

**ΘΕΜΑ Α**

A1. Γ

A2. Δ

A3. Α

A4. Γ

A5. Α

**ΘΕΜΑ Β**

B1. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις  $c$  (mol/L ή M) των τεσσάρων διαλυμάτων.

Διάλυμα Δ<sub>1</sub>: Διαλυμένη ουσία C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> (M<sub>r</sub> = 180)

Για περιεκτικότητα 6% w/v: έχουμε πως σε όγκο V=100ml ή 0,1L διαλύματος περιέχονται m=6g διαλυμένης ουσίας.

$$C_1 = \frac{m_1}{Mr_1} = \frac{6}{180} = 1/3 \text{ M}$$

Διάλυμα Δ<sub>2</sub>: Διαλυμένη ουσία NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub> (M<sub>r</sub> = 60)

Για περιεκτικότητα 6% w/v: έχουμε πως σε όγκο V=100ml ή 0,1L διαλύματος περιέχονται m=6g διαλυμένης ουσίας.

$$C_2 = \frac{m_2}{Mr_2} = \frac{6}{60} = 1 \text{ M}$$

Διάλυμα Δ<sub>3</sub>: Διαλυμένη ουσία C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub> (M<sub>r</sub> = 342)

Για περιεκτικότητα 3,42% w/v: έχουμε πως σε όγκο V=100ml ή 0,1L διαλύματος περιέχονται m=3,42g διαλυμένης ουσίας.

$$C_3 = \frac{m_3}{Mr_3} = \frac{3,42}{342} = 0,1 \text{ M}$$

Διάλυμα Δ<sub>4</sub>: Διαλυμένη ουσία C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> (M<sub>r</sub> = 92)

Για περιεκτικότητα 4,6% w/v: έχουμε πως σε όγκο V=100ml ή 0,1L διαλύματος περιέχονται m=4,6g διαλυμένης ουσίας.

$$C_4 = \frac{m_4}{Mr_4} = \frac{4,6}{92} = 0,5 \text{ M}$$

Αφού το διάλυμα ουρίας έχει την μεγαλύτερη συγκέντρωση από τα 4, και βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία, το διάλυμα ουρίας θα έχει την μεγαλύτερη ωσμωτική πίεση

**B2.** Η ηλεκτρονιακή δομή των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση των χημικών στοιχείων, στη θεμελιώδη κατάσταση, είναι:

${}_{9}\text{F}$ :  $1s^2 2s^2 2p^5$ , 2<sup>η</sup> περίοδος και ομάδα VIIA

${}_{16}\text{S}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ , 3<sup>η</sup> περίοδος και ομάδα VIA

${}_{19}\text{K}$ :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , 4<sup>η</sup> περίοδος και ομάδα IA

Για την σύγκριση των ατομικών ακτινών, συγκρίνουμε κατά ζεύγη αφού τα στοιχεία βρίσκονται σε διαφορετική ομάδα και σε διαφορετική περίοδο.

#### Σύγκριση $r_{\text{F}}$ και $r_{\text{S}}$

Το άτομο του θείου έχει μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων και μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο (S:  $Z^* \approx 6$ , F:  $Z^* \approx 7$ ). Επομένως στο άτομο του θείου η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ασθενέστερη, οπότε το θείο έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το φθόριο.

#### Σύγκριση $r_{\text{S}}$ και $r_{\text{K}}$

Το άτομο του καλίου έχει μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων και μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο (S:  $Z^* \approx 6$ , K:  $Z^* \approx 1$ ). Επομένως στο άτομο του καλίου η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ασθενέστερη, οπότε το κάλιο έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το θείο.

Επομένως  $r_{\text{K}} > r_{\text{S}} > r_{\text{F}}$

**B3. α.** Η αύξηση της θερμοκρασίας μετατοπίζει, λόγω της αρχής του Le Chatelier, την θέση της χημικής ισορροπίας εξώθερμης αντίδρασης προς τα αριστερά οπότε η ποσότητα του  $\text{NO}_2$  θα μειωθεί όπως και η τιμή της Kc.

**β.** Αύξηση του όγκου του δοχείου έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πίεσης οπότε η θέση της χημικής ισορροπίας, λόγω της αρχής του Le Chatelier, μετατοπίζεται προς τα περισσότερα mol αερίων δηλαδή προς τα αριστερά συνεπώς η ποσότητα του  $\text{NO}_2$  θα μειωθεί. Η Kc εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία οπότε η τιμή της θα παραμείνει σταθερή αφού η θερμοκρασία δεν μεταβάλλεται.

**B4.** Ένα ρυθμιστικό διάλυμα έχει τη μέγιστη ρυθμιστική ικανότητα όταν ισχύει ότι  $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$ . Σύμφωνα με την εξίσωση Henderson-Hasselbalch, είναι:

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{βάσης}}}{c_{\text{οξέος}}}$ . Επομένως για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με  $\text{pH} = 4$  είναι ιδανικό να επιλέξουμε το ασθενές οξύ HA ( $K_{\text{a}}(\text{HA}) = 10^{-4}$ ), οπότε στο ρυθμιστικό Δ4 θα ισχύει ότι  $c_{\text{οξέος}} = c_{\text{βάσης}}$ .

Για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος  $HA - A^-$  αναμειγνύουμε  $V_1$  L από το Δ1 και  $V_3$  L από το Δ3. Αφού τα διαλύματα έχουν την ίδια αρχική συγκέντρωση, ο αριθμός των mol θα είναι:

(mol)	HA	+	KOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
Αρχικά	$0,1 V_1$		$0,1 V_3$		-		
Αντιδρούν/ Παράγονται	$-0,1 V_3$		$-0,1 V_3$		$+0,1 V_3$		
Τελικά	$0,1 (V_1 - V_3)$		-		$0,1 V_3$		

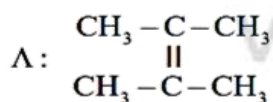
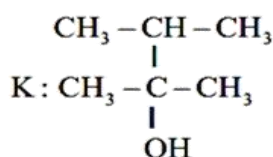
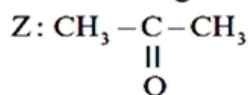
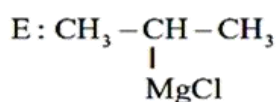
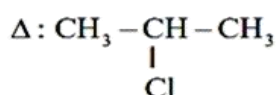
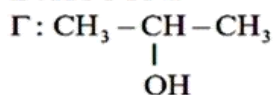
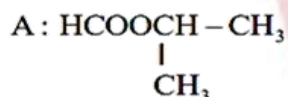
Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει το οξύ HA να βρίσκεται σε περίσσεια. Οι συγκεντρώσεις των HA και  $A^-$  είναι:

$$C_{HA} = \frac{n_{HA}}{V_4} = \frac{0,1(V_1 - V_3)}{V_1 + V_3} \quad C_{A^-} = \frac{n_{NaA}}{V_4} = \frac{0,1V_3}{V_1 + V_3}$$

Αφού ισχύει ότι  $C_{οξέος} = C_{βάσης}$ , θα βγάλω ότι  $V_1 = 2V_3$

### ΘΕΜΑ Γ

**Γ1. α.** Η Β είναι το μυρμηκικό νάτριο αφού οξειδώνεται σε  $CO_2$  και η Γ έχει 3 άτομα άνθρακα και δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση, άρα είναι η 2-προπανόλη.



Γ2. Υπολογίζουμε την Mr του αμύλου από τον εμπειρικό τύπο  $Mr = (6 \cdot 12 + 5 \cdot 16 + 10) \nu = 162\nu$ .

Στη συνέχεια υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος:

$$C = \frac{\frac{m}{Mr}}{V} = \frac{\frac{0,81}{162\nu}}{0,1} = 0,05\nu \text{ M}$$

$$\Pi = C \cdot R \cdot T \Rightarrow 0,0082 \text{ atm} = \frac{0,05 \text{ mol}}{\nu} \cdot \frac{0,082 \text{ L} \cdot \text{Atm}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \cdot 300 \text{ K} \Rightarrow \nu = \frac{0,05 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,0082} = 150.$$

Γ3. α. Ο νόμος ταχύτητας καθορίζεται από το αργό στάδιο .

$$u = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] \cdot [\text{OH}^-]$$

β.

i. Για να βρούμε την k, εφόσον ξέρουμε την αρχική ταχύτητα, χρειαζόμαστε τις αρχικές συγκεντρώσεις των αντιδρώντων. Έτσι:

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{αρχ.}} = \frac{n}{V} = \frac{1,2}{2} = 0,6 \text{ M}$$

$$[\text{NaOH}]_{\text{αρχ.}} = \frac{n}{V} = \frac{40}{2} = 0,5 \text{ M}$$

Το NaOH είναι ισχυρή βάση, άρα  $[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-]_{\text{αρχ.}} = 0,5 \text{ M}$ .

Από το νόμο της ταχύτητας έχουμε :

$$u = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3]_{\text{αρχ.}} \cdot [\text{OH}^-]_{\text{αρχ.}} \rightarrow 0,006 \frac{\text{M}}{\text{min}} = k \cdot 0,6 \text{ M} \cdot 0,5 \text{ M} \rightarrow k = 0,02 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

Αφού μετά από 4 λεπτά έχουν παραχθεί 0,4 mol αιθανόλης, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης βρίσκουμε πόσα mol έχουν αντιδράσει από κάθε αντιδρών. Αρχικά το διάλυμα περιείχε 1,2 mol  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  και 1 mol  $\text{OH}^-$

<b>mol</b>	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	+	$\text{OH}^-$	$\rightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Αρχ.	1,2		1				–
Α / Π	0,4		0,4				0,4
Τελ.	0,8		0,6				0,4

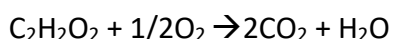
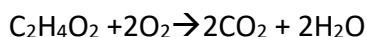
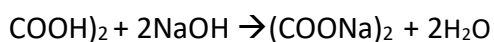
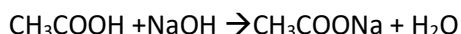
Άρα μετά από 4 λεπτά το διάλυμα περιέχει 0,8 mol  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$  και 0,6 mol  $\text{NaOH}$ .

$$[\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] = 0,4 \text{ M} \quad [\text{NaOH}] = 0,3 \text{ M}$$

Εφαρμόζοντας τον νόμο της ταχύτητας μπορούμε να υπολογίσουμε τη στιγμιαία ταχύτητα στη συγκεκριμένη χρονική στιγμή :

$$u_{t \rightarrow 4 \text{ min}} = k [\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3] \cdot [\text{OH}^-] = 0,02 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1} \cdot 0,4 \text{ M} \cdot 0,3 \text{ M} = 0,0024 \text{ M/min}$$

Γ4. α.

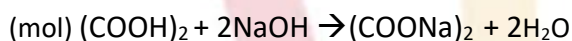


β. Έστω ότι στο αρχικό μείγμα έχουμε 2α mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και 2β mol  $(\text{COOH})_2$  οπότε κάθε μέρος θα περιέχει α mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και β mol  $(\text{COOH})_2$

Οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης είναι



αντ/παρ α α α α



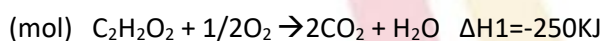
αντ/παρ β 2β β 2β

$$\text{Επομένως } n_{\text{NaOH}} = \alpha + 2\beta \text{ mol} \quad \alpha + 2\beta = 0,5 \cdot 60 \cdot 10^{-3} \rightarrow \alpha + 2\beta = 0,03 \quad (1)$$

Οι θερμοχημικές εξισώσεις είναι :



αντ/παρ α 2α 2α 2α εκλύονται 850α KJ



αντ/παρ β 1/2β 2β β εκλύονται 250β KJ

$$\text{Από την εκφώνηση έχουμε } 850\alpha + 250\beta = 1,1 \quad (2)$$

Με τη λύση του συστήματος προκύπτει  $\alpha = 0,01$  και  $\beta = 0,01$

Επομένως το αρχικό μείγμα περιέχει 0,02 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και 0,02 mol  $(\text{COOH})_2$

γ. Συγκρίνοντας τους δυο συντακτικούς τύπους φαίνεται ότι η διαφορά σχετίζεται με τους υποκαταστάτες H- και  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$  -.

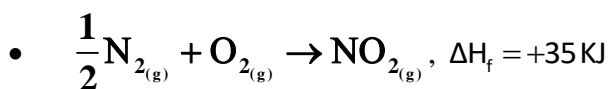
Τα αλκύλια έχουν πιο έντονο +I επαγωγικό φαινόμενο από το H -.

Όσο περισσότερο έντονο είναι το +I επαγωγικό φαινόμενο τόσο πιο ασθενές είναι το οξύ.

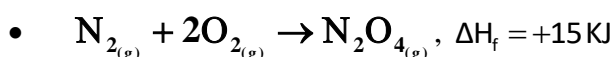
Άρα το  $\text{HCOOH}$  είναι ισχυρότερο οξύ.

**ΘΕΜΑ Δ**

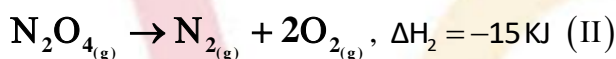
Καταρχάς θα υπολογίσουμε την ενθαλπία αντίδρασης



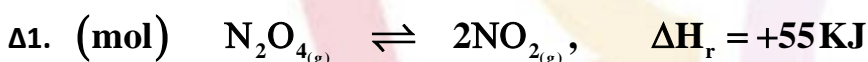
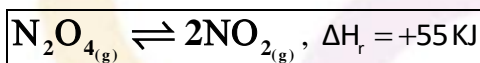
⇓ Πολλαπλασιάζουμε επί 2, τους συντελεστές και στα δύο μέλη



⇓ Αντιστρέφουμε τη φορά της εξίσωσης



Αθροίζοντας κατά μέλη τις θερμοχημικές εξισώσεις (I) και (II) έχουμε:



Αρχ.            4                            -

Αντ/παρ.       -x                            +2x    απορρόφηση q = 55x KJ

Χ.Ι              4-x                            2x

Στη Χ.Ι.:  $n_{ολ} = (4-x) + 2x \Rightarrow n_{ολ} = (4+x) \text{ mol (1)}$

40% v/v σε  $NO_2$ :  $V_{NO_2} = \frac{40}{100} V_{ολ} \text{ (2)}$

Ισχύει:  $\frac{V_{NO_2}}{V_{ολ}} = \frac{n_{NO_2}}{n_{ολ}} \xrightarrow{(2)} \Rightarrow n_{NO_2} = 0,4n_{ολ} \xrightarrow{(1)} \Rightarrow 2x = 0,4(4+x) \Rightarrow \boxed{x=1}$

1) Στη Χ.Ι. έχουμε  $\Rightarrow NO_2: 2 \cdot 1 = 2 \text{ mol}$

$N_2O_4: 4 - 1 = 3 \text{ mol}$

$$K_C = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{\left(\frac{2}{2}\right)^2}{\frac{3}{2}} \Rightarrow \boxed{K_C = \frac{2}{3}}$$

$$2) \alpha = \frac{x}{4} \Rightarrow \alpha = \frac{1}{4} \Rightarrow \boxed{\alpha = 0,25 \text{ ή } 25\%}$$

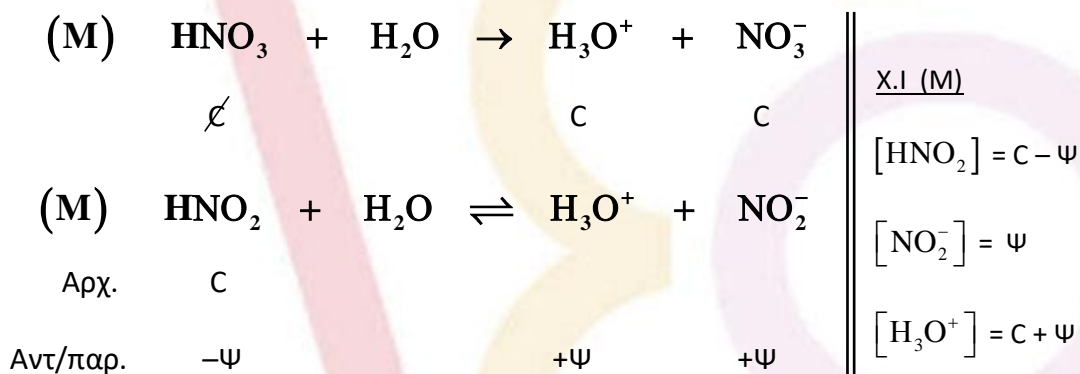
$$3) q = 55x \xrightarrow{x=1} \boxed{q = 55 \text{ KJ}}$$

**Δ2.** Έστω  $V(L)$  ο όγκος του διαλύματος, που θα προκύψει από την διάλυση του  $\text{NO}_2$

$$Y_1 : n_{\text{NO}_2} = 2 \text{ mol}$$



$$\begin{array}{ccccccc} & 2 \text{ mol} & & \text{παράγουν} & 1 \text{ mol} & \kappa' & 1 \text{ mol} \\ C_{\text{HNO}_3} = C_{\text{HNO}_2} = \frac{1}{V} = C \text{ mol/L (3)} \end{array}$$



$$\text{Έστω } \psi \ll C \Rightarrow C \pm \psi \approx C$$

$$\text{pH}=1 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-1} \text{ M} \Rightarrow \boxed{C = 0,1 \text{ M}}$$

$$K_{\alpha_{\text{HNO}_2}} \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} \Rightarrow 10^{-4} = \frac{0,1}{0,1} \Rightarrow \psi = 10^{-4}$$

$$[\text{HNO}_2]: \alpha = \frac{x}{C} \Rightarrow \alpha = \frac{10^{-4}}{10^{-1}} \Rightarrow \boxed{\alpha = 10^{-3}}$$

(Οι προσεγγίσεις  $C \pm \psi \approx C$  είναι δεκτές επειδή  $10^{-4} \ll 10^{-1}$ )

$$2) \text{ Από τη σχέση (3) } \Rightarrow \frac{1}{V} = 0,1 \Rightarrow V = 10 \text{ L}$$

Το καθένα από τα δύο ίσα μέρη του  $Y_1$  έχει όγκο  $\frac{10 \text{ L}}{2} = 5 \text{ L}$  και το κάθε συστατικό συγκέντρωση  $C = 0,1 \text{ M}$ .

1<sup>ο</sup> μέρος:

$$\text{HNO}_3: n = C \cdot V = 0,1 \cdot 5 = 0,5 \text{ mol}$$

$$\text{HNO}_2: n = 0,5 \text{ mol}$$

Διάλυμα NaOH:  $c = 0,25 \text{ M}$  και  $V = 3 \text{ L}$

$$\text{NaOH}: n = 3 \cdot 0,25 = 0,75 \text{ mol}$$

Τελικό διάλυμα:  $V = 8 \text{ L}$

$$\text{HNO}_3: 0,5 \text{ mol (ισχυρό οξύ)}$$

$$\text{HNO}_2: 0,5 \text{ mol (ασθενές οξύ)}$$

$$\text{NaOH}: 0,75 \text{ mol (ισχυρή βάση)}$$

Καταρχάς κάνουμε την εξουδετέρωση μεταξύ των ισχυρών ηλεκτρολυτών



$$\text{Αρχ.} \quad 0,5 \quad 0,75$$

$$\text{Αντ/παρ.} \quad -0,5 \quad -0,5 \quad +0,5$$

Μετά την αντίδραση:  $\text{NaOH}: 0,25 \text{ mol}$

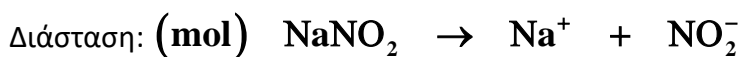


$$\text{Αρχ.} \quad 0,5 \quad 0,25$$

$$\text{Αντ/παρ.} \quad -0,25 \quad -0,25 \quad +0,25$$

Τελικά:  $\text{HNO}_2: 0,25 \text{ mol}$

$\text{NaNO}_2: 0,25 \text{ mol}$



$$\cancel{0,25}$$

$$0,25$$



