

ΘΕΜΑ Α

A1. δ A2. γ A3. β A4. α A5. β

ΘΕΜΑ Β

B1.α) Εφόσον η διπολική ροπή του διμεθυλαιθέρα είναι $\mu > 0$, τα μόρια του διμεθυλαιθέρα είναι πολικά. Επομένως, μεταξύ των μορίων αυτών ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Επίσης, όπως σε όλα τα μόρια, ασκούνται και δυνάμεις διασποράς, λόγω παροδικών πολώσεων των μορίων

β) σ.β.: $\text{CH}_3\text{OCH}_3 < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Μεταξύ των μορίων κάθε αλκοόλης αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου (και διασποράς), που είναι ισχυρότερες από τις δυνάμεις Van der Waals (διπόλου-διπόλου και διασποράς) μεταξύ των μορίων του διμεθυλαιθέρα.

Επομένως, ο διμεθυλαιθέρας θα έχει το χαμηλότερο σ.β.

Μεταξύ των αλκοολών, η αιθανόλη έχει μεγαλύτερη M_r , επομένως σ' αυτή την αλκοόλη οι δυνάμεις διασποράς θα είναι ισχυρότερες, με συνέπεια να παρουσιάζει και υψηλότερο σ.β.

γ) Σε $\theta = 25^\circ\text{C}$ είναι $K_a(\text{CH}_3\text{OH}) = 10^{-15,5}$ και $K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 10^{-15,9}$, δηλαδή $K_a(\text{CH}_3\text{OH}) > K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})$, που σημαίνει ότι η CH_3OH είναι ισχυρότερο οξύ από την $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Οι υποκαταστάτες $-\text{CH}_3$ και $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, που μειώνει την πολικότητα του δεσμού O-H, με συνέπεια να αποσπάται δυσκολότερα το H^+ , δηλαδή μειώνουν την ισχύ του οξέος.

Εφόσον, λοιπόν, η CH_3OH είναι ισχυρότερο οξύ από την $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, συμπεραίνουμε ότι ο υποκαταστάτης $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ προκαλεί ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από τον $-\text{CH}_3$.

δ) Προσθέτουμε δείγμα από το υγρό σε αλκαλικό διάλυμα ιωδίου ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$). Αν παρατηρηθεί καταβύθιση κίτρινου ιζήματος (CHI_3), το υγρό είναι η αιθανόλη, που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση:



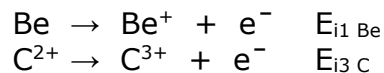
Αν δεν παρατηρηθεί μεταβολή, το υγρό είναι η μεθανόλη, που δεν αντιδρά με το διάλυμα $\text{I}_2 + \text{NaOH}$.

B2.α) ${}_4\text{Be}$: $1s^2 2s^2$	Περίοδος 2 ^η – Ομάδα 2
${}_5\text{B}$: $1s^2 2s^2 2p^1$	Περίοδος 2 ^η – Ομάδα 13
${}_6\text{C}$: $1s^2 2s^2 2p^2$	Περίοδος 2 ^η – Ομάδα 14
${}_{14}\text{Si}$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	Περίοδος 3 ^η – Ομάδα 14

Η ηλεκτροθετικότητα των στοιχείων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μια περίοδο και από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα.

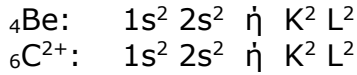
Επομένως, τη μικρότερη ηλεκτροθετικότητα από τα 4 στοιχεία παρουσιάζει ο άνθρακας, που βρίσκεται πιο δεξιά από τα Be, B στη 2^η περίοδο και πιο πάνω από το Si στην ομάδα 14.

β) Οι ενέργειες ιοντισμού που ζητείται να συγκριθούν, αναφέρονται στις μεταβολές:



Δηλαδή, στην απομάκρυνση ηλεκτρονίου από άτομο Be και ιόν C^{2+} αντίστοιχα.

Οι δομές των δύο σωματιδίων είναι:



Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K).

Το ιόν C^{2+} έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, επομένως το μέγεθος μικρότερο, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ${}_4\text{Be}$.

Συμπέρασμα: Η E_{i3} του C είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του Be.

γ) i. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ ii. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ iii. ΣΩΣΤΗ iv. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ

B3.a) i. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ ii. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ

i. Σε διάλυμα ασθενούς βάσης B ισχύει: $\text{B} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{BH}^+$

$$K_b = \frac{[\text{BH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{x^2}{c-x}$$

Εφόσον τα αρχικά διαλύματα έχουν την ίδια τιμή pH, δηλαδή έχουν ίσες συγκεντρώσεις $[\text{OH}^-]=x$, ενώ και η τιμή της K_b είναι ίδια, αφού πρόκειται για την ίδια βάση, συμπεραίνουμε ότι και οι συγκεντρώσεις c_1 και c_2 των δύο διαλυμάτων είναι ίσες.

ii. Η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι: $\text{B} + \text{HCl} \longrightarrow \text{BHCl}$, δηλαδή η B αντιδρά με το HCl με αναλογία mol 1:1.

Οι ποσότητες της βάσης B στα 2 διαλύματα είναι $n_1=c \cdot V_1$ mol και $n_2=c \cdot V_2$ mol.

Από τις καμπύλες ογκομέτρησης προκύπτει ότι για την πλήρη εξουδετέρωση του Δ_2 απαιτήθηκε μεγαλύτερος όγκος πρότυπου διαλύματος ($V_{I\Sigma 1} < V_{I\Sigma 2}$), επομένως μεγαλύτερη ποσότητα HCl.

Άρα, η ποσότητα n_2 είναι μεγαλύτερη από την ποσότητα n_1 , οπότε και ο όγκος V_2 είναι μεγαλύτερος από τον όγκο V_1 .

β) Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι:



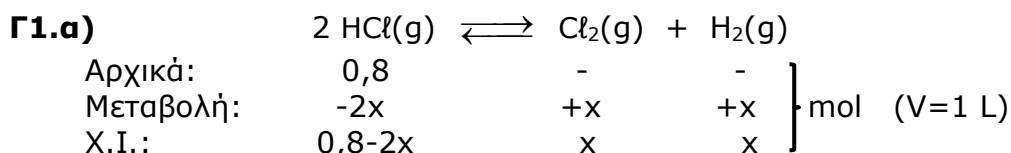
Στο διάλυμα Δ_1 είναι $n_{\text{B1}}=c_1 \cdot V$ mol και στο διάλυμα Δ_2 είναι $n_{\text{B2}}=c_2 \cdot V$ mol.

Εφόσον απαιτήθηκε μεγαλύτερη ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση της B2, προκύπτει ότι $n_{\text{B2}} > n_{\text{B1}}$, άρα και $c_2 > c_1$.

Δηλαδή τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 έχουν ίδια τιμή pH, ενώ $c_2 > c_1$.

Άρα, ισχυρότερη είναι η βάση B1, καθώς με μικρότερη αρχική συγκέντρωση διαλύματος από τη B2, δίνει την ίδια με αυτή συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$ -ίδια τιμή pH.

ΘΕΜΑ Γ



$$K_c = \frac{[\text{Cl}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{HCl}]^2} = 0,25 \quad \text{άρα} \quad \frac{x^2}{(0,8 - 2x)^2} = 0,25 \dots \text{ και τελικά } x = 0,2.$$

Άρα, στη Χ.Ι.: 0,4 mol HCl, 0,2 mol Cl₂ και 0,2 mol H₂

Η απόδοση της αντίδρασης είναι ίση με τον βαθμό διάσπασης του HCl:

$$\alpha = \frac{0,4}{0,8} = 0,5 \quad \text{ή} \quad 50\%$$

β) Εφόσον η αντίδραση είναι απλή, ισχύει $K_c = \frac{k_1}{k_2} \Rightarrow k_1 = K_c \cdot k_2 = \dots 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Η μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης του HCl παρατηρείται τη χρονική στιγμή t=0, κατά την οποία η συγκέντρωση [HCl] είναι μέγιστη και ίση με 0,8 M:

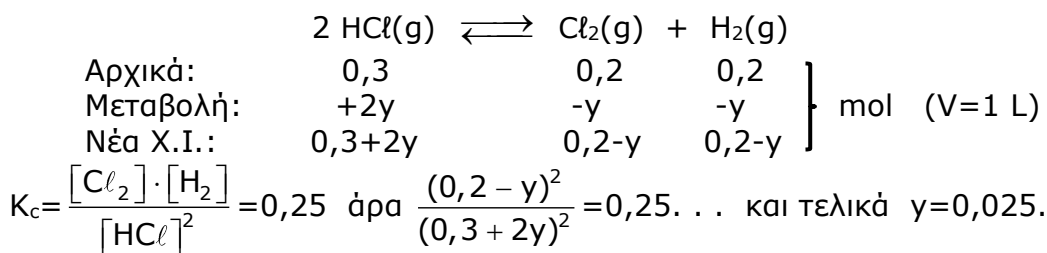
Η ταχύτητα της αντίδρασης τότε είναι $u = k_1 \cdot [\text{HCl}]_{\text{αρχ}}^2 = 10^{-3} \cdot (0,8)^2 = 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

Η ταχύτητα κατανάλωσης του HCl και η ταχύτητα της αντίδρασης συνδέονται με τη σχέση $u = \frac{1}{2} \cdot u_{\text{HCl}}$, οπότε η ζητούμενη μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης του HCl είναι $u_{\text{HCl}} = 2u = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$.

γ) Τα 0,1 mol NH₃ αντιδρούν πλήρως με 0,1 mol HCl, οπότε η ποσότητα του HCl στο δοχείο μειώνεται στα 0,3 mol.

Εφόσον μειώνεται η ποσότητα, άρα και η συγκέντρωση του HCl, η ισορροπία, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, θα μετατοπιστεί προς τα αριστερά, ώστε να αναιρεθεί η μεταβολή.

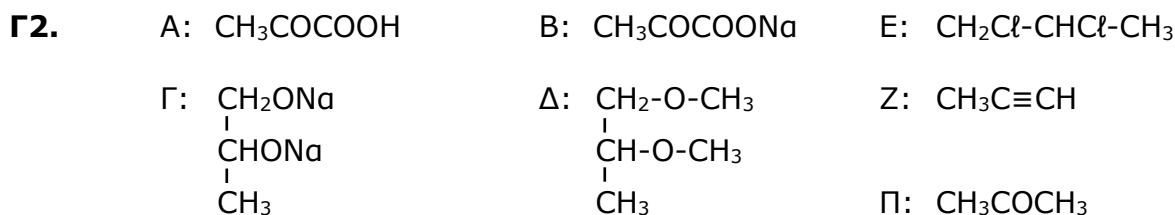
Έστω ότι παράχθηκαν 2γ mol HCl:

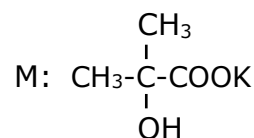
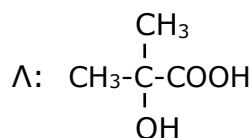
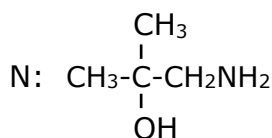
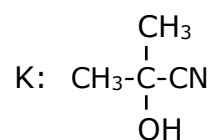
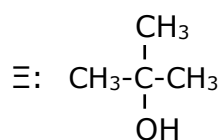
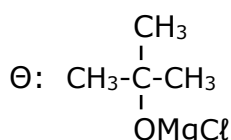


Άρα, στη νέα Χ.Ι.: 0,35 mol HCl, 0,175 mol Cl₂ και 0,175 mol H₂

Η ποσότητα HCl που χρησιμοποιήθηκε συνολικά ήταν 0,7 mol, αφού αρχικά χρησιμοποιήσαμε 0,8 mol και στη συνέχεια απομακρύναμε 0,1 mol.

Στην τελική ισορροπία υπάρχουν 0,35 mol HCl, δηλαδή διασπάστηκε η μισή ποσότητα HCl από αυτή που χρησιμοποιήθηκε συνολικά, οπότε η νέα απόδοση είναι επίσης 50%.

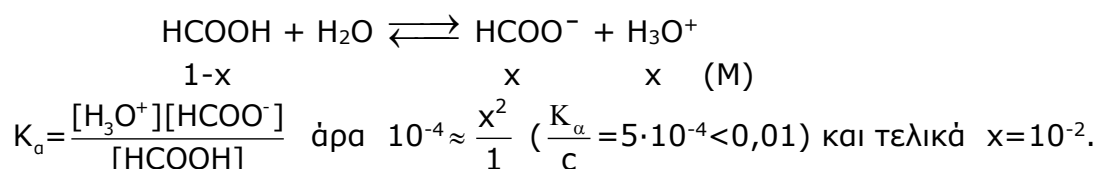




ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Σε 1 L του διαλύματος Υ1 περιέχονται 0,2 mol HCOOH.

Το διάλυμα Υ5 που προκύπτει, έχει όγκο 1 L και περιέχει συνολικά 0,2+0,8=1 mol HCOOH, δηλαδή έχει συγκέντρωση 1 M:



Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ οπότε $[\text{OH}^-] = 10^{-12} \text{ M}$ (αφού $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$).

Δ2. Στο διάλυμα που προκύπτει μετά την αραιώση ισχύει $K_a = \frac{a^2}{1-a} \cdot c$.

Αντικαθιστώντας $K_a = 10^{-4}$ και $a = 0,5$, προκύπτει $c = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

(ΠΡΟΣΟΧΗ: Δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις, αφού $a = 0,5 > 0,1$)

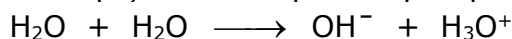
Αραιώση: $n_{\text{HCOOH}(\text{αρχ})} = n_{\text{HCOOH}(\text{τελ})}$, δηλαδή $c_1 \cdot V_1 = c_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} \Rightarrow 0,2 \cdot 0,005 = 2 \cdot 10^{-4} \cdot V_{\text{τελ}}$
 $\Rightarrow V_{\text{τελ}} = 5 \text{ L}$.

Επομένως, πρέπει να προστεθούν $5 - 0,005 = 4,995 \text{ L}$ ή 4995 mL νερού.

Δ3. Στο διάλυμα Υ4: $\text{CaCl}_2 \longrightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Ca}^{2+}$

Τα ιόντα Cl^- και Ca^{2+} δεν αντιδρούν με το νερό, αφού προέρχονται από ισχυρό οξύ (HCl) και ισχυρή βάση $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ αντίστοιχα.

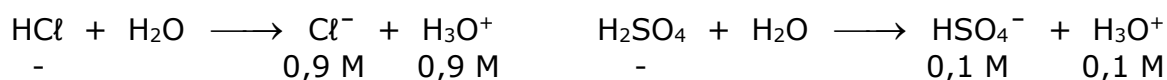
Επομένως, το pH του Υ4 καθορίζεται από την αντίδραση ιοντισμού του νερού:



Δηλαδή $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-7} \text{ M}$ και $\text{pH} = 7$.

Δ4. Είναι $n_{\text{HCl}} = 1 \cdot 0,9 = 0,9 \text{ mol}$ και $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 0,1 = 0,1 \text{ mol}$

Άρα, στο διάλυμα Υ6: $c_{\text{HCl}} = \frac{0,9 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,9 \text{ M}$ και $n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0,1 \text{ M}$



και: $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
 $\begin{array}{cccc} 0,1-x & & x & 1+x \quad (\text{M}) \end{array}$

Είναι $a_2=0,01$, δηλαδή $\frac{x}{0,1}=0,01$, άρα $x=0,001$.

Ο βαθμός ιοντισμού $a_2 < 0,1$, οπότε γίνονται προσεγγίσεις. Επομένως:

- $[H_3O^+] = 1+x \approx 1$ M, οπότε $pH=0$

- $K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \approx \frac{1 \cdot 0,001}{0,1} \Rightarrow K_{a2}=0,01$

Δ5. $16 HCl + 2 KMnO_4 \longrightarrow 5 Cl_2 + 2 MnCl_2 + 2 KCl + 8 H_2O$ (1)

Για κάθε 16 μόρια HCl που αντιδρούν, οξειδώνονται τα 10 προς Cl_2 (τα 5 μόρια Cl_2 περιέχουν 10 άτομα Cl με A.O.=0, τα οποία στο HCl είχαν A.O.=-1)

Δηλαδή, οξειδώνεται ποσοστό $\frac{10}{16} \cdot 100\% = 62,5\%$ του HCl.

Δ6. Το διάλυμα $KMnO_4$ περιέχει $n=0,5 \cdot 0,01=0,005$ mol $KMnO_4$.

Σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (1):

Για να αποχρωματιστούν πλήρως 2 mol $KMnO_4$ απαιτούνται 16 mol HCl

Για να αποχρωματιστούν πλήρως 0,005 mol $KMnO_4$ απαιτούνται $;=0,04$ mol HCl

Προσθέσαμε 32 mL του διαλύματος Y2, που περιέχουν $n=1 \cdot 0,032=0,032$ mol HCl, δηλαδή ποσότητα μικρότερη από αυτή που απαιτείται για τον πλήρη αποχρωματισμό. Επομένως, το διάλυμα $KMnO_4$ δεν θα αποχρωματιστεί πλήρως.

Δ7. Στο διάλυμα Y4: $CaCl_2 \longrightarrow 2 Cl^- + Ca^{2+}$

Σε 1 L του διαλύματος Y4 περιέχονται 0,1 mol $CaCl_2$, από τη διάσταση των οποίων προκύπτουν 0,2 mol Cl^- και 0,1 mol Ca^{2+} , συνολικά 0,3 mol σωματιδίων, οπότε η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων σωματιδίων στο Y4 είναι $c_{4(ολ)}=0,3$ M, και η ωσμωτική του πίεση $P_A=c_{4(ολ)}RT=0,3RT$.

Το υδατικό διάλυμα της γλυκόζης 0,2 M είναι μοριακό, οπότε η ωσμωτική του πίεση είναι $P_B=0,2RT < P_A$.

Όταν τα διαλύματα αυτά τοποθετηθούν στα μέρη A και B του κυλινδρικού δοχείου αντίστοιχα, θα παρατηρηθεί ώσμωση, δηλαδή διάχυση περισσότερων μορίων νερού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης, από το υποτονικό διάλυμα B προς το υπερτονικό διάλυμα A. Έτσι η μεμβράνη θα μετακινηθεί προς τα δεξιά (προς το B). Όταν η μεμβράνη σταθεροποιηθεί, τα δύο διαλύματα θα έχουν πλέον ίσες Π άρα και συγκεντρώσεις σε διαλυμένα σωματίδια.

Αν είναι V_A ο τελικός όγκος του μέρους A, το οποίο περιέχει συνολικά 0,3 mol σωματιδίων, και V_B ο τελικός όγκος του μέρους B, το οποίο περιέχει 0,2 mol σωματιδίων, θα ισχύει $c_{A(ολ)}=c_B$, δηλαδή $\frac{0,3}{V_A} = \frac{0,2}{V_B}$ ή $V_A=1,5V_B$ (1)

Ο συνολικός όγκος του δοχείου είναι 2 L, οπότε θα ισχύει $V_A+V_B=2$ L (2)

Από τις (1) και (2) προκύπτει $V_A=1,2$ L και $V_B=0,8$ L.