοόλης, αφού οι δύο ενώσεις έχουν παραπλήσιες M_r).

Επομένως, οι διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της αμίνης (δεσμοί υδρογόνου+London) είναι ισχυρότερες από αυτές μεταξύ των μορίων του φθοριδίου (δυνάμεις διπόλου-διπόλου+London), οπότε θα ισχύει:



β) Στο αρχικό διάλυμα: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$ (1)

(i) Με την προσθήκη ποσότητας $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ αυξάνεται η συγκέντρωση ($c=n/V$), αφού η ποσότητα (n) της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ αυξάνεται ενώ ο όγκος του διαλύματος (V) παραμένει σταθερός. Η σταθερά ιονισμού K_b της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ δεν μεταβάλλεται, καθώς η τιμή της εξαρτάται μόνο απ' τη θερμοκρασία, η οποία παραμένει σταθερή. Ο βαθμός ιοντισμού της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ υπολογίζεται από τον απλοποιημένο τύπο του

Ostwald: $\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$. Επομένως ο α μειώνεται, αφού η c αυξάνεται ενώ η K_b =σταθ.

Η συγκέντρωση $[\text{OH}^-] = \alpha c = \sqrt{\frac{K_b}{c}} \cdot c = \sqrt{K_b c}$. Επομένως η $[\text{OH}^-]$ αυξάνεται, αφού η c αυξάνεται ενώ η K_b =σταθ., οπότε το $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ μειώνεται και το pH αυξάνεται ($\text{pH} + \text{pOH} = \text{σταθ.}$, αφού θ σταθερή).

(ii) Όταν προστεθεί $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$, αυτό διίσταται:



Έτσι, η συγκέντρωση των ιόντων $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ στο διάλυμα αυξάνεται, οπότε, σύμφωνα με την αρχή *Le Chatelier*, η ισορροπία (1) μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Αυτό έχει ως συνέπεια:

- να μειωθεί ο βαθμός ιοντισμού α της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
- να μειωθεί η $[\text{OH}^-]$ στο διάλυμα και επομένως το $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$ να αυξηθεί και το pH να μειωθεί.

B4.α) Τα μόρια I_2 είναι μη πολικά ($\mu=0$), καθώς αποτελούνται από όμοια άτομα. Επομένως, μεταξύ των μορίων I_2 αναπτύσσονται δυνάμεις διασποράς (London).

Τα μόρια HI είναι πολικά ($\mu=0,38 \text{ D}$). Επομένως, μεταξύ των μορίων HI αναπτύσσονται δυνάμεις διπόλου-διπόλου, καθώς και δυνάμεις διασποράς (London) λόγω των παροδικών πολώσεων.

Τα μόρια HF είναι πολικά ($\mu=1,83 \text{ D}$). Επειδή δε, στο μόριο του υδροφθορίου υπάρχει δεσμός H-F, μεταξύ των μορίων HF αναπτύσσονται οι ιδιαίτερα ισχυροί δεσμοί υδρογόνου, καθώς και, δευτερευόντως, δυνάμεις διασποράς (London) λόγω των παροδικών πολώσεων.

Το I_2 παρουσιάζει υψηλότερο $\sigma.\beta.$ από τα δύο υδραλογόνα, καθώς εμφανίζει αρκετά μεγαλύτερη M_r (διπλάσια από το HI και σχεδόν 16πλάσια από το HF). Προφανώς, οι δυνάμεις London μεταξύ των μορίων I_2 είναι ισχυρότερες από το σύνολο των διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων HI (διπόλου-διπόλου και London), αλλά και από τους δεσμούς υδρογόνου μεταξύ των μορίων του HF .

Το HF παρουσιάζει υψηλότερο σ.β. από το HI, λόγω των δεσμών υδρογόνου, που είναι πολύ ισχυρότεροι των συνολικών διαμοριακών δυνάμεων (διπόλου-διπόλου και London) που ασκούνται μεταξύ των μορίων του HI.

β) Σύμφωνα με τον κανόνα «τα όμοια διαλύουν όμοια», οι ουσίες HI και HF, των οποίων τα μόρια είναι πολικά, διαλύονται σε διαλύτες με πολικά μόρια, όπως το νερό. Αντίθετα, είναι δυσδιάλυτες στο νερό ουσίες με μη πολικά μόρια, όπως το I₂, οι οποίες διαλύονται σε μη πολικούς διαλύτες. Συνεπώς, από τις τρεις ουσίες, τη μικρότερη διαλυτότητα στο νερό παρουσιάζει το ιώδιο.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Το διάλυμα που εισάγεται στο τμήμα (I) έχει περιεκτικότητα 7,2% w/v, δηλαδή: Σε 100 mL ή 0,1 L διαλύματος περιέχονται 7,2 g ή $n = \frac{7,2}{x}$ mol της Λ.

[όπου x η σχετική μοριακή μάζα (M_r) της Λ]

Επομένως, η συγκέντρωση του διαλύματος είναι $c_1 = \frac{7,2/x \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = \frac{72}{x} \text{ M}$ και η

ωσμωτική του πίεση $\Pi_1 = c_1 RT = \frac{72}{x} RT$

Το διάλυμα που εισάγεται στο τμήμα (II) έχει περιεκτικότητα 7,2% w/v σε γλυκόζη (C₆H₁₂O₆: M_r=180), δηλαδή:

Σε 100 mL ή 0,1 L διαλύματος περιέχονται 7,2 g ή $n = \frac{7,2}{180} = 0,04$ mol γλυκόζης.

Επομένως, η συγκέντρωση του διαλύματος σε γλυκόζη είναι $c_1 = \frac{0,04 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 0,4 \text{ M}$

Το διάλυμα αυτό περιέχει και ζάχαρη σε συγκέντρωση $c_2 = 0,8 \text{ M}$.

Η ωσμωτική πίεση είναι προσθετική ιδιότητα, δηλαδή η τιμή της εξαρτάται από τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων σωματιδίων, η οποία στο διάλυμα του τμήματος (II) είναι $c_{2 \text{ ολ}} = 0,4 + 0,8 = 1,2 \text{ M}$.

Οπότε, η ωσμωτική πίεση του διαλύματος αυτού είναι: $\Pi_2 = c_{2 \text{ ολ}} RT = 1,2 RT$

Εφόσον η μεμβράνη παραμένει ακίνητη, δηλαδή δεν παρατηρείται το φαινόμενο της ώσμωσης, συμπεραίνουμε ότι τα δύο διαλύματα είναι ισοτονικά:

$$\Pi_1 = \Pi_2 \Rightarrow \frac{72}{x} RT = 1,2 RT \Rightarrow x = 60$$

Λ: C_vH_{2v+1}OH // M_r=60 ⇒ 14v+18=60 ⇒ v=3

Δυνατοί συντακτικοί τύποι: CH₃CH₂CH₂OH και CH₃CH(OH)CH₃

Γ2.α) Ρυθμιστικό διάλυμα (P): CH₃COOH c_{οξ}=0,1 // CH₃COO⁻ c_β=0,1 M

Το διάλυμα (P) έχει pH=5, δηλαδή [H₃O⁺]=10⁻⁵ M.

Είναι $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\beta}} \Rightarrow 10^{-5} = K_a \cdot \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow K_a = 10^{-5}$

β) Με την προσθήκη 18 L νερού σε 2 L του P, προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα P1 που έχει 10πλάσιο όγκο, επομένως οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών υποδεκαπλασιάζονται: c_{οξ}'=c_β'=0,01 M

Στο διάλυμα P1: $[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}'}{c_{\beta}'} = 10^{-5} \cdot \frac{0,01}{0,01} = 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pH}=5$

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{x^2}{0,01} \Rightarrow x = 10^{-3,5}$$

Αν προσθέσουμε λοιπόν 0,004 mol CH_3COOK , θα προκύψει διάλυμα με $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5}$ M, δηλαδή διάλυμα με $\text{pH} = 3,5$.

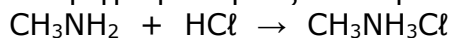
Άρα αυτή είναι η ζητούμενη ποσότητα CH_3COOK .

Προφανώς, αν προσθέσουμε μεγαλύτερη ποσότητα, θα περισσέψει CH_3COOK , οπότε θα προκύψει διάλυμα με $\text{pH} > 3,5$, ενώ αν προσθέσουμε μικρότερη ποσότητα, θα περισσέψει HBr , οπότε θα προκύψει διάλυμα με $\text{pH} < 3,5$.

Δ3.α) Έστω V L ο όγκος του διαλύματος CH_3NH_2 που ογκομετρείται και c M η συγκέντρωσή του. Η ποσότητα της αμίνης στο διάλυμα αυτό είναι $n = cV$ mol.

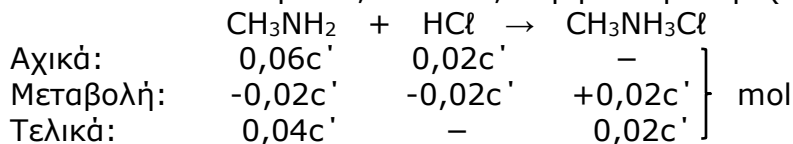
Για την πλήρη εξουδετέρωση αυτού του διαλύματος απαιτήθηκαν συνολικά 0,06 L πρότυπου διαλύματος, του οποίου η συγκέντρωση έστω c' M: $n_{\text{HCl}} = 0,06c'$ mol

Από τη χημική εξίσωση που περιγράφει την εξουδετέρωση:



προκύπτει ότι για πλήρη εξουδετέρωση πρέπει $n_{\text{CH}_3\text{NH}_2} = n_{\text{HCl}}$ ή $cV = 0,06c'$ (1)

Όταν είχαν προστεθεί 20 mL ή 0,02 L πρότυπου διαλύματος, δηλαδή ποσότητα $n = 0,02c'$ mol HCl , εξουδετερώνεται μέρος της αρχικής ποσότητας της αμίνης, η οποία είναι $n = cV$ ή $n = 0,06c'$ mol, σύμφωνα με την (1):



Το τελικό διάλυμα όγκου $(V + V')$ L είναι ρυθμιστικό, καθώς περιέχει την ασθενή βάση CH_3NH_2 με $c_\beta = \frac{0,04c'}{V + V'}$ M και το συζυγές της οξύ CH_3NH_3^+ με $c_{\text{oξ}} = \frac{0,02c'}{V + V'}$ M.

$$\text{Είναι } [\text{OH}^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_{\text{oξ}}} \Rightarrow 8 \cdot 10^{-4} = K_b \cdot \frac{0,04c'}{0,02c'} \Rightarrow K_b = 4 \cdot 10^{-4}$$

β) ΣΩΣΤΟ το (i) $K_b' = 5,1 \cdot 10^{-4}$

Στο μόριο της CH_3NH_2 , το άτομο αζώτου (N) είναι ενωμένο με δύο άτομα υδρογόνου και ένα μεθύλιο, ενώ στο μόριο της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ είναι ενωμένο με δύο άτομα υδρογόνου και ένα αιθύλιο.

Οι υποκαταστάτες CH_3CH_2^- και CH_3^- προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο και προσδίδουν στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει H^+ , δηλαδή αυξάνουν την ισχύ της βάσης.

Ο υποκαταστάτης CH_3CH_2^- προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από το CH_3^- , γι' αυτό η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ είναι ισχυρότερη βάση από την CH_3NH_2 .

Επομένως, η K_b' της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ θα έχει μεγαλύτερη τιμή από την K_b της CH_3NH_2 στην ίδια θερμοκρασία.