

ΘΕΜΑ Α

Στις ερωτήσεις Α1 έως και Α5 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

- A1. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων του ιόντος  ${}_{26}\text{X}^{3+}$ , στη θεμελιώδη του κατάσταση, που έχουν τιμή κβαντικού αριθμού  $ml=-1$  είναι:  
α) 3                                β) 4                                γ) 5                                δ) 6  
4 μονάδες
- A2. Ο αριθμός οξείδωσης του άνθρακα στην ένωση  $\text{HCH}=\text{O}$  είναι:  
α) +1                                β) 0                                γ) -1                                δ) +2  
4 μονάδες
- A3. Από τις παρακάτω ενώσεις:  
1) διμέθυλο προπάνιο ( $M_r = 72$ )                                2)  $\text{KCl}$  ( $M_r = 74,5$ )  
3)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  ( $M_r = 74$ )                                4)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $M_r = 72$ )  
και σε πίεση 1 atm:  
α) το υψηλότερο σημείο βρασμού έχει η 2) και το χαμηλότερο η 1),  
β) το υψηλότερο σημείο βρασμού έχει η 3) και το χαμηλότερο η 1),  
γ) το υψηλότερο σημείο βρασμού έχει η 3) και το χαμηλότερο η 2),  
δ) το υψηλότερο σημείο βρασμού έχει η 4) και το χαμηλότερο η 1).  
4 μονάδες
- A4. Σε υδατικό διάλυμα  $\text{HBr}$  προσθέτουμε περίσσεια  $\text{MgCO}_3$  με τη μορφή κόκκων και πραγματοποιείται η αντίδραση:  
$$\text{MgCO}_3 + 2\text{HBr} \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$$
  
Αν προσθέταμε σε ίσο όγκο του ίδιου διαλύματος  $\text{HBr}$  περίσσεια  $\text{MgCO}_3$  με τη μορφή σκόνης, τότε:  
α) η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν σε μικρότερο χρόνο και θα παράγονταν μεγαλύτερη ποσότητα  $\text{CO}_2$ ,  
β) η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν στον ίδιο χρόνο και θα παράγονταν η ίδια ποσότητα  $\text{CO}_2$ ,  
γ) η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν σε μικρότερο χρόνο και θα παραγόταν η ίδια ποσότητα  $\text{CO}_2$ ,  
δ) η αντίδραση θα ολοκληρωνόταν σε μεγαλύτερο χρόνο και θα παραγόταν η ίδια ποσότητα  $\text{CO}_2$ .  
4 μονάδες
- A5. Υδατικό διάλυμα  $\text{HI}$  εξουδετερώνεται πλήρως από υδατικό διάλυμα  $\text{NaOH}$ . Τα διαλύματα έχουν αρχικά θερμοκρασία  $25^\circ \text{C}$ . Αμέσως μετά την εξουδετέρωση το διάλυμα που προκύπτει έχει [ $K_w = 10^{-14}$  στους  $25^\circ \text{C}$ ]  
α)  $\text{pH} = 7$   
β)  $\text{pH} < 7$   
γ)  $\text{pH} > 7$   
4 μονάδες
- A6. Να γράψετε το γράμμα καθεμίας από τις παρακάτω προτάσεις και δίπλα τη λέξη Σωστό αν η πρόταση είναι σωστή ή τη λέξη Λάθος αν η πρόταση είναι λανθασμένη.  
α) Στην ίδια πίεση η τριμεθυλαμίνη  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  έχει υψηλότερο σημείο βρασμού από την προπυλαμίνη  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ .  
β) Το  ${}_{11}\text{Na}$  έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το  ${}_{12}\text{Mg}$ .  
γ) Το οξύ  $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$  είναι ισχυρότερο οξύ από το  $\text{Br}-\text{O}-\text{H}$  στην ίδια θερμοκρασία. [ $Z = 17$  για το  $\text{Cl}$  και  $Z = 35$  για το  $\text{Br}$ ]  
δ) Η απόδοση μιας αμφίδρομης αντίδρασης καθώς και η σταθερά ισορροπίας της  $K_c$  εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία.

- ε) Όλα τα άτομα C της ένωσης  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  έχουν υβριδισμό  $sp^2$ .  
5 μονάδες

### ΘΕΜΑ Β

B1. Υδατικό διάλυμα ( $\Delta 1$ )  $\text{NH}_3$  και υδατικό διάλυμα ( $\Delta 2$ )  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια συγκέντρωση. Ίσοι όγκοι των διαλυμάτων  $\Delta 1$  και  $\Delta 2$  ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα  $\text{HCl}$  παρουσία του πρωτολυτικού δείκτη  $\text{H}\Delta$ . Οι ογκομετρήσεις πραγματοποιούνται στην ίδια θερμοκρασία και στην ογκομέτρηση του διαλύματος  $\Delta 1$  και για τις συγκεντρώσεις των συζυγών μορφών του δείκτη, στο ισοδύναμο σημείο ισχύει  $[\Delta^-]=[\text{H}\Delta]$ . Η τιμή του πηλίκου  $\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]}$  στο ισοδύναμο σημείο στην

ογκομέτρηση του διαλύματος  $\Delta 2$  είναι:

- α) ίση με 1  
β) μεγαλύτερη από 1  
γ) μικρότερη από 1.

Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση και να δικαιολογήσετε την επιλογή σας. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις και το  $\text{CH}_3^-$  εμφανίζει εντονότερο +1 επαγωγικό φαινόμενο από το  $\text{H}^-$ .

5 μονάδες

B2. Δίνεται το άτομο του βορίου  ${}_5\text{B}$ :

- α. Να γίνει η ηλεκτρονιακή δομή του ατόμου σε υποστιβάδες όταν αυτό βρίσκεται στη θεμελιώδη του κατάσταση.  
β. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται οι πέντε πρώτες ενέργειες ιοντισμού, σε  $\text{kJ/mol}$ , για τρία χημικά στοιχεία  $\Sigma_1$ ,  $\Sigma_2$  και  $\Sigma_3$ .

Στοιχείο	$E_{i1}$	$E_{i2}$	$E_{i3}$	$E_{i4}$	$E_{i5}$
$\Sigma_1$	1080	2350	4600	6200	38000
$\Sigma_2$	800	2400	3600	25000	36000
$\Sigma_3$	2080	3950	6100	8400	11000

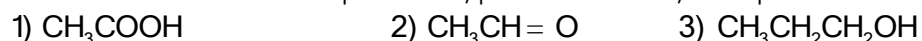
Ένα από αυτά τα στοιχεία είναι το βόριο. Να εξηγήσετε ποιο στοιχείο είναι.

- γ. Να υπολογίσετε ενέργεια, σε J, που απαιτείται για τη μετάβαση του ηλεκτρονίου ενός ιόντος  $\text{B}^{4+}$  από την υποστιβάδα  $1s$  στην υποστιβάδα  $2p$ .

Δίνεται ο αριθμός του Avogadro:  $N_A = 6 \cdot 10^{23}$

7 μονάδες

B3. Σε πέντε δοχεία περιέχονται, μία στο καθένα, οι παρακάτω ενώσεις:



Να περιγράψετε με ποιο τρόπο θα διαπιστώσουμε ποια ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο, χρησιμοποιώντας μόνο τρία διαφορετικά χημικά αντιδραστήρια.

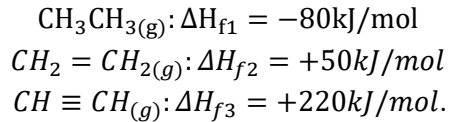
6 Μονάδες

B4. Ένα ακόρεστο μονοκαρβοξυλικό οξύ με ένα διπλό δεσμό και γενικό μοριακό τύπο  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ , περιέχει στο μόριό του 8 σ και 2 π δεσμούς.

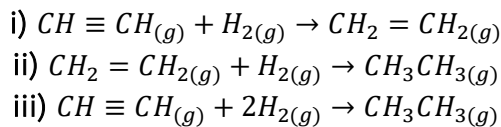
- α. Εξηγήστε ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του οξέος. (4 μονάδες)  
β. Τι είδους υβριδισμό έχει το κάθε άτομο C του οξέος; (3 μονάδες)

## ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Δίνονται οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού των παρακάτω υδρογονανθράκων:



α) Να υπολογίσετε τις πρότυπες ενθαλπίες των παρακάτω αντιδράσεων:



3 μονάδες

Γ2. Ένα αέριο μίγμα, και  $\text{H}_2$  όγκου 33,6 L, μετρημένων σε STP, διαβιβάζεται σε θερμαινόμενο καταλύτη Ni.

Πραγματοποιούνται αντιδράσεις προσθήκης στις οποίες καταναλώνεται όλη η ποσότητα των  $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ ,  $\text{CH} \equiv \text{CH}$  και ελευθερώνονται 116 kJ θερμότητας μετρημένα σε πρότυπες συνθήκες. Το αέριο μίγμα μετά το τέλος των αντιδράσεων έχει όγκο 15,68 L, μετρημένο σε STP και περιέχει μόνο έναν υδρογονάνθρακα.

Να υπολογίσετε σύσταση σε mol του αρχικού μίγματος του αιθενίου και το αιθινίου καθώς και τη σύσταση σε mol του αέριου μίγματος μετά το πέρας των αντιδράσεων.

7 μονάδες

Γ3. Ποσότητα ενός κορεσμένου εστέρα Α αντιδρά πλήρως με NaOH οπότε παράγεται μίγμα δύο οργανικών ενώσεων Β και Γ. Η αντίδραση θεωρείται ποσοτική.

Με προσθήκη περίσσειας διαλύματος στο μίγμα των προϊόντων  $\text{I}_2/\text{NaOH}$  καταβυθίζονται 19,7 g κίτρινου ιζήματος. Ακόμη η ποσότητα του μίγματος μπορεί να αποχρωματίσει 300 mL διαλύματος  $\text{KMnO}_4$  0,2 M οξεισιμένου με  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Να βρείτε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β και Γ.

Δίνονται:  $\text{Ar}(\text{C}) = 12$ ,  $\text{Ar}(\text{H}) = 1$ ,  $\text{Ar}(\text{O}) = 16$ ,  $\text{Ar}(\text{I}) = 127$ .

7 μονάδες

Γ4. Ακολουθώντας την πορεία των παρακάτω χημικών μετατροπών να γράψετε τις συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Η, Θ, Ι, Κ και Λ.

- Αλκένιο Α ενυδατώνεται σε κατάλληλες συνθήκες δίνοντας την ένωση Β
- Το αλκένιο Α αποχρωματίζει διάλυμα  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  παράγοντας την ένωση Ζ
- Στην ένωση Ζ επιδρά περίσσεια αλκοολικού διαλύματος KOH παρασκευάζοντας την ένωση Η.
- Η ένωση Η με ενυδάτωση δίνει την ένωση Ι
- Επίδραση μεταλλικού Mg στην ένωση Β δίνει τη Θ
- Προσθήκη της Θ στην ένωση Ι δίνει ενδιάμεσο προϊόν το οποίο με κατάλληλες συνθήκες μετατρέπεται στην ένωση Κ.

- Η ένωση Β αντιδρά με θειονυλοχλωρίδιο για να παρασκευάσει την ένωση Γ.
- Με προσθήκη HCN στην ένωση Γ παραλαμβάνουμε την ένωση Δ
- Ενουδάτωση της Δ σε όξινες συνθήκες παράγει την ένωση Ε
- Όξινη υδρόλυση της ένωσης Λ με μοριακό τύπο C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> παράγει τις ενώσεις Ε και Κ .

8 μονάδες

#### ΘΕΜΑ Δ

15 mL υδατικού διαλύματος (Δ1) HCOOH ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH (Δ2). Μετά την προσθήκη 20ml από το πρότυπο δάλυμα η τιμή p H του διαλύματος βρέθηκε να είναι 4 ενώ για το ισοδύναμο σημείο απαιτούνται 30ml πρότυπου διαλύματος ενώ η τιμή p H= 8.5

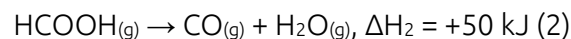
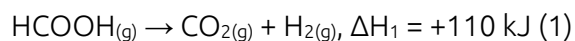
Να υπολογίσετε:

- τη σταθερά ιοντισμού του HCOOH,
- τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Δ1 και Δ2.

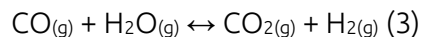
Με το ίδιο πρότυπο διάλυμα ογκομετρούμε 15 mL υδατικού διαλύματος (Δ3) CH<sub>3</sub>COOH. Η ογκομέτρηση φτάνει στο ισοδύναμο σημείο της όταν έχουν προστεθεί 30 mL πρότυπου διαλύματος. Στο ισοδύναμο σημείο το ογκομετρούμενο διάλυμα έχει pH το οποίο διαφέρει μισή μονάδα από το pH στο ισοδύναμο σημείο της προηγούμενης ογκομέτρησης.

- Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού του CH<sub>3</sub>COOH.

Ποσότητα 1 mol HCOOH εισάγεται σε κλειστό δοχείο (Α) και διασπάται σε κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Όλη η ποσότητα του HCOOH διασπάται και το αέριο μίγμα των προϊόντων των αντιδράσεων εισάγεται σε άλλο κλειστό δοχείο (Β) όπου αποκαθίσταται η ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία Τ:



Μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας ελευθερώνεται θερμότητα 3 kJ στο περιβάλλον.

Η σταθερά ισορροπίας της αμφίδρομης αντίδρασης είναι K<sub>c</sub> = 9. Να υπολογίσετε:

- την ανά mol σύσταση του αέριου μίγματος στη χημική ισορροπία της (3).
- το ποσό θερμότητας που ελευθερώθηκε στο περιβάλλον κατά τη διάσπαση του HCOOH.

Δίνεται ότι:

- Η θερμοκρασία όλων των υδατικών διαλυμάτων είναι 25° C όπου K<sub>w</sub> = 10<sup>-14</sup>.
- Στα υδατικά διαλύματα επιτρέπονται οι γνωστές προσεγγίσεις.

- Οι ενθαλπίες  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  καθώς και το ποσό θερμότητας στο ερώτημα  $\Delta 3$  αναφέρονται στις ίδιες συνθήκες.

Το  $\text{CH}_3^-$  εμφανίζει εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο από το H-

Απαντήσεις

Θέμα Α

A1 γ, A2 β, A3 α, A4 γ, A5 β, A6 Λ, Σ, Σ, Λ, Σ.

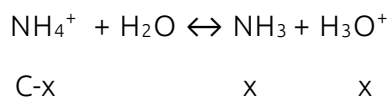
Θέμα Β

B1. Από τις αντιδράσεις εξουδετέρωσης:



προκύπτει ότι απαιτείται, για το ισοδύναμο σημείο, ισομοριακή ποσότητα mol HCl με εκείνη των δύο βάσεων. Αφού αρχικά τα διαλύματα έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια συγκέντρωση περιέχουν ίσα mol βάσης και για ο ισοδύναμο σημείο θα καταναλωθεί η ίδια ποσότητα mol HCl, άρα και ο ίδιος όγκος του πρότυπου διαλύματος.

Στο ισοδύναμο σημείο τα άλατα θα έχουν την ίδια συγκέντρωση έστω C. Το  $\text{NH}_4^+$  από τη διάσταση του άλατος, στην ογκομέτρηση του  $\Delta 1$  αντιδρά με το νερό και στην ισορροπία έχουμε:



Κάνοντας την προσέγγιση  $\text{C-x} = \text{C}$  έχουμε:

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{\text{C}} \rightarrow x = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\Delta 1} = \sqrt{K_{a(\text{NH}_4^+)} \cdot \text{C}}. \text{ Όμοια για το διάλυμα } \Delta 2 \text{ στο}$$

ισοδύναμο σημείο έχουμε  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\Delta 2} = \sqrt{K_{a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} \cdot \text{C}}$ . Λόγω του εντονότερου +I φαινομένου, το οποίο αυξάνει την ισχύ των βάσεων η  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  είναι ισχυρότερη βάση από την  $\text{NH}_3$ , οπότε για τα συζυγή τους οξέα η ισχύς είναι αντίστροφη, άρα  $K_{a(\text{NH}_4^+)} > K_{a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)}$  οπότε το διάλυμα  $\Delta 1$  έχει μικρότερο pH στο ισοδύναμο σημείο. Από τη σταθερά ιοντισμού του δείκτη ΗΔ έχουμε:

$$K_{a(\text{H}\Delta)} = \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_{a(\text{H}\Delta)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}. \text{ Ο δείκτης δεν επηρεάζει το pH του}$$

διαλύματος οπότε στην ογκομέτρηση του  $\Delta 2$  το pH θα έχει μεγαλύτερη τιμή αφού η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  είναι μικρότερη. Οπότε η σωστή απάντηση είναι το β).

B2. α) Η δομή είναι  $1s^2 2s^2 2p^1$ .

β) Το Β είναι το στοιχείο  $\Sigma_2$ . Με την αποβολή 3 ηλεκτρονίων από το άτομο Β το ιόν  $\text{B}^{3+}$  αποκτά τη σταθερή δομή  $1s^2$ , δομή ευγενούς αερίου. Η αποβολή ενός ηλεκτρονίου από αυτή τη δομή απαιτεί ένα σχετικά μεγάλο ποσό ενέργειας και αυτό θα σημαίνει ότι η  $E_{i4}$  είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την  $E_{i3}$  κάτι που συμβαίνει στο στοιχείο  $\Sigma_2$ .

γ) Το ιόν  $\text{B}^{4+}$  είναι υδρογονοειδές ιόν οπότε εφαρμόζεται το ατομικό πρότυπο του Bohr. Αν  $E_1$  είναι η ενέργεια του μοναδικού ηλεκτρονίου του  $\text{B}^{4+}$  στη θεμελιώδη του κατάσταση ( $1s$ ) τότε η ενέργεια αυτή ισούται με  $-E_{i5}$  αφού η 5η ενέργεια ιοντισμού είναι η ελάχιστη ενέργεια που πρέπει να δώσουμε

στο ηλεκτρόνιο ώστε να βγει εκτός ατόμου (με μηδέν κινητική ενέργεια).  
 Η ενέργεια αναφερόμενη σε 1 ιόν και σε Joule είναι:  $E_1 = 36000 \text{ kJ} / 6 \cdot 10^{23}$

ενέργεια που έχει το ηλεκτρόνιο όταν βρίσκεται στην υποστιβάδα 2p είναι  
 $E_2 = \frac{E_1}{2^2} = \frac{E_1}{4}$  (στα υδρογονοειδή ιόντα η ενέργεια καθορίζεται μόνο από τον n) οπότε η απαιτούμενη ενέργεια για τη διεγέρση του ηλεκτρονίου είναι:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = -\frac{3}{4}E_1 = \frac{3}{4} \cdot 6 \cdot 10^{-17} \text{ J} \rightarrow \Delta E = 4,5 \cdot 10^{-17} \text{ J}.$$

B3. Παίρνουμε δείγμα από κάθε ουσία και το τοποθετούμε σε δοκιμαστικό σωλήνα. Επιδρούμε με το ίδιο αντιδραστήριο σε όλα τα δείγματα και καταγράφουμε το οπτικό αποτέλεσμα.

Τα τρία αντιδραστήρια που θα επιλέξουμε είναι:

- διάλυμα  $I_2/NaOH$ : + για το σχηματισμό κίτρινου ιζήματος
- Na: + για το σχηματισμό αερίου  $H_2$
- όξινο διάλυμα  $KMnO_4$ : αποχρωματισμός του διαλύματος.

Παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα:

	$I_2/NaOH$	Na	$KMnO_4/H^+$
$CH_3COOH$	-	+	-
$CH_3CH=O$	+	-	+
$CH_3CH_2CH_2OH$	-	+	+
$CH_3 - \underset{\begin{array}{c}   \\ OH \end{array}}{CH} - CH_3$	+	+	+
$CH_3 - \underset{\begin{array}{c}    \\ O \end{array}}{C} - CH_3$	+	-	-

- Το δείγμα το οποίο δε σχηματίζει κίτρινο ίζημα, αλλά εκλύει  $H_2$  με επίδραση Na και αποχρωματίζει το διάλυμα  $KMnO_4$  είναι της 1-προπανόλη.
- Το δείγμα που αντιδρά με Na παράγοντας αέριο  $H_2$  αλλά δεν αποχρωματίζει το διάλυμα  $KMnO_4$  είναι το οξικό οξύ.
- Το δείγμα που αντιδρά με Na παράγοντας αέριο  $H_2$  και αποχρωματίζει το διάλυμα  $KMnO_4$  είναι η 2-προπανόλη.
- Το δείγμα που δεν αντιδρά με Na αλλά σχηματίζει κίτρινο ίζημα με επίδραση αλκαλικού διαλύματος  $I_2$  και αποχρωματίζει το διάλυμα  $KMnO_4$  είναι η αιθανάλη.
- Η προπανόνη δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση αλκαλικού διαλύματος  $I_2$ .

B4. Οι δύο π δεσμοί είναι, ο ένας ανάμεσα στα δύο άτομα C του διπλού δεσμού και ο άλλος ανάμεσα στο άτομο C της καρβοξυλομάδας και του ατόμου οξυγόνου. Τα n άτομα C σχηματίζουν (n - 1) σ δεσμούς ενώ τα (2n - 2) άτομα H σχηματίζουν ισάριθμους σ δεσμούς με τα άτομα του C και το άτομο του O. Ακόμη υπάρχουν 2 σ δεσμοί ανάμεσα στο άτομο C της καρβοξυλομάδας και των ατόμων οξυγόνου.

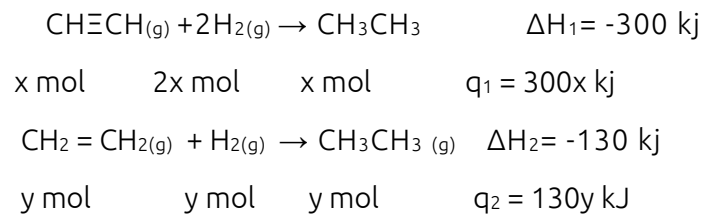
Οπότε  $v - 1 + 2v - 2 + 2 = 8 \rightarrow v = 3$ .

Θέμα Γ

Γ1. Η πρότυπη ενθαλπία σχηματισμού του  $H_2$  είναι μηδέν οπότε οι ζητούμενες ενθαλπίες είναι:  $\Delta H_1 = \Delta H_{F2} - \Delta H_{F3} = -170 \text{ kJ}$ ,  $\Delta H_2 = \Delta H_{F1} - \Delta H_{F2} = -130 \text{ kJ}$  και  $\Delta H_3 = \Delta H_{F1} - \Delta H_{F3} = -300 \text{ kJ}$ .

Γ2. Εστω ότι το αρχικό μίγμα περιέχει  $x \text{ mol } CH_2=CH_2$ ,  $y \text{ mol } CH\equiv CH$  και  $z \text{ mol } H_2$ .

Από τις αντιδράσεις προσθήκης έχουμε:

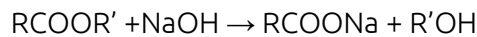


Το αρχικό μίγμα περιέχει  $n_{\text{αρχ}} = 1,5 \text{ mol}$ , άρα  $x + y + z = 1,5 \text{ mol}$

Το τελικό μίγμα περιέχει  $n_{\text{τελ}} = 0,7 \text{ mol}$ . Παρατηρούμε ότι  $(x+y) \text{ mol}$  υδρογονανθράκων δίνει  $(x+y) \text{ mol } CH_3CH_3$  οπότε η διαφορά  $1,5 - 0,7 = 0,8 \text{ mol}$  είναι το  $H_2$  που αντέδρασε.

Άρα  $x + 2y = 0,8$  (1). Από τη θερμότητα έχουμε  $300x + 130y = 116$  (2). Από το σύστημα των (1) και (2) έχουμε ότι  $x = 0,2 \text{ mol}$ ,  $y = 0,3 \text{ mol}$  και  $z = 1 \text{ mol}$ . Αυτή είναι η σύσταση του αρχικού μίγματος. Το τελικό μίγμα έχει  $0,5 \text{ mol } CH_3CH_3$  και την περίσσεια  $0,2 \text{ mol } H_2$ .

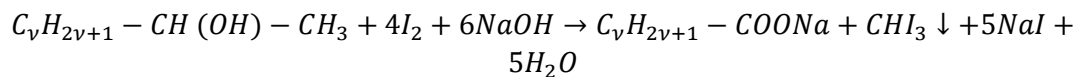
Γ3. Έστω  $x$  ο αριθμός mol του εστέρα. Τότε σύμφωνα με την αντίδραση σαπωνοποίησης:



παράγονται  $x \text{ mol}$  άλατος και  $x \text{ mol}$  αλκοόλης.

Η αλκοόλη αντιδρά με αλκαλικό διάλυμα  $I_2$ . Ο αριθμός mol του κίτρινου ιζήματος  $CHI_3$  ( $M_r = 394$ ) που παράγεται είναι  $x = 0,05 \text{ mol}$ .

Από τη στοιχειομετρία της αλογοφορμικής αντίδρασης έχουμε:



1 mol

1 mol

$x \text{ mol}$

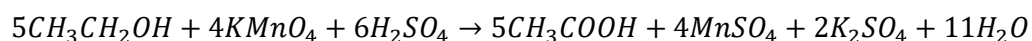
0,05 mol

Οπότε  $x = 0,05 \text{ mol}$ .

Η αλκοόλη μπορεί να είναι η  $CH_3CH_2OH$  ή μία μεθυλο δευτεροταγής αλκοόλη.

Βρίσκουμε τα mol του  $KMnO_4$  που απαιτούνται σε κάθε περίπτωση:

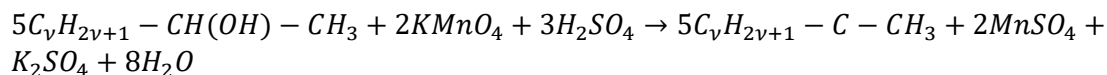
Για την αιθανόλη:



5 mol      4 mol  
0,05 mol      y mol

$\Psi = 0,04 \text{ mol KMnO}_4$

Αν είναι μία μεθυλο δευτεροταγής αλκοόλη:



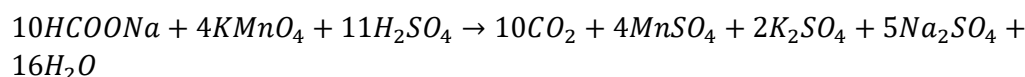
5 mol                                  2 mol  
0,05 mol                                z mol

$z = 0,02 \text{ mol KMnO}_4$ .

Τα mol του  $KMnO_4$  που χρησιμοποιήθηκαν είναι  $n = 0,3 \cdot 0,2 = 0,06 \text{ mol}$ .

Η ποσότητα αυτή είναι μεγαλύτερη από εκείνη που απαιτείται για την αιθανόλη η τη δευτεροταγή αλκοόλη. Επομένως πρέπει να οξειδώνεται και το άλας του καρβοξυλικού οξέος, άρα το άλας πρέπει να είναι το μεθανικό νάτριο  $HCOONa$ . Η ποσότητα του άλατος που παράχθηκε είναι 0,05 mol.

Από την οξείδωσή του έχουμε:



10 mol      4 mol

0,05 mol      ω

$\omega = 0,02 \text{ mol}$

Οπότε για να είναι η ποσότητα του  $KMnO_4$  0,06 mol πρέπει η αλκοόλη να είναι η αιθανόλη. Αν είναι δευτεροταγής αλκοόλη απαιτούνται 0,04 mol. Οπότε οι συντακτικοί τύποι είναι: του εστέρα  $HCOOCH_2CH_3$  (μεθανικός αιθυλεστέρας), του άλατος  $HCOONa$  (μεθανικό νάτριο) και η αλκοόλη είναι η αιθανόλη  $CH_3CH_2OH$ .

Γ4. Έστω  $n$  ο αριθμός ατόμων C του αλκενίου. Το οξύ E έχει  $(n + 1)$  άτομα C. Το Grignard Θ και η καρβονυλική H έχουν από  $n$  άτομα C. Η αλκοόλη K έχει  $2n$  άτομα C. Από την υδρόλυση του εστέρα Λ προκύπτει ότι  $n + 1 + 2n = 7 \rightarrow n = 2$ .

Οπότε οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:

A:  $CH_2=CH_2$     B:  $CH_3CH_2OH$                   Γ:  $CH_3CH_2Cl$     Δ:  $CH_3CH_2CN$     E:  $CH_3CH_2COOH$

Z:  $CH_2Br-CH_2Br$     H:  $CH \equiv CH$     Θ:  $CH_3CH_2MgCl$     I:  $CH_3CH=O$     K:

$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$     Λ:  $CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3$

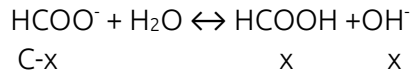
#### ΘΕΜΑ Δ

α) Έστω ότι ποσότητα του  $HCOOH$  που ογκομετρείται είναι  $n_1 \text{ mol}$ . Πραγματοποιείται η αντίδραση:  $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$ . Στα 30 mL του πρότυπου διαλύματος περιέχονται  $n_1 \text{ mol NaOH}$  οπότε στα 20 mL περιέχονται  $2n_1/3 \text{ mol NaOH}$ . Τη στιγμή που έχουν προστεθεί 20 mL υπάρχουν  $2n_1/3 \text{ mol}$



HCOONa και η περίσσεια  $n/3$  mol HCOOH και έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 4. Οπότε:  $[H_3O^+] = K_a C_o/C_b \rightarrow K_a = 2 \cdot 10^{-4}$

- β) Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε διάλυμα HCOONa με συγκέντρωση C από όπου τελικά έχουμε:



Ισχύει ότι  $pH=8.5$  άρα  $x = 10^{-5.5}$  M και τελικά  $C=0.2$  M

Στο ισοδύναμο σημείο ο όγκος του διαλύματος είναι  $15 + 30 = 45$  mL οπότε η ποσότητα mol του HCOONa είναι  $n=0.009$  mol. Από την αντίδραση εξουδετέρωση προκύπτει ότι τόσο η ποσότητα του HCOOH όσο και του NaOH είναι  $0,009$  mol. Οπότε το Δ1 έχει συγκέντρωση και το Δ2:  $C_1=0.6$  M και  $C_2=0.3$  M.

- γ) Πραγματοποιείται η αντίδραση:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ . Στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONa}$  με συγκέντρωση  $C = 0,2$  M αφού οι όγκοι και οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες με της προηγούμενης ογκομέτρησης. Το + I επαγωγικό φαινόμενο ελαττώνει την ισχύ των οξέων οπότε το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το  $\text{CH}_3\text{COOH}$  και επομένως το  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  είναι ισχυρότερη βάση από το  $\text{HCOO}^-$ . Οπότε η  $[\text{OH}^-]$  θα είναι μεγαλύτερη στο διάλυμα της ισχυρότερης βάσης. Άρα το διάλυμα θα έχει  $pH = 9$  από όπου  $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$ .

- δ) Έστω ότι  $x$  mol HCOOH αντιδρούν σύμφωνα με την (1) και παράγονται  $x$  mol  $\text{CO}_2$  και  $x$  mol  $\text{H}_2$ . Τότε από την (2) θα παραχθούν  $(1-x)$  mol CO και  $(1-x)$  mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Θα βρούμε την ενθαλπία της αντίδρασης (3):

Αφήνουμε τη (1) ως έχει:  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2, +110$  kJ

Αντιστρέφουμε την (2):  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH}, -50$  kJ

Προσθέτοντας προκύπτει η ζητούμενη:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2, \Delta H = +60$  kJ.

Αφού μέχρι την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας ελευθερώθηκε θερμότητα η αμφίδρομη αντίδραση προχώρησε προς τα αριστερά. Αν αντέδρασαν  $z$  mol  $\text{CO}_2$  και  $z$  mol  $\text{H}_2$  τότε η θερμότητα που ελευθερώθηκε είναι  $q = 3z = z \cdot 60 \rightarrow z = 0,05$  mol. Έχουμε:

	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$			
Αρχικά (mol)	$1-x$	$1-x$	$x$	$x$
Αντ./Παρ. (mol)	$+0,05$	$+0,05$	$-0,05$	$-0,05$
Ισορροπία (mol)	$1,05-x$	$1,05-x$	$x-0,05$	$x-0,05$

Αν  $V$  ο όγκος του κλειστού δοχείου τότε από τη σταθερά ισορροπίας έχουμε  $x=0,8$  mol. Οπότε στην κατάσταση ισορροπίας περιέχονται  $0,25$  mol CO,  $0,25$  mol  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,75$  mol  $\text{CO}_2$  και  $0,75$  mol  $\text{H}_2$ .

- ε) Από την (1) από  $0,8$  mol απορροφώνται  $q_1 = 0,8 \cdot 50 = 40$  kJ και από τη (2) από  $0,2$  mol απορροφώνται  $q_2 = 0,2 \cdot 110 = 22$  kJ, οπότε συνολικά απορροφήθηκαν  $62$  kJ.