

ΘΕΜΑ Α

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

ΘΕΜΑ Β

B1. Ιοντισμός της NH_3 στο νερό: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{NH}_4^+$ (I)

- Η NH_3 είναι βάση σύμφωνα με τη θεωρία του *Arrhenius*, αφού κατά τη διάλυσή της στο νερό παρέχει ανιόντα OH^- , που προκύπτουν από την αντίδραση (I).

- Η NH_3 είναι βάση σύμφωνα με τη θεωρία των *Brønsted-Lowry*, αφού στην αντίδραση (I) κάθε μόριο NH_3 δέχεται πρωτόνιο από μόριο νερού.

Συζυγής βάση της NH_3 : NH_2^-

Καύση της NH_3 : $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ (1)

$4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \longrightarrow 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$ (2)

B2. A: $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CH}$ B: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Γ: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ Δ: CH_3CHO

E: CH_3COCH_3 Z: CH_3OH Θ: HCOOH

B3.α. Το ${}^3\text{Li}$ ($\text{K}^2 \text{L}^1$) είναι αλκάλιο, δηλαδή μέταλλο της ομάδας 1 (IA), οπότε σχηματίζει με το H (αμέταλλο) ιοντικό δεσμό.

Ο ιοντικός δεσμός είναι πολύ ισχυρός δεσμός, με συνέπεια οι ιοντικές ενώσεις να είναι στερεά κρυσταλλικά σώματα με υψηλά σημεία τήξεως και βρασμού.

β. Μεταξύ των μορίων του HF (πολικά μόρια με δεσμό H-F) ασκούνται δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις London. Μεταξύ των μορίων του HCl, όπως και μεταξύ των μορίων του HBr (πολικά μόρια χωρίς δεσμό H-F,O,N), ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London.

Το HF παρουσιάζει το υψηλότερο σημείο βρασμού, επειδή μεταξύ των μορίων του αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, πολύ ισχυρότεροι από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και London που ασκούνται μεταξύ των μορίων HCl ή HBr.

γ. Η διπολική ροπή των μορίων HCl είναι μεγαλύτερη αυτής των μορίων HBr (αφού το Cl έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το Br), με συνέπεια οι δυνάμεις διπόλου-διπόλου να είναι ισχυρότερες στο HCl, όμως το HBr έχει $M_r = 81$, δηλαδή υπερδιπλάσια αυτής του HCl ($M_r = 36,5$), με συνέπεια οι δυνάμεις London να είναι πολύ πιο ισχυρές στο HBr. Προφανώς, η συνολική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων (διπόλου-διπόλου και London) είναι μεγαλύτερη στο HBr και γι' αυτό το HBr έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από το HCl.

B4.α) $2 \text{H}_2\overset{-1}{\text{O}}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\overset{-2}{\text{O}} + \overset{0}{\text{O}}_2$ (1)

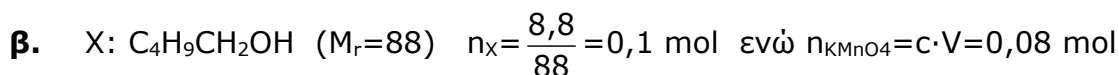
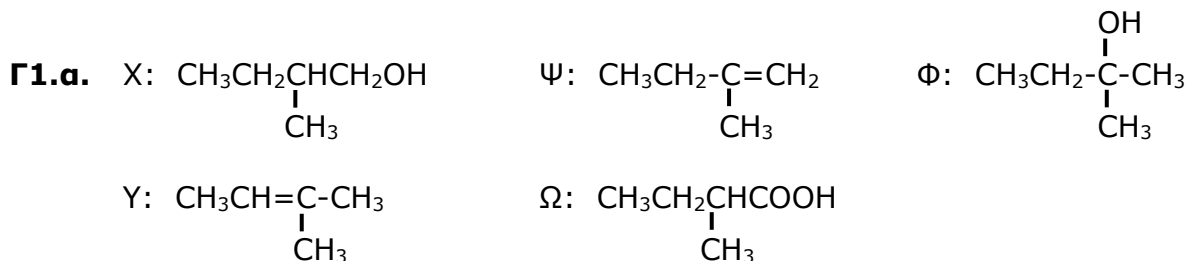
Στο H_2O_2 το οξυγόνο έχει Α.Ο.=-1. Στην αντίδραση (1), ένα μέρος του οξυγόνου που περιέχεται στο H_2O_2 οξειδώνεται σε Α.Ο.=0 (στο O_2), ενώ το υπόλοιπο ανάγεται σε Α.Ο.=-2 (στο H_2O).

β) $2\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2)

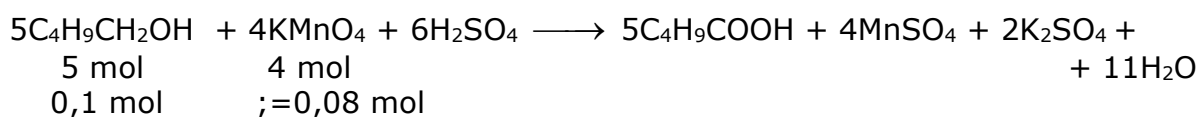
$\text{PbS} + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ (3)

$2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ (4)

ΘΕΜΑ Γ

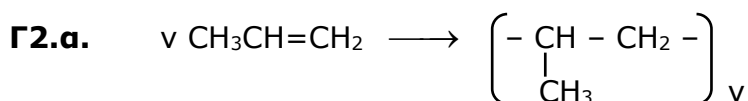


Η αλκοόλη X οξειδώνεται πλήρως από το διάλυμα $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$:



Δηλαδή, τα 0,1 mol της X αντιδρούν πλήρως με (δηλαδή αποχρωματίζουν πλήρως μέχρι) 0,08 mol KMnO_4 .

Το διάλυμα περιέχει ακριβώς 0,08 mol KMnO_4 , επομένως αποχρωματίζεται πλήρως.



β. Σύμφωνα με την παραπάνω χημική εξίσωση, όταν πολυμερίζεται ποσότητα 10 mol προπενίου παράγονται $\frac{10}{v}$ mol πολυμερούς.

Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο $V=10 \text{ L}$, θερμοκρασία $T=273+27=300 \text{ K}$, ωσμωτική πίεση $\Pi=0,0246 \text{ atm}$ και περιέχει $n=\frac{10}{v}$ mol πολυμερούς.

$$\text{Ισχύει } \Pi = \frac{n \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow 0,0246 = \frac{\frac{10}{v} \cdot 0,082 \cdot 300}{10} \Rightarrow v = 1000$$

Δηλαδή, κάθε μόριο πολυμερούς σχηματίζεται από 1000 μόρια μονομερούς.

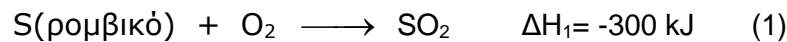
γ. Στο μόριο $\overset{3}{\text{C}}\text{H}_3\overset{2}{\text{C}}\text{H}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2$:

- τα άτομα $\overset{1}{\text{C}}$ και $\overset{2}{\text{C}}$ εμφανίζουν υβριδικά τροχιακά sp^2 , καθώς σχηματίζουν 1 διπλό και δύο απλούς δεσμούς, δηλαδή 3σ και 1π δεσμούς,
- το άτομο $\overset{3}{\text{C}}$ εμφανίζει υβριδικά τροχιακά sp^3 , καθώς σχηματίζει 4 απλούς δεσμούς, δηλαδή 4σ δεσμούς.

Στην επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυμερούς, όλα τα άτομα C εμφανίζουν υβριδικά τροχιακά sp^3 , καθώς σχηματίζουν 4 απλούς δεσμούς, δηλαδή 4σ δεσμούς.

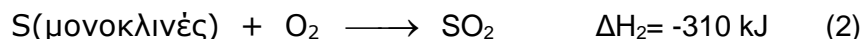
Γ3.α. Η ποσότητα του ρομβικού θείου είναι $n_{S(\text{ρομβικό})} = \frac{8}{32} = 0,25 \text{ mol}$

Όταν καίγονται 0,25 mol ρομβικού θείου, εκλύονται 75 kJ, οπότε από την καύση 1 mol ρομβικού θείου εκλύονται 300 kJ:



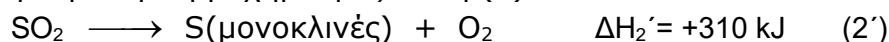
Η ποσότητα του μονοκλινούς θείου είναι $n_{S(\text{μονοκλινές})} = \frac{48}{32} = 1,5 \text{ mol}$

Όταν καίγονται 1,5 mol μονοκλινούς θείου, εκλύονται 465 kJ, οπότε από την καύση 1 mol μονοκλινούς θείου εκλύονται 310 kJ:

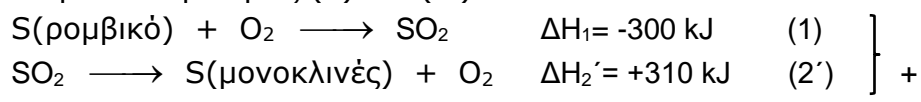


Εφαρμόζοντας τους νόμους Lavoisier-Laplace και Hess, εργαζόμαστε ως εξής:

- Αντιστρέφουμε τη θερμοχημική εξίσωση (2):

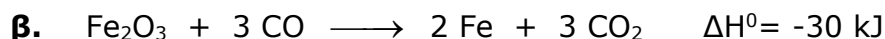


- Προσθέτουμε κατά μέλη τις (1) και (2'):



Προκύπτει: $S(\text{ρομβικό}) \longrightarrow S(\text{μονοκλινές}) \quad \Delta H = +10 \text{ kJ}$

Εφόσον η μετατροπή του ρομβικού θείου σε μονοκλινές είναι ενδόθερμη, συμπεραίνουμε ότι το μονοκλινές θείο έχει υψηλότερο ενεργειακό περιεχόμενο από το ρομβικό θείο. Επομένως, η σταθερότερη μορφή θείου είναι το ρομβικό.



Ισχύει: $\Delta H^0 = 3 \cdot \Delta H_f^0(CO_2) - \Delta H_f^0(Fe_2O_3) - 3 \cdot \Delta H_f^0(CO)$

Αντικαθιστώ τις τιμές ενθαλπιών που δίνονται: $-30 = 3 \cdot (-394) - \Delta H_f^0(Fe_2O_3) - 3 \cdot (-110)$
και προκύπτει: $\Delta H_f^0(Fe_2O_3) = -822 \text{ kJ/mol}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α. Το διάλυμα που βρίσκεται στο μέρος Α έχει συγκέντρωση $c_A = 0,2 \text{ M}$, ενώ το διάλυμα στο μέρος Β έχει συγκέντρωση $c_B = 0,4 \text{ M}$. Επομένως, θα παρατηρηθεί ώσμωση, δηλαδή διάχυση περισσότερων μορίων νερού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης, από το αραιότερο (υποτονικό) διάλυμα Α προς το πυκνότερο (υπερτονικό) διάλυμα Β. Έτσι, η μεμβράνη θα μετακινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή από το Β προς το Α.

β. Στο μέρος Α έχουμε αρχικά διάλυμα ζάχαρης όγκου $V_A = 0,3 \text{ L}$ και συγκέντρωσης $c_A = 0,2 \text{ M}$, οπότε η ποσότητα της ζάχαρης είναι $n_A = c_A \cdot V_A = 0,06 \text{ mol}$. Αντίστοιχα, στο μέρος Β έχουμε αρχικά διάλυμα γλυκόζης όγκου $V_B = 0,15 \text{ L}$ και συγκέντρωσης $c_B = 0,4 \text{ M}$, οπότε η ποσότητα της γλυκόζης είναι $n_B = c_B \cdot V_B = 0,06 \text{ mol}$.

Οι ποσότητες των δύο διαλυμένων ουσιών δεν μεταβάλλονται κατά την ώσμωση και τη μετακίνηση της μεμβράνης, αφού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης μετακινούνται μόνο μόρια του διαλύτη (νερού). Αν, λοιπόν, οι όγκοι των δύο

τμημάτων τελικά είναι V_A' και V_B' , οι νέες συγκεντρώσεις είναι $c_A' = \frac{0,06}{V_A'} M$ και

$$c_B' = \frac{0,06}{V_B'} M.$$

Όταν η μεμβράνη σταθεροποιηθεί, οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων στα δύο τμήματα έχουν εξισωθεί: $c_A' = c_B'$, άρα και $V_A' = V_B'$

Όμως $V_A' + V_B' = V_A + V_B = 450 \text{ mL}$, άρα οι όγκοι των δύο διαλυμάτων μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας είναι $V_A' = V_B' = 225 \text{ mL}$.

γ. Αρχικά, στο μέρος Α είναι $c_A = 0,2 M$ και η θερμοκρασία $T = 273 + 27 = 300 K$. Οπότε, η ζητούμενη ωσμωτική πίεση είναι $\Pi_A = R \cdot c_A \cdot T = 0,082 \cdot 0,2 \cdot 300 = 4,92 \text{ atm}$.

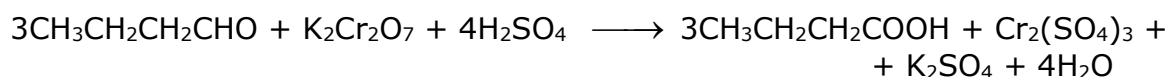
Δ2.α. Έστω ότι το μίγμα αποτελείται από $x \text{ mol}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ($M_r = 72$) και $x \text{ mol}$ της αλκοόλης Λ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$: $M_r = 74$).

Είναι $m_{\text{ολ}} = 43,8 \text{ g}$, άρα θα ισχύει $72x + 74x = 43,8$ και τελικά $x = 0,3$

Δηλαδή το μίγμα αποτελείται από $0,3 \text{ mol}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ και $0,3 \text{ mol}$ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (Λ).

β. Η ποσότητα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ που αντέδρασε είναι $n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = c \cdot V = 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ mol}$.

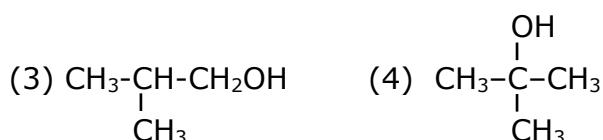
Η βουτανάλη οξειδώνεται από το διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ προς οξύ:



Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση, για την οξείδωση των $0,3 \text{ mol}$ βουτανάλης καταναλώθηκαν $0,1 \text{ mol}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

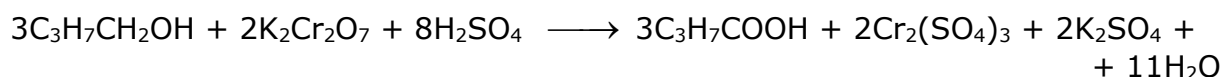
Συνεπώς, τα υπόλοιπα $0,2 - 0,1 = 0,1 \text{ mol}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ αντέδρασαν με τα $0,3 \text{ mol}$ της αλκοόλης Λ.

Οι δυνατοί Σ.Τ. της Λ είναι: (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

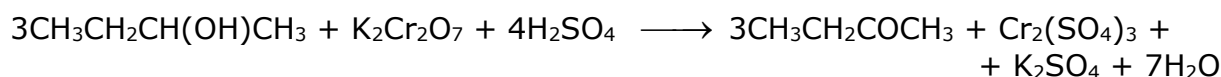


Η αλκοόλη Λ οξειδώνεται με διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, επομένως δεν μπορεί να είναι η τριτοταγής αλκοόλη (4).

Αν είναι πρωτοταγής, δηλαδή η (1) ή η (3), τότε οξειδώνεται πλήρως προς οξύ σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:



Αν είναι δευτεροταγής, δηλαδή η (2), τότε οξειδώνεται πλήρως προς κετόνη σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

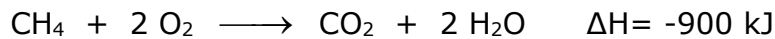


Όπως αναφέρθηκε, τα $0,3 \text{ mol}$ της αλκοόλης Λ αντέδρασαν πλήρως με $0,1 \text{ mol}$

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, δηλαδή η αναλογία mol με την οποία αντιδρούν είναι $\frac{n_\Lambda}{n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}} = \frac{0,3}{0,1} = \frac{3}{1}$,

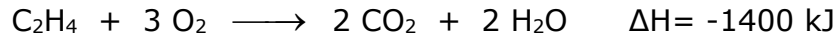
επομένως πραγματοποιήθηκε η δεύτερη αντίδραση, δηλαδή η Λ είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Δ3.α. Η θερμοχημική εξίσωση για την καύση του μεθανίου είναι:

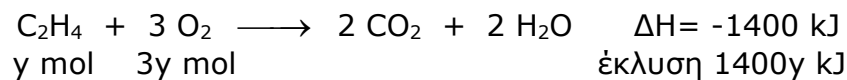
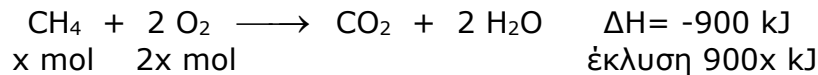


Για το αιθένιο (C_2H_4 : $M_r=28$): όταν καίγεται 1g αιθενίου εκλύονται 50 kJ, επομένως όταν καίγεται 1 mol δηλαδή 28 g αιθενίου εκλύονται $28 \cdot 50 = 1400$ kJ.

Οπότε, η θερμοχημική εξίσωση για την καύση του αιθενίου είναι:



β. Έστω x mol CH_4 και y mol C_2H_4 οι ποσότητες των δύο υδρογονανθράκων στο αρχικό μίγμα. Από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων καύσης προκύπτει:



Αντέδρασαν συνολικά $(2x+3y)$ mol O_2 , ενώ περίσσεψαν και 3 mol O_2 . Επομένως, η ποσότητα του O_2 στο αρχικό μίγμα ήταν $(2x+3y+3)$ mol.

Εφόσον το αρχικό μίγμα περιείχε συνολικά 13 mol αερίων, θα ισχύει:

$$n_{\text{CH}_4} + n_{\text{C}_2\text{H}_4} + n_{\text{O}_2} = 13 \text{ mol}, \text{ δηλαδή } x+y+(2x+3y+3)=13 \text{ ή } 3x+4y=10 \quad (1)$$

Το ποσό θερμότητας που εκλύθηκε συνολικά ήταν 3200 kJ, επομένως θα ισχύει:

$$900x + 1400y = 3200 \text{ ή } 9x+14y=32 \quad (2)$$

Από την επίλυση του συστήματος των (1) και (2) προκύπτει $x=2$ και $y=1$.

Δηλαδή, η σύσταση του αρχικού μίγματος ήταν:

