ΘΕΜΑ Α

Α1. β
Α2. γ
Α3. α
Α4. δ
Α5. 1. Λάθος, 2. Σωστό, 3. Λάθος, 4. Σωστό, 5. Σωστό

ΘΕΜΑ Β

Β1. α. i) Χ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
ii) Ψ: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
iii) Ω: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
β. Η ενέργει πρώτου ιοντισμού σε μια περίοδο του περιοδικού πίνακα αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Άρα ισχύει: $E_{i1\Omega} < E_{i1X} < E_{i1\Psi}$

Β2. α. $6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$
β. Ως αναγωγικό δρα δρα το $FeCl_2$, καθώς περιέχει τον Fe που οξειδώνεται (αύξηση ΑΟ από +2 σε +3).
Ως οξειδωτικό δρα δρα το $K_2Cr_2O_7$, καθώς περιέχει το Cr που ανάγεται (ελάττωση ΑΟ από +6 σε +3).

Β3. i) Το ΗΑ είναι ισχυρό οξύ, επειδή $[H_3O^+]=[HA]$

(Μ)	HA	+	H_2O	$\rightarrow$	A^-	+ H_3O^+
Αρχ:	0,01					
Τελ:	-				0,01	0,01

$pH = -\log[H_3O^+] = 2$

ii) $NaB \rightarrow Na^+ + B^-$
Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό, καθώς προέρχεται από ισχυρό ηλεκτρολύτη. Αν το B^- προερχόταν από ισχυρό οξύ, τότε ούτε αυτό θα ιοντιζόταν με αποτέλεσμα το διάλυμα να είναι ουδέτερο (pH = 7). Άρα το ΗΒ είναι ασθενές οξύ.
$B^- + H_2O \rightleftarrows HB + OH^-$

iii) Με την αραίωση σε 10πλάσιο όγκο η συγκέντρωση του ΗΓ υποδεκαπλασιάζεται:
$C2 = = \frac{n}{V2} = \frac{C1 \cdot V1}{V2} = \frac{C1}{10}$

(Μ)	ΗΓ	+	H_2O	$\rightleftarrows$	$Γ^-$	+ H_3O^+
ΙΙ:	C-x				x	x

Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος: α = x/C

Φροντιστήρια Βακάλη

$\alpha_1 = 10^{-2}/C_1$ και $\alpha_2 = 10^{-2,5}/C_2 = 10^{-1,5}/C_1$
Αν το οξύ ΗΓ ήταν ισχυρό, ο βαθμός ιοντισμού θα ήταν σταθερός και ίσος με 1. Αφού ο βαθμός ιοντισμού μεταβάλλεται, το ΗΓ είναι ασθενές οξύ.

Β4. α. Σωστή απάντηση i. Μεθανάλη (Mr = 30)
β.

$$C = \frac{n}{V} = \frac{m/Mr}{V} = \frac{m}{V \cdot Mr}$$

Για την ουρία ισχύει:

$$C = \frac{6}{0,1 \cdot 60} = 1M$$

Η μεμβράνη κινείται από το τμήμα Β προς το τμήμα Α, άρα τα περισσότερα μόρια νερού κινούνται από το Α προς το Β. Γνωρίζουμε πως τα μόρια του νερού κινούνται με μεγαλύτερη ταχύτητα από το διάλυμα μετν μικρότερη συγκέντρωση προς το διάλυμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση (ίδια Τ), άρα $C_B > C_A$.

$C = \frac{6}{0,1 \cdot Mr} > 1M$ και συμπεραίνουμε πως $Mr_B < Mr_A$.

Β5. α. Σωστή απάντηση ii. CH_3COOH με $Ka=10^{-5}$

β. $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

Στο ΙΣ: $n_{HA} = n_{NaOH} \Rightarrow C_{HA} \cdot V_{HA} = C_{NaOH} \cdot V_{IΣ}$

Άρα όταν έχουν προστεθεί $V_{IΣ}/2$: $C_{NaOH} \cdot V_{IΣ}/2 = n_{NaOH}/2$

(mol)	HA	+ NaOH	→ NaA	+ H_2O
Αρχ:	n_{HA}	$n_{HA}/2$		
Α/Π:	$- n_{HA}/2$	$- n_{HA}/2$	$+ n_{HA}/2$	
Τελ:	$n_{HA}/2$	-	$n_{HA}/2$	

Προκύπτει ΡΔ (HA/A^-) με $C_{oξ} = C_β$

$pH = pKa + \log\frac{C\beta}{Co\xi} \Rightarrow 5 = pKa + 0 \Rightarrow pKa = 5$ και $Ka = 10^{-5}$.

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.
Α: $HCOOCH_3$
Β: HCOONa
Γ: CH_3OH
Δ: $CH_3Cℓ$
Ε: $CH_3MgCℓ$
Θ: HCH=O
Κ: CH_3CH_2OH
Μ: $CH_2=CH_2$
Ν: CH_2Br-CH_2Br
Π: H-C≡C-H
Ρ: Cu-C≡C-Cu

Φροντιστήρια Βακάλη

Γ2.
α. Η μοναδική αλκοόλη με τέσσερεις άνθρακες που δίνει αλογονοφορμική είναι η
CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3
2ο μέρος:
(mol)CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3+4I_2+6NaOH→CH_3CH_2COONa +CHI_3↓+5NaI+5H_2O
0,12 0,12
Στο 3ο μέρος εξετάζω αν η 2η αλκοόλη του μίγματος είναι η τριτοταγής: CH_3-(CH_3)C(OH)-CH_3
Στην περίπτωση αυτή ολόκληρη η ποσότητα του $KMnO_4$ καταναλώνεται από τα 0,12moℓ της
CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3
(mol)5CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3+2$KMnO_4$+3H_2SO_4→5CH_3-CO-CH_2-CH_3+2$MnSO_4$+K_2SO_4+8H_2O
5 2
0,12 0,048
Πράγματι από τα δεδομένα του προβλήματος :$KMnO_4$:n=cV=0,1·0,48=0,048mol .
Άρα οι αλκοόλες του μίγματος είναι:
CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 και CH_3-CO-CH_2-CH_3
1ο μέρος: (mol) CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 +Na→CH_3-CH(ONa)-CH_2-CH_3 + ½ H_2↑
0,12 0,06
Συνολικά έχω για το H_2: $n=\frac{V(stp)L}{22,4}=\frac{2,24}{22,4}=0,1mol$
Άρα τα υπόλοιπα 0,04mol προέρχονται από την τριτοταγής:
(mol) CH_3-(CH_3)C(OH)-CH_3+Na→CH_3-(CH_3)C(ONa)-CH_3 + ½ H_2↑
0,08 0,04
Άρα τελικά στο αρχικό μίγμα έχω
0,36mol CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3 και 0,24mol CH_3-(CH_3)C(OH)-CH_3

β.Η τριτοταγής αλκοόλη προέρχεται με προσθήκη Grignard σε κετόνη άρα η Σ είναι η
CH_3-(CH_3)C(OH)-CH_3
και η Τ είναι η CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_3

γ. CH_3CHO+ CH_3CH_2MgX→ CH_3-CH(OMgX)-CH_2CH_3 $\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}$ $CH_3CH(OH)CH_2CH_3$

CH_3CH_2CHO+ CH_3MgX→ CH_3CH_2 CH(OMgX) CH_3 $\xrightarrow[-Mg(OH)X]{+H_2O}$ $CH_3CH_2CH(OH)$ CH_3

Γ3. Για να έχουμε όλους τους άνθρακες στην ίδια ευθεία πρέπει να έχουμε sp υβριδισμό άρα η Φ είναι αλκίνιο :CH_3-C≡C-CH_3

$\overset{1}{C}H_3-\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}-\overset{4}{C}H_3$

Ο C^2 και C^3 έχουν sp υβριδισμό και άρα βρίσκονται στην ίδια ευθεία
Άρα και ο C^1 με το C^2 βρίσκονται στην ίδια ευθεία και ο C^3 με τον C^4 άρα όλοι οι άνθρακες στην ίδια ευθεία
CH_3-C≡C-CH_3 (Φ) + H_2O →CH_3-CO-CH_2-CH_3 (Χ)
Η ένωση (Χ) έχει πράγματι 12 σ δεσμούς

Φροντιστήρια Βακάλη

ΘΕΜΑ Δ

Δ1
V = 10L
mol

mol	2NO(g)	+ $O_{2(g)}$	⇄	2 $NO_{2(g)}$
Αρχ	x	y		
Αντ.	-2w	-w		
Παρ.				2w
Χ.Ι.	x-2w	y-w		2w

Ισχύει: x-2w=2w ή x=4w
y-w=2w ή y=3w
έτσι: στη χημική ισορροπία έχουμε: nNO= 2w, nO_2=2w, nNO_2=2w
επομένως: 2w+2w+2w= 12 ή 6w=12 ή w=2mol
άρα x=8mol και y=6mol έτσι το NO είναι σε έλλειμμα και στη χημική ισορροπία έχουμε:
nNO= nO_2=nNO_2= 4mol

$$Kc = \frac{[NO_2]^2}{[O_2][NO]^2} = \frac{\left(\frac{4}{10}\right)^2}{\frac{4}{10}\left(\frac{4}{10}\right)^2} = 2{,}5$$

$$\alpha=\alpha(NO)=\frac{2w}{x} = \frac{2w}{4w} = 0{,}5 \text{ ή } 50\%$$

β. Όταν αντιδρά 1 mol O_2 εκλύονται q'=|ΔH|
Όταν αντιδρούν 2mol O_2 εκλύονται q = 144kJ
Έτσι ισχύει: 2 |ΔH| = 144 ή |ΔH|=72kJ
Επειδή η αντίδραση είναι εξώθερμη: ΔH = -72kJ
Ισχύει: ΔH = ΣΔH*f*, πρ. – ΣΔH*f*, αντ. ή ΔH= 2ΔH*f* (NO_2) – [2ΔH*f*(NO) + ΔH*f* (O_2)] ή
-72= 2·33 -2ΔH*f*(NO) ή 2ΔH*f*(NO) = 66 + 72
ή ΔH*f*(NO) = 69kJ

γ.

mol	2NO(g)	+ $O_{2(g)}$	⇄	2 $NO_{2(g)}$
Χ.Ι.1	4	4		4
μεταβολή		V_2		-3
Χ.Ι. 2	4	4		1

Καθώς το σύστημα παραμένει σε Χ.Ι. μετά από τις μεταβολές ισχύει:

$$Qc = Kc \text{ ή } \frac{\left(\frac{1}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{4}{V_2}\right)^2 \frac{4}{V_2}} = 2{,}5 \text{ ή } \frac{V_2}{64} = 2{,}5 \quad \text{ή} \quad V_2 = 160L$$

Φροντιστήρια Βακάλη

Δ2. V=1L

Mol	A(g)	+ $B_{(g)}$	⇄	2 $Γ_{(g)}$
Αρχ	4	4		
Αντ./παρ.	-x	-x		2χ
Τελ.	4-x	4-x		2x
t1 σύσταση	2	2		4

t_1: nB =2 ή 4 – x = 2 ή x= 2mol

$u_1 = k_1 [A][B]$ ή $2,56 \cdot 10^{-1}$ M $min^{-1} = k_1 \left(\frac{2}{1}M\right)\left(\frac{2}{1}M\right)$ ή $2,56 \cdot 10^{-1}$ $min^{-1} = k_1$ 4 M

ή $k_1 = 64 \cdot 10^{-3}$ $M^{-1} \cdot min^{-1}$

$u_2 = k_2 \cdot [Γ]^2$ ή $1,6 \cdot 10^{-2}$ M $min^{-1} = k_2 \cdot \frac{4^2}{1^2} M^2$ ή $k_2 = \frac{1,6 \cdot 10^{-2}}{16}$ ή $k_2 = 10^{-3}$ $M^{-1} \cdot min^{-1}$

$$Kc = \frac{k1}{k2} = \frac{64 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} = 64$$

β. Στην κατάσταση Χ.Ι.

$Kc = \frac{[Γ]^2}{[A][B]}$ ή $8 = \frac{\left(\frac{2x}{1}\right)}{\left(\frac{2-x}{1}\right)}$ και x = 3,2 mol

΄Αρα Α: 0,8 mol , Β: 0,8 mol και Γ: 6,4 mol

Δ3.

M	CH_3NH_2 +	H_2O ↔	$CH_3NH_3^+$ +	OH^-
Ι.Ι.	0,1 -x		x	x

$K_{b(CH3NH2)} = \frac{x^2}{0,1-x} \approx \frac{x^2}{0,1} = \frac{10^{-6}}{0,1} = 10^{-5}$

M	NH_3 +	H_2O ↔	NH_4^+ +	OH^-
Ι.Ι.	0,1 -y		y	y

$K_{b(NH3)} = \frac{y^2}{0,1-x} \approx \frac{y^2}{0,1} = \frac{10^{-6}}{0,1} = 10^{-5}$

Η βάση CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 γιατί εμφανίζει ισχυρότερο +Ι επαγωγικό φαινόμενο, με αποτέλεσμα να αυξάνεται περισσότερο η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ατόμου του Ν και προσλαμβάνει πιο εύκολα H^+ και να αυξάνεται η ισχύς της βάσης.

Άρα $K_{bCH3NH2(25oC)} > K_{bNH3(25oC)}$

$K_{bCH3NH2(25oC)} > 10^{-5}$

Εφόσον η Kb στους 25° C είναι μεγαλύτερη συμπεραίνουμε ότι η θέση της Ι.Ι. μετατοπίστηκε προς τα δεξιά. Επειδή ο ιοντισμός είναι ενδόθερμο φαινόμενο, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier αυτό επιτυγχάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Άρα θ<25°C, σωστή απάντηση η ii

Φροντιστήρια Βακάλη