

ΘΕΜΑ Α

A1. δ **A2.** γ **A3.** δ **A4.** β **A5.** β

A6. Οξειδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων και αναγωγή η πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Το NaCl είναι ιοντική ένωση. Το άτομο του Na οξειδώνεται αφού αποβάλλει ηλεκτρόνια ενώ το Cl ανάγεται αφού προσλαμβάνει ηλεκτρόνια.

Επίσης, οξειδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξειδωσής ατόμου ή ιόντος ενώ αναγωγή η ελάττωση του αριθμού οξειδωσής ατόμου ή ιόντος. Έτσι το Na, οξειδώνεται αφού αυξάνεται ο αριθμός οξειδωσης του από 0 σε +1 ενώ το Cl ανάγεται αφού ελαττώνεται ο αριθμός οξειδωσης του από 0 σε -1.

Τέλος ο πρώτος ορισμός για την οξειδωση-αναγωγή (οξειδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο η αφαίρεση υδρογόνου από μια χημική ένωση και αναγωγή είναι η ένωση ενός στοιχείου με υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μια χημική ένωση) δεν μπορεί να ερμηνεύσει την αντίδραση $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NaCl}$ αφού δε συμμετέχει υδρογόνο ή οξυγόνο.

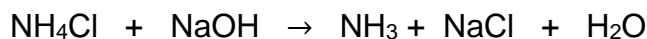
ΘΕΜΑ Β

B1.

- α.** **Λάθος**, ο δεύτερος άνθρακας είναι sp^2 υβριδισμένος.
- β.** **Σωστό**, οι φαινόλες είναι ισχυρότερα οξέα από το νερό με συνέπεια να ιοντίζονται στο νερό, ενώ είναι ασθενέστερα οξέα από το ανθρακικό οξύ οπότε δε διασπών τα ανθρακικά άλατα.

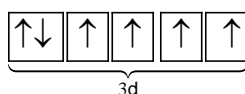


- γ.** **Λάθος**, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης οι ουσίες που υπάρχουν στο ογκομετρούμενο διάλυμα είναι η NH_3 και το NaCl



Το NaCl δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος αφού προέρχεται από ισχυρούς ηλεκτρολύτες, οπότε το ογκομετρούμενο διάλυμα στο ΙΣ έχει $\text{pH} > 7$. Ο δείκτης που θα χρησιμοποιηθεί στη συγκεκριμένη ογκομέτρηση πρέπει στη περιοχή pH που αλλάζει χρώμα να περιλαμβάνει τη τιμή pH του ΙΣ. Το ερυθρό του μεθυλίου με περιοχή pH αλλαγής χρώματος 4,5 με 6,5 δεν περιλαμβάνει τη τιμή pH του ΙΣ και είναι ακατάλληλος δείκτης για τη συγκεκριμένη ογκομέτρηση.

- δ.** **Λάθος**, Η ηλεκτρονιακή δομή για το άτομο του Fe στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ με συνέπεια το άτομο του Fe να έχει 4 μονήρη ηλεκτρόνια στην 3d υποστιβάδα



- ε.** **Λάθος**, Η προσθήκη Na στο υδατικό διάλυμα του δοχείου έχει ως αποτέλεσμα την αντίδραση του Na με το νερό:

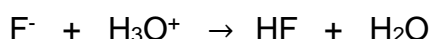
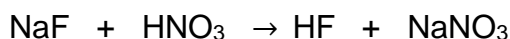


οπότε με τη προσθήκη Na θα παρατηρηθούν φυσαλίδες αερίου όποια και να είναι η οργανική ένωση στο δοχείο.

B2.

- α. Με την προσθήκη μικρής ποσότητας από το ισχυρό οξύ HNO₃ στο ρυθμιστικό διάλυμα HF/NaF το pH παραμένει πρακτικά σταθερό αφού τα H₃O⁺ από τον ιοντισμό του HNO₃ εξουδετερώνονται από τη βάση του ρυθμιστικού διαλύματος F⁻

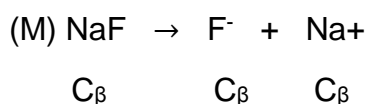
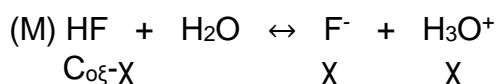
Αντιδράσεις:



- β. Σωστή απάντηση είναι η iii.

Με την αραιώση η συγκέντρωση του HF υποτετραπλασιάζεται: $C'_{\text{oξ}} = \frac{C_{\text{oξ}}}{4}$

Στο αρχικό διάλυμα, πριν την αραιώση:



$$\text{Οπότε } \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_{\text{oξ}}}$$

Στο αραιωμένο διάλυμα ομοίως ισχύει: $\alpha_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{C'_{\text{oξ}}}$

Με την αραιώση του ρυθμιστικού διαλύματος το pH δεν μεταβάλλεται αφού θεωρούμε ότι η αραιώση έγινε εντός ορίων, οπότε προκύπτει:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_1}{C_{\text{oξ}}}}{\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_2}{C'_{\text{oξ}}}} \xrightarrow{[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_2} \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{C'_{\text{oξ}}}{C_{\text{oξ}}} = \frac{4}{C_{\text{oξ}}} = \frac{1}{4} \rightarrow \boxed{\alpha_2 = 4 \cdot \alpha_1}$$

B3. Σωστή απάντηση είναι η γ.

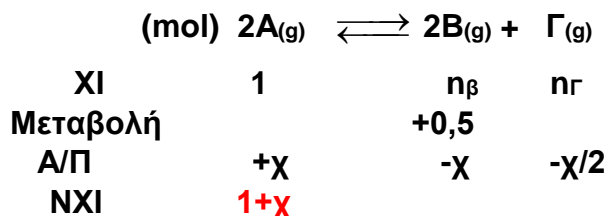
Σύμφωνα με την Αρχή Le Chatelier όταν μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες χημικής ισορροπίας (συγκέντρωση, πίεση, θερμοκρασία) η θέση της ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που τείνει να αναιρέσει τη μεταβολή που επιφέραμε.

Εφόσον λοιπόν στην αρχική ισορροπία είχαμε 1 mol A και στη νέα ισορροπία υπάρχουν στο δοχείο 1,5 mol A γίνεται αντιληπτό ότι η μεταβολή μετατόπισε την ισορροπία αριστερά.

Η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τις ενδόθερμες αντιδράσεις. Εφόσον η αντίδραση είναι ενδόθερμη η αύξηση θερμοκρασίας μετατοπίζει την ισορροπία δεξιά οπότε απορρίπτεται η α απάντηση.

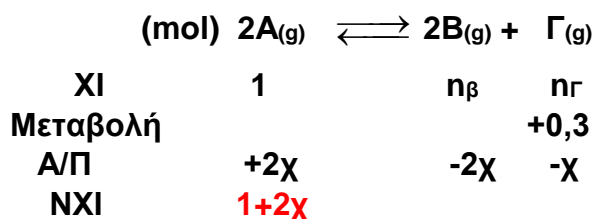
Η αύξηση του όγκου του δοχείου έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της πίεσης στο δοχείο οπότε η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα περισσότερα mol δηλαδή δεξιά (2→3) οπότε η β απάντηση απορρίπτεται.

Με προσθήκη 0,5 mol B, αυξάνεται η συγκέντρωση του B στο δοχείο με συνέπεια η ισορροπία να μετατοπίζεται αριστερά για να αναιρεθεί μερικώς η μεταβολή.



Όμως η μεταβολή δεν αναιρείται πλήρως οπότε ισχύει $\chi < 0,5 \rightarrow 1+\chi < 1,5$ οπότε με τη προσθήκη 0,5 mol B δεν είναι εφικτό να έχουμε στη νέα ισορροπία 1,5 mol A.

Συνεπώς η μόνη μεταβολή που μπορεί να έχει πραγματοποιηθεί έτσι ώστε να υπάρχουν στη νέα ισορροπία 1,5 mol A είναι η προσθήκη 0,3 mol Γ.



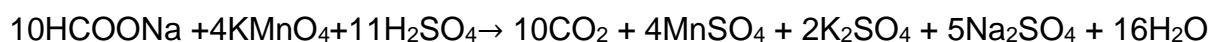
Ισχύει: $\chi < 0,3 \rightarrow 2\chi < 0,6 \rightarrow 1+2\chi < 1,6$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. α.

<p>A $CH_3CH_2C \equiv CH$</p> <p>Γ $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$</p> <p>E $CH_3CH_2C \equiv CCu$</p> <p>Θ CH_3CH_2MgCl</p> <p>Λ $CH_3CH_2CH(OMgCl)CH_3$</p>	<p>B $CH_3CH_2COCH_3$</p> <p>Δ CH_3CH_2OH</p> <p>Z CH_3CH_2Cl</p> <p>K CH_3CHO</p> <p>M $HCOONa$</p>
--	---

Γ2. β.



$$0,2 \text{ mol} \quad 0,2 \cdot 4/10 \text{ mol} = 0,08 \text{ mol}$$

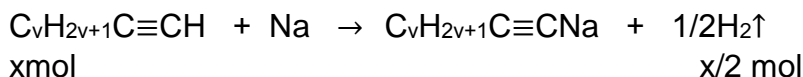
$$\text{Οπότε } V = n/C = 0,08/0,1 = 0,8L$$

Γ3. Εφόσον το μίγμα των ακόρεστων υδρογονανθράκων αντιδρά με Na συμπεραίνουμε ότι υπάρχει αλκίνιο με όξινο υδρογόνο. Συνεπώς, εφόσον έχουμε 3π δεσμούς το μίγμα περιέχει ένα αλκίνιο με όξινο H και ένα αλκένιο.

Έστω ότι στο μίγμα έχουμε x mol αλκινίου της μορφής $C_nH_{2n+1}C\equiv CH$ με $n \geq 0$ και y mol αλκενίου της μορφής $C_\mu H_{2\mu}$.

A περίπτωση: το αλκίνιο δεν είναι το αιθίνιο ($n > 0$)

Με το Na αντιδρά μόνο το αλκίνιο:



Έχουμε για το αέριο H_2 :

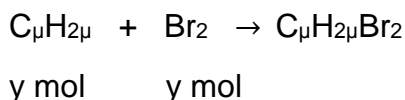
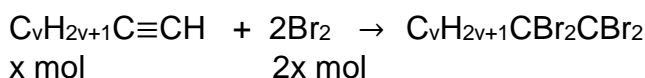
$$n = \frac{V}{Vm} \xrightarrow{STP} n = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \longrightarrow \frac{x}{2} = 0,3 \longrightarrow x = 0,6$$

Η ποσότητα του Br_2 που μπορεί να αποχρωματιστεί από ίση ποσότητα του μίγματος είναι:

$$\begin{array}{l} 100\text{mL } \Delta / \text{ τοξ} \xrightarrow{\text{περιέχονται}} 10\text{g } Br_2 \\ 1200\text{mL } \Delta / \text{ τοξ} \xrightarrow{\text{περιέχονται}} ; 120\text{g } Br_2 \end{array}$$

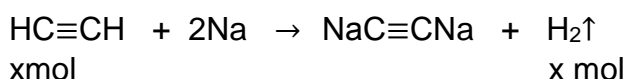
Οπότε αποχρωματίζονται από το μίγμα 120g Br_2 ή $120/160 = 0,75\text{mol } Br_2$

Αντιδράσεις:



Οπότε έχουμε $2x + y = 0,75 \rightarrow 2 \cdot 0,6 + y = 0,75 \rightarrow y = -0,45$ απορρίπτεται.

B περίπτωση: το αλκίνιο είναι το αιθίνιο ($n = 0$)



Έχουμε για το αέριο H_2 :

$$n = \frac{V}{Vm} \xrightarrow{STP} n = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \longrightarrow x = 0,3$$

Οπότε:

$$2x + y = 0,75 \rightarrow 2 \cdot 0,3 + y = 0,75 \rightarrow y = 0,15$$

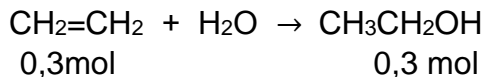
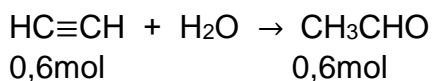
Το μίγμα έχει μάζα 12g

$$\begin{array}{l} m_1 + m_2 = 12\text{g} \\ x \cdot Mr_1 + y \cdot Mr_2 = 12 \\ 0,3 \cdot 26 + 0,15 \cdot Mr_2 = 12 \longrightarrow Mr_2 = 28 \longrightarrow 14\mu = 28 \longrightarrow \mu = 2 \end{array}$$

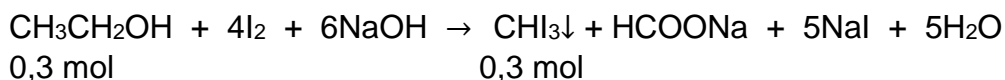
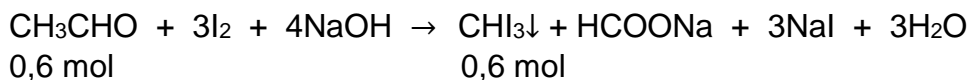
Σύσταση μίγματος: **0,3 mol $HC\equiv CH$ και 0,15 mol $CH_2=CH_2$**

β. Διπλάσια ποσότητα από το αρχικό μίγμα: 0,6 mol HC≡CH, 0,3 mol CH₂=CH₂

Αντιδράσεις:



Και οι δύο οργανικές ενώσεις που παράγονται αντιδρούν με I₂/NaOH:



Οπότε παράγονται **0,9 mol ιζήματος**.

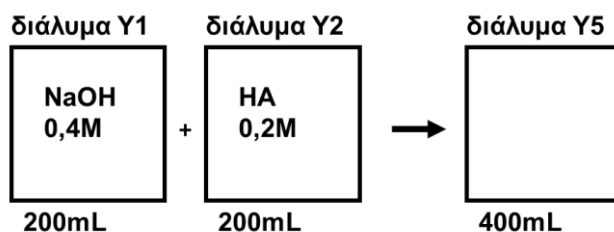
ΘΕΜΑ Δ

Δ1. α. Η συγκέντρωση του Y4 είναι : $C' = \frac{0,05 \cdot 0,2 + 0,03}{0,05} \text{M} = 0,8\text{M}$

$$\text{Ισχύει: } \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{\sqrt{\frac{K_a}{C}}}{\sqrt{\frac{K_a}{C'}}} \longrightarrow \frac{\alpha}{\alpha'} = \sqrt{\frac{C'}{C}} = \sqrt{\frac{0,8}{0,2}} = 2 \longrightarrow \boxed{\frac{\alpha}{\alpha'} = 2}$$

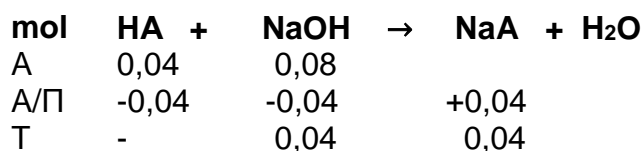
β. Με τη προσθήκη HA, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία ιοντισμού του HA μετατοπίζεται **δεξιά**.

Δ2.



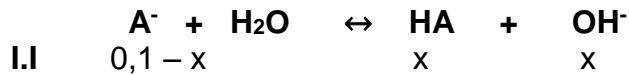
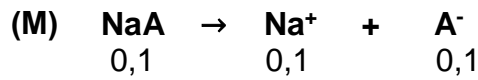
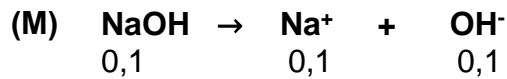
Οι ηλεκτρολύτες αντιδρούν:

Αρχικά mol: $n_{\text{NaOH}} = 0,08\text{mol}$ και $n_{\text{HA}} = 0,04\text{mol}$



Τελικές συγκεντρώσεις: $[\text{NaOH}] = \frac{0,04}{0,4} = 0,1\text{M}$ και $[\text{NaA}] = \frac{0,04}{0,4} = 0,1\text{M}$

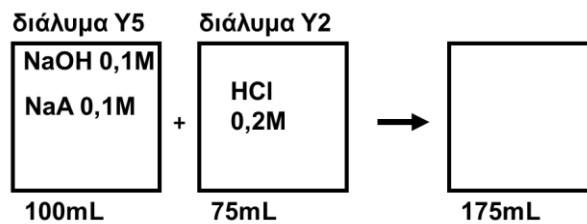
Διαστάσεις-ιοντισμοί:



Ισχύει:

$$[\text{OH}^-] = 0,1 + x \approx 0,1\text{M} \Rightarrow \text{pOH} = 1 \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 13}$$

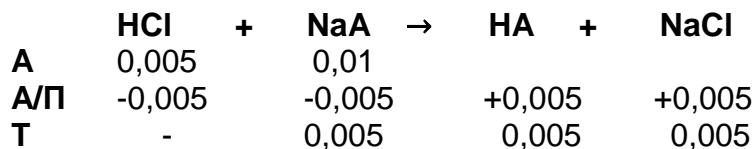
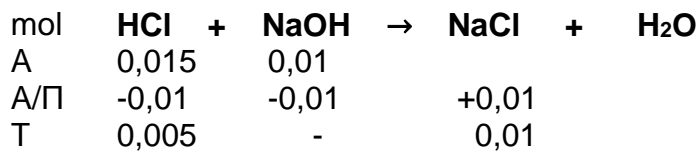
Δ3.



Το HCl αντιδρά και με τους δύο ηλεκτρολύτες του διαλύματος Y5:

Αρχικά mol: $n_{\text{NaOH}} = 0,01\text{mol}$, $n_{\text{NaA}} = 0,01\text{mol}$ και $n_{\text{HCl}} = 0,015\text{mol}$

Το HCl αντιδρά πρώτα με την ισχυρή βάση:

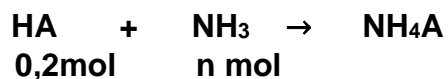


Το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό αφού περιέχει το ασθενές οξύ HA και τη συζυγή του βάση A⁻ που προέρχεται από τη διάσταση του άλατος NaA σε ίσες συγκεντρώσεις. Το NaCl δεν επηρεάζει αφού προέρχεται από ισχυρούς ηλεκτρολύτες.

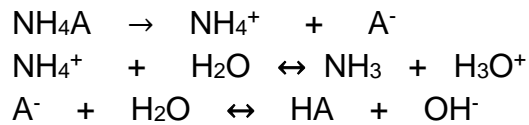
$$\text{pH} = \text{pK}_\alpha + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \xrightarrow{[\text{A}^-] = [\text{HA}]} \boxed{\text{pH} = \text{pK}_\alpha = 5}$$

Δ4. Η NH_3 αντιδρά με το HA :

Αρχικά mol: $n_{\text{HA}} = 0,2 \text{ mol}$, $n_{\text{NH}_3} = n \text{ mol}$



- Αν $n = 0,2 \text{ mol}$ (στοιχειομετρική αναλογία) τότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει μόνο το άλας NH_4A



Επειδή:

$$K_a(\text{NH}_4^+) = K_b(\text{A}^-) = 10^{-9} \longrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \xrightarrow{25^\circ\text{C}} \boxed{\text{pH} = 7} \text{ δεκτό}$$

- Αν $n > 0,2 \text{ mol}$ τότε το διάλυμα θα περιέχει το ουδέτερο άλας NH_4A και NH_3 οπότε θα ισχύει $\text{pH} > 7$ απορρίπτεται.
- Αν $n < 0,2 \text{ mol}$ τότε το διάλυμα θα περιέχει το ουδέτερο άλας NH_4A και HA οπότε θα ισχύει $\text{pH} < 7$ απορρίπτεται.

Οπότε για να προκύψει ουδέτερο διάλυμα πρέπει να προσθέσουμε $0,2 \text{ mol NH}_3$ ή

$$V_{\text{NH}_3} = n \cdot V_m \xrightarrow{\text{STP}} V_{\text{NH}_3} = 0,2 \cdot 22,4 \longrightarrow \boxed{V_{\text{NH}_3} = 4,48\text{L}}$$