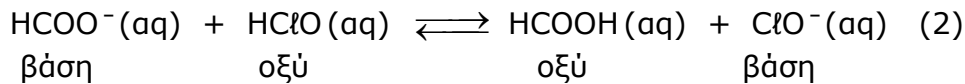
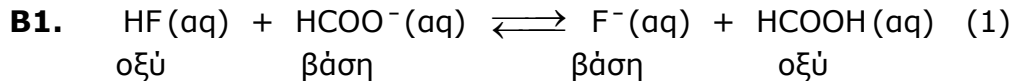


## ΘΕΜΑ Α

**A1. α    A2. β    A3. δ    A4. α    A5. Λ - Λ - Λ - Λ - Λ**

## ΘΕΜΑ Β



Γνωρίζουμε ότι η ισορροπία μιας πρωτολυτικής αντίδρασης είναι μετατοπισμένη προς την κατεύθυνση που σχηματίζονται το ασθενέστερο οξύ και η ασθενέστερη βάση. Οπότε:

- Αφού η (1) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, το οξύ HF είναι ισχυρότερο από το οξύ HCOOH (HCOOH < HF).
- Αφού η (2) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, το οξύ HCOOH είναι ισχυρότερο από το οξύ HClO (HClO < HCOOH).

Επομένως, η κατάταξη των τριών οξέων κατά αύξουσα ισχύ είναι:

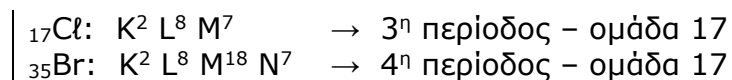


### **B2. ΣΩΣΤΟ το (iii)**

Οι συντακτικοί τύποι των τριών οξέων είναι: H-O-ClO, H-O-BrO και H-O-ClO<sub>2</sub>. Τα άτομα O, Cl και Br, ως άτομα ηλεκτραρνητικών στοιχείων, προκαλούν -I επαγωγικό φαινόμενο, το οποίο πολώνει εντονότερα τον δεσμό H-O, με συνέπεια να αποσπάται ευκολότερα το H<sup>+</sup>, δηλαδή αυξάνει την ισχύ του οξέος.

Το οξύ HClO<sub>3</sub> είναι ισχυρότερο από το οξύ HClO<sub>2</sub>, καθώς το μόριό του έχει ένα άτομο O παραπάνω: HClO<sub>2</sub> < HClO<sub>3</sub>.

Το οξύ HClO<sub>2</sub> είναι ισχυρότερο από το οξύ HBrO<sub>2</sub>, καθώς το Cl έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το Br: HBrO<sub>2</sub> < HClO<sub>2</sub>.



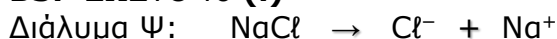
Σε μια ομάδα του Π.Π., η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω.

Δηλαδή, η κατάταξη των τριών οξέων κατά αυξανόμενη ισχύ είναι:

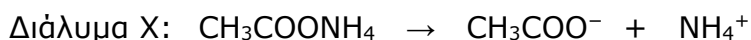


Εφόσον τα τρία διαλύματα έχουν την ίδια τιμή pH, προφανώς τη μικρότερη συγκέντρωση θα έχει το διάλυμα που περιέχει το ισχυρότερο οξύ, δηλαδή το Δ3 (HClO<sub>3</sub>) και τη μεγαλύτερη το διάλυμα που περιέχει το ασθενέστερο οξύ, δηλαδή το Δ2 (HBrO<sub>2</sub>): c<sub>3</sub> < c<sub>1</sub> < c<sub>2</sub>.

### **B3. ΣΩΣΤΟ το (i)**



Τα ιόντα Na<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup> του άλατος δεν αντιδρούν με το νερό, καθώς το μεν κατιόν Na<sup>+</sup> προέρχεται από την ισχυρή βάση NaOH, το δε ανιόν Cl<sup>-</sup> αποτελεί τη συζυγή βάση του ισχυρού οξέος HCl. Επομένως, το διάλυμα είναι ουδέτερο (pH=7).



Το διάλυμα περιέχει τα ιόντα NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> σε ίσες συγκεντρώσεις, όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση. Και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το νερό, καθώς το κατιόν NH<sub>4</sub><sup>+</sup> αποτελεί το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH<sub>3</sub> ενώ το ανιόν CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> αποτελεί τη συζυγή βάση του ασθενούς οξέος CH<sub>3</sub>COOH:

$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_3\text{O}^+$  και  $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$   
 Το διάλυμα έχει  $\text{pH}=7$  (όσο και το διάλυμα  $\text{NaCl}$ ), επομένως θα ισχύει:

$$K_{\alpha \text{NH}_4^+} = K_{\beta \text{CH}_3\text{COO}^-} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{\beta \text{NH}_3}} = \frac{K_w}{K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}}} \Rightarrow K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}} = K_{\beta \text{NH}_3}, \text{ δηλαδή } K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

**B4.** Σωστό το **(β)**  $\rightarrow \Delta \text{pH} < 0$

Αρχικά, πρέπει να εξετάσουμε αν το οξύ  $\text{HA}$  είναι ισχυρό ή ασθενές.

Διάλυμα  $\Delta 1$ :  $\text{HA } c_1, \text{ pH}=2 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$

Ο βαθμός ιοντισμού του  $\text{HA}$  είναι  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_1} = \frac{10^{-2}}{c_1}$

Αραιώνεται όγκος  $V_1=0,01 \text{ L}$  του  $\Delta 1$  και προκύπτει διάλυμα  $\Delta 3$  όγκου  $V_3=1 \text{ L}$ . Έστω  $c_3$  η συγκέντρωση του διαλύματος  $\Delta 3$ .

Θα ισχύει  $n_{\text{HA}(\Delta 1)} = n_{\text{HA}(\Delta 3)}$ , δηλαδή  $c_1 \cdot V_1 = c_3 \cdot V_3 \Rightarrow c_1 \cdot 0,01 = c_3 \cdot 1 \Rightarrow c_3 = \frac{c_1}{100}$

Τελικό διάλυμα  $\Delta 3$ :  $\text{HA } c_3, \text{ pH}=3 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$

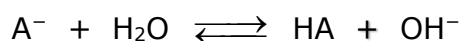
Ο βαθμός ιοντισμού του  $\text{HA}$  είναι  $\alpha' = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c_3} = \frac{10^{-3}}{10^{-2} \cdot c_1} = \frac{10^{-1}}{c_1} > \alpha$

Συμπέρασμα: Το  $\text{HA}$  είναι ασθενές οξύ, του οποίου ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης, σύμφωνα με τον νόμο του Ostwald. (Αν ήταν ισχυρό, ο  $\alpha$  θα παρέμενε σταθερός και ίσος με 1, ανεξαρτήτως  $c$ ).

Εναλλακτικά: Έστω ότι το  $\text{HA}$  είναι ισχυρό οξύ. Τότε, η συγκέντρωση του  $\Delta 1$  θα είναι  $c_1 = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ M}$ . Με την αραιώση σε 100πλάσιο όγκο η συγκέντρωση γίνεται 100 φορές μικρότερη, δηλαδή στο τελικό διάλυμα  $\Delta 3$  η  $c_3 = 10^{-4} \text{ M}$ . Εφόσον θεωρήσαμε ότι το  $\text{HA}$  είναι ισχυρό οξύ, στο  $\Delta 3$  θα είχαμε τότε και  $[\text{H}_3\text{O}^+] = c_3 = 10^{-4} \text{ M}$ , δηλαδή  $\text{pH}=4$ . Όμως, στο  $\Delta 3$  το  $\text{pH}=3$ . Άρα το  $\text{HA}$  είναι ασθενές οξύ.

Διάλυμα  $\Delta 2$  ( $\text{NaA } c_2$ ):  $\text{NaA} \longrightarrow \text{A}^- + \text{Na}^+$

Το κατιόν  $\text{Na}^+$  δεν αντιδρά με το νερό, καθώς προέρχεται από την ισχυρή βάση  $\text{NaOH}$ . Αντίθετα, το ανιόν  $\text{A}^-$  αντιδρά, ως συζυγής βάση του ασθενούς οξέος  $\text{HA}$ :



Παράγονται ανιόντα  $\text{OH}^-$ , επομένως το διάλυμα  $\Delta 2$  είναι αλκαλικό.

Κατά την αραιώση αλκαλικού διαλύματος, μειώνεται η συγκέντρωσή του, με συνέπεια να μειώνεται και η συγκέντρωση  $[\text{OH}^-]$ . Έτσι, η τιμή του  $\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$  αυξάνεται, οπότε η τιμή του  $\text{pH}$  μειώνεται, αφού  $\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = \text{σταθ.}$  ( $\theta$ : σταθ.)

## ΘΕΜΑ Γ

**Γ1.** ΣΩΣΤΟ το **(ii)** A:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2\text{OH}$

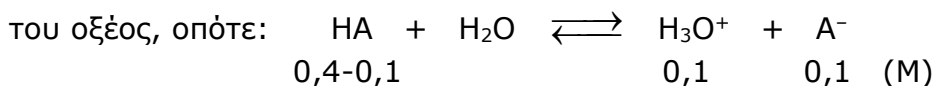
B:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$

Γ:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{I} - \text{CH}_3$

Δ:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3$

E:  $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

**Γ2.α)** Διάλυμα Α: Ιοντίζεται το 25% του ΗΑ, δηλαδή ιοντίζονται  $0,25 \cdot 0,4 = 0,1$  Μ



Είναι  $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{0,1 \cdot 0,1}{0,3} = \frac{1}{30}$  (ΠΡΟΣΟΧΗ: ΔΕΝ γίνονται προσεγγίσεις!)

Η συγκέντρωση  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1}$  Μ, επομένως  $\text{pH} = 1$ .

**β)** Διάλυμα Β: Η μάζα του διαλύματος είναι  $m = 200 + 18 = 218$  g.

Από την πυκνότητα του διαλύματος μπορούμε να υπολογίσουμε τον όγκο του:

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ άρα } V = \frac{m}{\rho} = \frac{218 \text{ g}}{1,09 \text{ g/mL}} = 200 \text{ mL ή } 0,2 \text{ L}$$

Η ποσότητα της γλυκόζης είναι  $n = \frac{m}{M_r} = \frac{18}{x}$  mol, όπου x η  $M_r$  της γλυκόζης, οπότε

η συγκέντρωση του διαλύματος είναι  $c_B = \frac{18/x \text{ mol}}{0,2 \text{ L}} = \frac{90}{x} \text{ M}$

Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος Β είναι  $\Pi_B = c_B \cdot R \cdot T = \frac{90}{x} \cdot R \cdot T$  (1)

Στο διάλυμα Α, η συνολική συγκέντρωση διαλυμένων σωματιδίων είναι:

$$c_{A \text{ ολ}} = [\text{HA}] + [\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{A}^-] = 0,3 + 0,1 + 0,1 = 0,5 \text{ M}$$

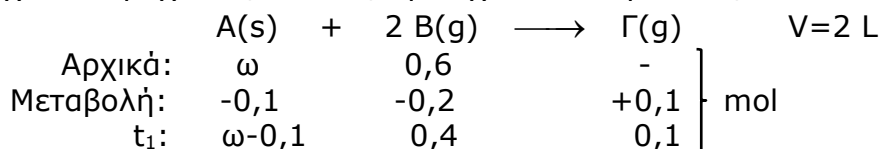
Έτσι, η ωσμωτική πίεση του διαλύματος Α είναι  $\Pi_A = c_{A \text{ ολ}} \cdot R \cdot T = 0,5 \cdot R \cdot T$  (2)

Τα διαλύματα βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία και είναι ισοτονικά, δηλαδή

$\Pi_A = \Pi_B$ , οπότε από τις (1) και (2) προκύπτει  $\frac{90}{x} = 0,5$  και τελικά  $x = 180$ .

Δηλαδή, η ζητούμενη σχετική μοριακή μάζα της γλυκόζης είναι  $M_r = 180$ .

**Γ3.α)** Έστω ω mol η αρχική ποσότητα του στερεού Α. Μέχρι τη χρονική στιγμή  $t_1$  έχουν παραχθεί 0,1 mol Γ, άρα έχουν αντιδράσει 0,1 mol Α και 0,2 mol Β:



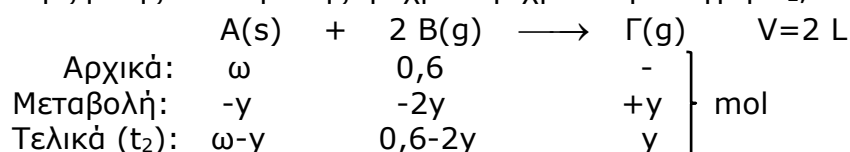
Η αντίδραση είναι απλή, επομένως ο νόμος ταχύτητας είναι:  $u = k \cdot [\text{B}]^2$

Τη χρονική στιγμή  $t=0$ :  $[\text{B}]_0 = \frac{0,6 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,3 \text{ M}$  άρα  $u_0 = k \cdot [\text{B}]_0^2 = k \cdot 0,09$  (1)

Τη χρονική στιγμή  $t_1$ :  $[\text{B}]_1 = \frac{0,4 \text{ mol}}{2 \text{ L}} = 0,2 \text{ M}$  άρα  $u_1 = k \cdot [\text{B}]_1^2 = k \cdot 0,04$  (2)

Διαιρώντας τις (2), (1) κατά μέλη, προκύπτει:  $\frac{u_1}{u_0} = \frac{4}{9}$

**β)** Από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι τη χρονική στιγμή  $t_2$ , που αυτή ολοκληρώνεται:



Τη χρονική στιγμή  $t_2$ :  $n_{\text{ολ αερίων}} = 0,4$  mol, άρα  $0,6 - 2y + y = 0,4$  και τελικά  $y = 0,2$ .

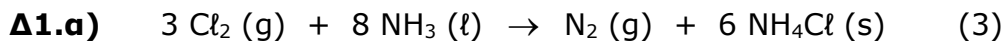
Η μέση ταχύτητα της αντίδρασης από την έναρξή της ( $t=0$ ) μέχρι τη χρονική

$$\text{στιγμή } t_2=100 \text{ s είναι: } u = \frac{\Delta[\Gamma]}{\Delta t} = \frac{\frac{y}{2} \text{ M}}{100 \text{ s}} = \frac{\frac{0,2}{2} \text{ M}}{100 \text{ s}} = 10^{-3} \text{ M}\cdot\text{s}^{-1}$$

**γ)** Στην τελική κατάσταση είναι  $n_B=0,6-0,4=0,2 \text{ mol}$ , δηλαδή περισσεύει B. Εφόσον η αντίδραση είναι μονόδρομη και περισσεύει το αντιδρών B, οπωσδήποτε το άλλο αντιδρών, το στερεό A θα έχει εξαντληθεί -αλλιώς η αντίδραση θα συνεχιζόταν. Άρα τελικά  $n_A=\omega-\gamma=0 \Rightarrow \omega=\gamma=0,2$ .

Δηλαδή, η αρχική ποσότητα του στερεού A ήταν  $0,2 \text{ mol} \rightarrow \Sigma\Omega\text{ΣΤΟ το (ii)}$

## ΘΕΜΑ Δ



**β)** Το χλώριο ανάγεται από A.O.=0 στο αντιδρών  $\text{Cl}_2$  σε A.O.=-1 στο προϊόν  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Επομένως, το  $\text{Cl}_2$  είναι το οξειδωτικό σώμα στην αντίδραση (3).

**γ)** Παράχθηκαν  $n = \frac{10,7}{53,5} = 0,2 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$  ( $M_r=53,5$ )

Σύμφωνα με την (3), για να παραχθούν  $0,2 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$ , πρέπει να αντέδρασαν  $0,1 \text{ mol Cl}_2$ .

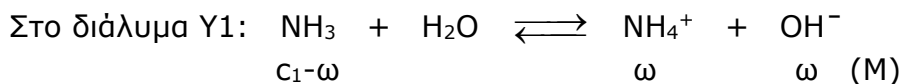
Αυτή η ποσότητα  $\text{Cl}_2$ , σε συνθήκες STP, καταλαμβάνει όγκο  $V=0,1 \cdot 22,4=2,24 \text{ L}$ .

**Δ2.** Τα  $x \text{ L NH}_3(\text{g})$  (STP) είναι  $n = \frac{x}{22,4} \text{ mol}$ , οπότε η συγκέντρωση του αρχικού

$$\text{διαλύματος NH}_3 \text{ είναι } c = \frac{x/22,4 \text{ mol}}{0,5 \text{ L}} = \frac{x}{11,2} \text{ M}$$

Αραιώνεται όγκος  $V=0,01 \text{ L}$  του διαλύματος αυτού σε τελικό όγκο  $V_1=0,1 \text{ L}$ . Αν  $c_1$  είναι η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος ( $Y_1$ ), θα ισχύει:  $n_{\text{NH}_3 (\text{αρχ})} = n_{\text{NH}_3 (Y_1)}$

$$\text{δηλαδή } c \cdot V = c_1 \cdot V_1 \Rightarrow \frac{x}{11,2} \cdot 0,01 = c_1 \cdot 0,1 \Rightarrow c_1 = \frac{x}{112} \text{ M} \quad (1)$$



Είναι  $\text{pH}=11$ , άρα  $\text{pOH}=3 \Rightarrow [\text{OH}^-]=10^{-3} \text{ M}$ , δηλαδή  $\omega=10^{-3}$ .

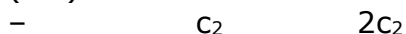
$$K_{b \text{ NH}_3} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{10^{-3} \cdot 10^{-3}}{c_1} \Rightarrow c_1 = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{Από την (1) προκύπτει τότε: } \frac{x}{112} = 0,1 \text{ ή } x = 11,2$$

**β)** Δίνεται ότι η ποσότητα των ιόντων  $\text{OH}^-$  στο  $Y_2$  είναι 100πλάσια αυτής στο  $Y_1$ , δηλαδή ισχύει:  $[\text{OH}^-]_2 \cdot V_2 = 100 \cdot [\text{OH}^-]_1 \cdot V_1 \quad (2)$

Στο διάλυμα  $Y_1$  είναι  $[\text{OH}^-]_1=10^{-3} \text{ M}$  και  $V_1=0,1 \text{ L}$ .

Στο διάλυμα  $Y_2$ : Αν είναι  $c_2$  η συγκέντρωση του  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , τότε από τη διάστασή του προκύπτει:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ OH}^-$



Δηλαδή  $[\text{OH}^-]_2=2c_2$ , ενώ ο όγκος του διαλύματος είναι  $V_2=1 \text{ L}$ .

Αντικαθιστώντας στην (2) προκύπτει:  $2c_2 \cdot 1 = 100 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1$  και τελικά  $c_2=0,005 \text{ M}$

**γ)** Σωστό το **(ii)**

Αιθυλαμίνη:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$  // Αμμωνία:  $\text{H-NH}_2$

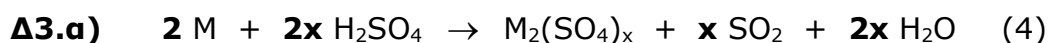
Στο μόριο της αμμωνίας το άτομο N είναι ενωμένο με 3 άτομα H, ενώ στο μόριο της αιθυλαμίνης είναι ενωμένο με 2 άτομα H και ένα αιθύλιο ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$ ).

Οι υποκαταστάτες αυτοί προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο, που προσδίδει στη βάση μεγαλύτερη ικανότητα να έλκει  $\text{H}^+$  και, επομένως, αυξάνει την ισχύ της.

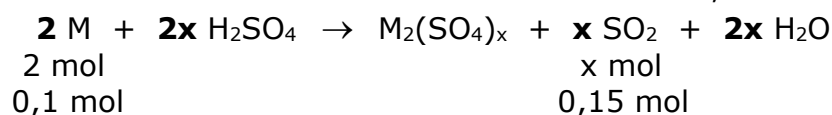
Ο υποκαταστάτης  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$  προκαλεί εντονότερο επαγωγικό φαινόμενο από το H-, επομένως η αιθυλαμίνη είναι ισχυρότερη βάση από την αμμωνία.

Τα διαλύματα Y1 και Y3 περιέχουν  $\text{NH}_3$  και  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  με την ίδια c. Το διάλυμα Y1 έχει  $\text{pH}=11$ .

Εφόσον η  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$  είναι ισχυρότερη βάση από την  $\text{NH}_3$ , το διάλυμα Y3 θα είναι περισσότερο αλκαλικό από το Y1, δηλαδή θα έχει τιμή  $\text{pH}>11$ .



**β)** Αντέδρασαν 0,1 mol M και παράχθηκαν  $n = \frac{3,36}{22,4} = 0,15$  mol  $\text{SO}_2$ . Οπότε:



Θα ισχύει:  $\frac{2}{0,1} = \frac{x}{0,15} \Rightarrow x=3$

Τα 2 mol M αντιδρούν με  $2x=6$  mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , επομένως τα 0,1 mol M αντέδρασαν με 0,3 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Δηλαδή στα 100 mL ή 0,1 L του διαλύματος Y περιέχονταν 0,3 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , οπότε η συγκέντρωσή του ήταν:  $c = \frac{0,3 \text{ mol}}{0,1 \text{ L}} = 3 \text{ M}$