

ΘΕΜΑ Α

A1. α

A2. γ

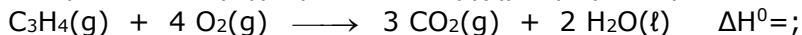
A3. β

A4. γ

A5. Λ – Λ – Σ – Σ – Λ

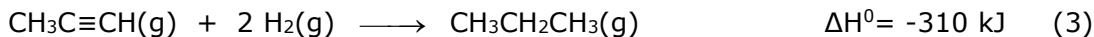
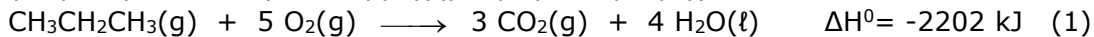
ΘΕΜΑ Β

B1. Η καύση του προπινίου περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



Για τον υπολογισμό της ΔH^0 αυτής της αντίδρασης, εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess εργαζόμαστε ως εξής:

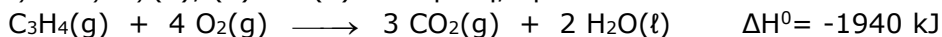
- Γράφουμε την 1^η και την 3^η θερμοχημική εξίσωση ως έχουν:



- Αντιστρέφουμε τη 2^η, πολλαπλασιάζοντας ταυτόχρονα x2:



Αθροίζοντας τις (1), (2) και (3) κατά μέλη, προκύπτει:



Δηλαδή η πρότυπη ενθαλπία καύσης του προπινίου είναι $\Delta H_c^0(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}) = -1940 \text{ kJ/mol}$.

B2. ΣΩΣΤΟ το (iv)

Τη χρονική στιγμή t_1 μειώσαμε τον όγκο του δοχείου, οπότε αυξήθηκαν απότομα οι συγκεντρώσεις και των τριών αερίων και κατά συνέπεια αυξήθηκαν απότομα και οι u_1, u_2 .

Όμως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η μείωση του όγκου πρακτικά αυξάνει την πίεση, οπότε η Χ.Ι. μετατοπίζεται προς τα δεξιά, ώστε να μειωθούν τα συνολικά mol των αερίων, άρα και η πίεση.

Συμπεραίνουμε λοιπόν, ότι η μείωση του όγκου στο συγκεκριμένο σύστημα αύξησε την ταχύτητα και των δύο κατευθύνσεων της αμφίδρομης αντίδρασης, αλλά περισσότερο τη u_1 .

Έτσι, τη χρονική στιγμή t_1 είναι $u_1 > u_2$, οπότε επικρατεί η προς τα δεξιά αντίδραση. Με την πάροδο του χρόνου η τιμή της u_1 μειώνεται, ενώ η τιμή της u_2 αυξάνεται, μέχρι να εξισωθούν και πάλι οι u_1, u_2 τη χρονική στιγμή t_2 και το σύστημα να καταλήξει σε νέα ισορροπία.

B3.α) Ο αναλυτικός συντακτικός τύπος της υδροξυλαμίνης είναι: $\text{H} - \text{O} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{H}$

Το N έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το H, επομένως τα 2 κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων που υπάρχουν μεταξύ του ατόμου N και των 2 ατόμων H, αποδίδονται φαινομενικά στο άτομο N, που τα έλκει ισχυρότερα.

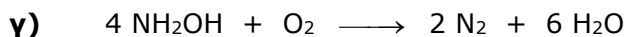
Το O έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το N, επομένως το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων που υπάρχει μεταξύ του ατόμου N και του ατόμου O, αποδίδεται φαινομενικά στο άτομο O, που το έλκει ισχυρότερα.

Έτσι, το άτομο N αποκτά φαινομενικό φορτίο -1 -«παίρνει» $2e$ από τα άτομα H και «χάνει» $1e$ από το άτομο O-, οπότε ο αριθμός οξειδωσής του είναι A.O. = -1 .



Οξειδωτικό σώμα στην αντίδραση (1) είναι το O_2 , καθώς τα άτομα O που περιέχει ανάγονται από A.O.=0 σε A.O.=-2.

Αντίστοιχα, αναγωγικό σώμα είναι η NH_2OH , καθώς το άτομο N που περιέχει οξειδώνεται από A.O.=-1 σε A.O.=0.



δ) ΣΩΣΤΟ το (iii) $pK_b = 7,96$

Στην NH_3 , το κεντρικό άτομο N έχει ως υποκαταστάτες 3 άτομα H, ενώ στην NH_2OH οι υποκαταστάτες είναι 2 άτομα H και η ομάδα $-\text{OH}$, η οποία προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο. Η παρουσία υποκαταστάτη που προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο, μειώνει την ικανότητα της βάσης να δέχεται πρωτόνια, δηλαδή μειώνει την ισχύ της βάσης, οπότε η NH_2OH είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3 .

Όσο ισχυρότερη είναι μία βάση, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού της K_b στους 25°C . Επομένως, η σταθερά K_b της NH_2OH είναι μικρότερη από την K_b της NH_3 , οπότε η pK_b της NH_2OH ($pK_b = -\log K_b$) θα είναι μεγαλύτερη από την pK_b της NH_3 .

B4.α) ${}_7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3$ $2^{\text{η}}$ περίοδος – ομάδα 15
 ${}_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ $4^{\text{η}}$ περίοδος – ομάδα 15

Τα στοιχεία N και As ανήκουν στην ίδια ομάδα του Π.Π.

Κατά μήκος μιας ομάδας του Π.Π., η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω, επομένως το N έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το As.

Έτσι, η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας είναι μεγαλύτερη στον δεσμό N-H, με συνέπεια αυτός να είναι περισσότερο πολωμένος από τον δεσμό As-H.

β) Μεταξύ των μορίων της AsH_3 ασκούνται δυνάμεις Van Der Waals (δυνάμεις διασποράς και δυνάμεις διπόλου-διπόλου).

Μεταξύ των μορίων της NH_3 ασκούνται δεσμοί υδρογόνου, αφού στο μόριο της NH_3 υπάρχει δεσμός H-N. Ασκούνται επίσης και δυνάμεις διασποράς.

Μπορεί, λοιπόν, η M_r της AsH_3 να είναι πολλαπλάσια από αυτήν της NH_3 , οπότε οι δυνάμεις διασποράς στην AsH_3 έχουν μεγαλύτερη ισχύ, όμως οι δεσμοί υδρογόνου που ασκούνται μεταξύ των μορίων της NH_3 είναι σημαντικά ισχυρότερες και γι' αυτό το σ.β. της NH_3 είναι υψηλότερο.

B5. ΣΩΣΤΟ το (iii)

Η προσθήκη μικρής ποσότητας $\text{CaCO}_3(\text{s})$ δεν μετατοπίζει τη θέση της Χ.Ι., αφού η συγκέντρωση του στερεού δεν μεταβάλλεται. Έτσι, αφενός μεν η μάζα του $\text{CO}_2(\text{g})$ δεν μεταβάλλεται, αφού η Χ.Ι. δεν μετατοπίστηκε, αφετέρου η μάζα του $\text{CaCO}_3(\text{s})$ αυξάνεται λόγω της προσθήκης ποσότητας αυτού του στερεού.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.α) Στην αρχική κατάσταση του συστήματος, σε θερμοκρασία 25°C , τα μέρη Α και Β έχουν ίσους όγκους V.

Στο μέρος Α περιέχεται 1 mol σακχαρόζης, οπότε η $c_A = \frac{1}{V}$ M.

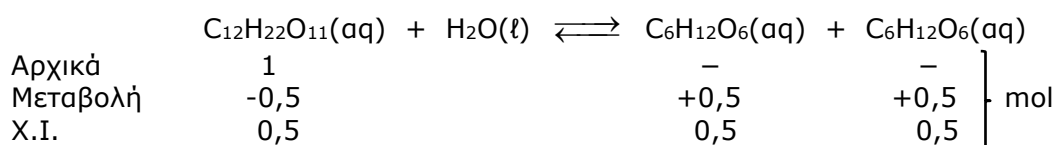
Στο μέρος Β, το NaCl διασπάται: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
 – 0,5 mol 0,5 mol

Επομένως, στο μέρος Β περιέχονται $0,5 + 0,5 = 1$ mol διαλ. σωματιδίων, οπότε $c_{B\text{ολ}} = \frac{1}{V}$ M.

Δηλαδή τα διαλύματα στα δύο μέρη Α και Β του κυλίνδρου είναι ισοτονικά, αφού έχουν ίσες συγκεντρώσεις στην ίδια θερμοκρασία ($\Pi = RCT$).

Έτσι, δεν θα παρατηρηθεί φαινόμενο ώσμωσης και η μεμβράνη παραμένει σταθερή.

β) Με τη θέρμανση του συστήματος σε θερμοκρασία $\theta^\circ\text{C}$, η σακχαρόζη διασπάται κατά 50%, δηλαδή διασπώνται 0,5 mol σακχαρόζης:



Με τη διάσπαση της σακχαρόζης, αυξάνονται τα mol των διαλυμένων σωματιδίων στο μέρος Α ($n_{\text{ολ Α}} = 1,5$ mol), οπότε αυξάνεται και η συγκέντρωση του διαλύματος στο μέρος

αυτό. Έτσι, το διάλυμα στο μέρος Α γίνεται υπερτονικό σε σχέση με αυτό στο μέρος Β, με συνέπεια να παρατηρηθεί ώσμωση (διάχυση περισσότερων μορίων νερού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης) από το υποτονικό διάλυμα Β προς το υπερτονικό διάλυμα Α. Δηλαδή, η μεμβράνη μετακινείται προς τα δεξιά -από το Α προς το Β.

Όταν η μεμβράνη σταθεροποιείται σε απόσταση x cm από την αρχική της θέση, το μέρος Α έχει μήκος $(10+x)$ cm, ενώ το μέρος Β έχει μήκος $(10-x)$ cm.

Η μεμβράνη σταθεροποιείται, όταν οι συγκεντρώσεις στα δύο μέρη εξισώνονται:

$$C_A = C_B \Rightarrow \frac{n_{\text{ολ}} A}{V_A} = \frac{n_{\text{ολ}} B}{V_B} \Rightarrow \frac{1,5 \text{ mol}}{(10+x) \cdot a \cdot 10^{-3} \text{ L}} = \frac{1 \text{ mol}}{(10-x) \cdot a \cdot 10^{-3} \text{ L}} \Rightarrow x=2$$

Τελικά, η μεμβράνη μετακινήθηκε κατά 2 cm. (α cm²: εμβαδόν βάσης κυλίνδρου)

Γ2.α) Α: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ Β: CH_3CHO Γ: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Ε: $\text{NaC}\equiv\text{CNa}$ Ζ: CH_3I Θ: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$

Λ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ Μ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_3}$ Ξ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK}$

β) 1^ο στάδιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 2 \text{HI}$

2^ο στάδιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + 3 \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCI}_3 + 3 \text{HI}$

3^ο στάδιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCI}_3 + \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOK} + \text{CHI}_3 \downarrow$

Γ3.α,β) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3(\ell) + \text{HCOOH}(\ell) \rightleftharpoons \text{HCOOCH}(\text{CH}_3)_2(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

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

$$K_c = \frac{[\text{εστέρας}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{αλκοόλη}][\text{οξύ}]} = \frac{\frac{y}{V} \cdot \frac{y}{V}}{\frac{x-y}{V} \cdot \frac{x-y}{V}} \Rightarrow 4 = \frac{y^2}{(x-y)^2} \Rightarrow 2 = \frac{y}{x-y} \Rightarrow 2x=3y \Rightarrow \frac{y}{x} = \frac{2}{3}$$

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα παράγονταν x mol εστέρα (θεωρητικό ποσό), ενώ στην πράξη παράχθηκαν y mol (πρακτικό ποσό).

Επομένως, η απόδοση είναι $\alpha = \frac{y}{x} = \frac{2}{3}$ ή $\approx 66,7\%$.

ΘΕΜΑ Δ

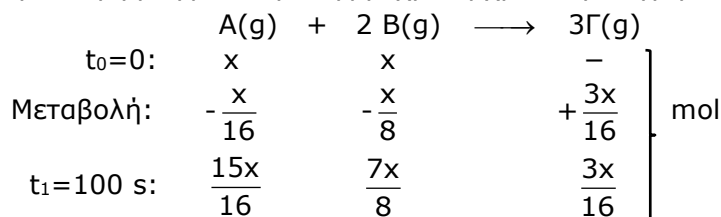
Δ1.α) Αν είναι x mol η αρχική ποσότητα καθενός από τα Α και Β, τότε από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή $t_1=50$ s η ποσοτική εξέλιξη της αντίδρασης αποδίδεται στον πίνακα:

	A(g)	$+ 2 \text{ B(g)}$	$\longrightarrow$	3 Γ(g)	(1)
$t_0=0$:	x	x		-	} mol
Μεταβολή:	$-\frac{x}{20}$	$-\frac{x}{10}$		$+\frac{3x}{20}$	
$t_1=50$ s:	$\frac{19x}{20}$	$\frac{9x}{10}$		$\frac{3x}{20}$	

Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 0-50 s είναι:

$$v_1 = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{x}{20} \text{ mol}}{50 \text{ s}} = \frac{x}{1000V} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1} \quad (1)$$

Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή $t_2=100$ s:



Από τη χρονική στιγμή $t_1=50$ s μέχρι τη χρονική στιγμή $t_2=100$ s, η μεταβολή της

συγκέντρωσης του A είναι: $\Delta[A] = \frac{\Delta n_A}{V} = \frac{\frac{15x}{16} - \frac{19x}{20}}{V} = \frac{-\frac{x}{80}}{V} = -\frac{x}{80V}$ M

Οπότε, η μέση ταχύτητα της αντίδρασης για το χρονικό διάστημα 50-100 s είναι:

$$u_2 = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{-\frac{x}{80V}}{50 \text{ s}} = \frac{x}{4000V} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1} \quad (2)$$

Διαιρώντας κατά μέλη τις (1), (2) προκύπτει: $\frac{u_1}{u_2} = 4$

β) ΣΩΣΤΟ το (iv)

Οι εκφράσεις της στιγμιαίας ταχύτητας για την αντίδραση (1) είναι:

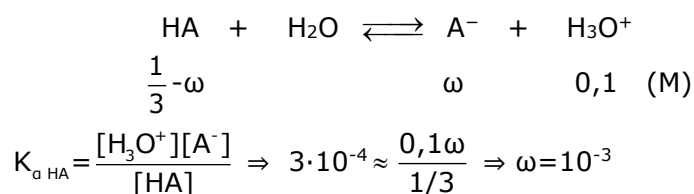
$$u = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{2dt} = \frac{d[\Gamma]}{3dt} \quad \text{ή} \quad u = u_A = \frac{u_B}{2} = \frac{u_\Gamma}{3}$$

Για τη χρονική στιγμή t_1 δίνεται ότι η $u_B=0,6 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$, επομένως την ίδια στιγμή η ταχύτητα $u_\Gamma = \frac{3u_B}{2} = 0,9 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$.

Η καμπύλη c-t του διαγράμματος αναφέρεται στο προϊόν Γ, του οποίου η συγκέντρωση αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου. Οπότε, η κλίση της καμπύλης τη χρονική στιγμή t_1 , δηλαδή η εφαπτομένη της γωνίας ω , θα είναι ίση με την ταχύτητα παραγωγής του Γ εκείνη τη στιγμή. Επομένως: $\epsilon\phi\omega=0,9$

Δ2.α) Α. – ΣΩΣΤΗ Β. – ΣΩΣΤΗ

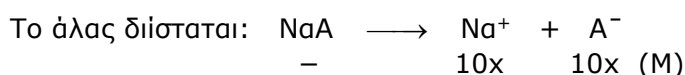
β) Αν συμβολίσουμε με HA το ακετυλοσαλικυλικό οξύ και ω M τη συγκέντρωση του οξέος που ιοντίζεται, τότε στην ισορροπία που αποκαθίσταται στο γαστρικό υγρό, όπου το pH=1 (δηλαδή η $[H_3O^+]=0,1 \text{ M}$), θα ισχύει:



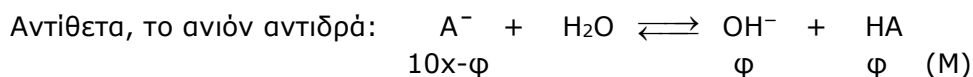
Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος είναι: $\alpha = \frac{\omega}{1/3} = 3 \cdot 10^{-3}$

γ) Έστω x mol η ποσότητα του ακετυλοσαλικυλικού οξέος (HA) στα 15 δισκία ασπιρίνης. Στο Ι.Σ. η εξουδετέρωση είναι πλήρης: $HA + NaOH \longrightarrow NaA + H_2O$

Επομένως, το διάλυμα στο Ι.Σ. περιέχει x mol NaA σε όγκο $V=0,1 \text{ L}$, οπότε έχει συγκέντρωση $c = \frac{x \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 10x \text{ M}$.



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



Στο Ι.Σ. είναι $\text{pH}=8,5 \Rightarrow \text{pOH}=5,5 \Rightarrow [\text{OH}^-]=10^{-5,5} \text{ M}$, δηλαδή $\varphi=10^{-5,5}$.

$$\text{Είναι } K_{\text{b A}^-} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{a HA}}} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \Rightarrow \frac{10^{-10}}{3} \approx \frac{(10^{-5,5})^2}{10x} \Rightarrow x=0,03$$

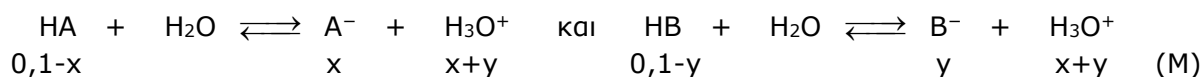
Δηλαδή, στα 15 δισκία ασπιρίνης περιέχονται 0,03 mol ή $m=n \cdot M_r=0,03 \cdot 180=5,4 \text{ g}$ καθαρού ακετυλοσαλικυλικού οξέος

Τα 15 δισκία ασπιρίνης έχουν συνολική μάζα $m_{\text{ολ}}=15 \cdot 0,5=7,5 \text{ g}$.

Τελικά, σε 7,5 g ασπιρίνης περιέχονται 5,4 g καθαρού ακετυλοσαλικυλικού οξέος, οπότε η ζητούμενη περιεκτικότητα είναι $\frac{5,4}{7,5} \cdot 100 \% = 72 \% \text{ w/w}$.

Δ3. Η συγκέντρωση του κάθε οξέος στο διάλυμα είναι $c = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$.

Αν υποθέσουμε ότι ιοντίζονται $x \text{ mol/L}$ από το HA και $y \text{ mol/L}$ από το HB, τότε στις δύο ισορροπίες που αποκαθίστανται, ισχύει:



Όμως, επειδή $\text{pH}=1$ θα είναι $[\text{H}_3\text{O}^+]=0,1 \text{ M}$, άρα και $x+y=0,1$ (1)

$$\text{Είναι } K_{\text{a HA}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{δηλαδή} \quad 0,2 = \frac{0,1x}{0,1-x} \quad \text{οπότε} \quad x = \frac{0,2}{3}.$$

$$\text{Από την (1) τότε προκύπτει } y=0,1-x \text{ και τελικά } y = \frac{0,1}{3}.$$

$$\text{Επομένως: - ο βαθμός ιοντισμού του HA είναι } \alpha_{\text{HA}} = \frac{x}{0,1} = \frac{2}{3}$$

$$\text{- ο βαθμός ιοντισμού του HB είναι } \alpha_{\text{HB}} = \frac{y}{0,1} = \frac{1}{3}$$

[ΣΧΟΛΙΟ: Είναι $\alpha_{\text{HA}}, \alpha_{\text{HB}} > 0,1$, οπότε δεν γίνονται προσεγγίσεις}

Ισχυρότερο είναι το οξύ με τη μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού στην ίδια θερμοκρασία. Η σταθερά ιοντισμού του HA είναι $K_{\text{a HA}}=0,2$.

$$\text{Υπολογίζουμε τη σταθερά του HB: } K_{\text{a HB}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} = \frac{0,1 \cdot \frac{0,1}{3}}{0,1 - \frac{0,1}{3}} \quad \text{και τελικά } K_{\text{a HB}}=0,05.$$

Αφού λοιπόν $K_{\text{a HA}} > K_{\text{a HB}}$ στην ίδια θερμοκρασία (η θ προφανώς είναι η ίδια για τα δύο οξέα, εφόσον αυτά βρίσκονται στο ίδιο διάλυμα), ισχυρότερο οξύ είναι το HA.