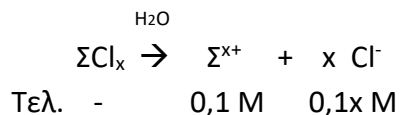


ΛΥΣΕΙΣ ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ

Για το διάλυμα της ζάχαρης ισχύει: $\Pi = 0,3 \text{ RT}$ (1)

Το άλας ΣCl_x διίσταται:



Το Σ^{x+} και το Cl^- δεν αντιδρούν με το νερό. Οπότε, για το διάλυμα του άλατος ισχύει:

$$\Pi' = (0,1 + 0,1x) RT \quad (2)$$

Όμως, ισχύει $\Pi = \Pi' \quad (3)$. Άρα, από (1), (2), (3) $\Rightarrow x = 2$.

Άρα ο Α.Ο του Σ στις ενώσεις του είναι +2.

Τα αλκάλια έχουν αριθμό οξείδωσης +1, γιατί διαθέτουν ένα ηλεκτρόνιο στην εξωτερική τους στιβάδα, το οποίο το αποβάλουν για να αποκτήσουν την σταθερή δομή ευγενούς αερίου οπότε αποκτούν πραγματικό φορτίο +1.

β. Σωστή.

Το μέταλλο Σ διαθέτει 3 κατειλημμένες στιβάδες με ηλεκτρόνια, αφού ανήκει στην 3^η περίοδο του περιοδικού πίνακα. Επίσης, διαθέτει 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα, αφού ο αριθμός οξείδωσης του είναι +2. Άρα, η ηλεκτρονιακή του δομή του, στην θεμελιώδη κατάσταση είναι:

$\Sigma: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, άρα ο ατομικός αριθμός του στοιχείου είναι $Z = 12$.

γ. Σωστή.

Το στοιχείο Σ σε ελεύθερη κατάσταση έχει αριθμό οξείδωσης μηδέν (0), ενώ στις ενώσεις του ο αριθμός οξείδωσης του είναι +2. Άρα, ο αριθμός οξείδωσης του πάντα αυξάνεται σε μια οξειδοαναγωγική αντίδραση, δηλαδή το στοιχείο οξειδώνεται, άρα είναι το αναγωγικό.

δ. Σωστή.

$E_{i1} < E_{i2}$, γιατί είναι ευκολότερο να απομακρυνθεί το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο του στοιχείου σε σχέση με το κατιόν του στοιχείου, λόγω της ελκτικής δύναμης που δέχεται. Επίσης $E_{i2} \ll E_{i3}$, γιατί το ιόν Σ^{2+} έχει την σταθερή δομή ευγενούς αερίου, γι' αυτό απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του τρίτου ηλεκτρονίου, το οποίο επίσης, απομακρύνεται από την στιβάδα με $n = 2$, ενώ τα προηγούμενα από την στιβάδα με $n = 3$.

3. Σωστό είναι το δ.

Ο νόμος ταχύτητας της προς τα δεξιά (u_1) και προς τα αριστερά (u_2) αντίδρασης την χρονική στιγμή t είναι:

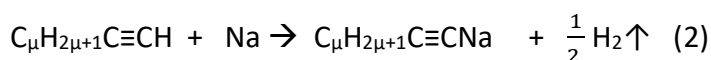
$$u_{2(t)} = k_2 [\Gamma]_t \cdot [\Delta]_t \quad (2)$$

$$k_1 [A]_t \cdot [B]_t > k_2 [\Gamma]_t \cdot [\Delta]_t \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} > \frac{[\Gamma]_t \cdot [\Delta]_t}{[A]_t \cdot [B]_t} \Rightarrow K_c > 4,5.$$

Με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η ταχύτητα της αντίδρασης, γιατί αυξάνεται η μέση κινητική ενέργεια των αντιδρώντων και έτσι αυξάνεται και ο ρυθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων τους. Επίσης, με αύξηση της θερμοκρασίας, σύμφωνα με την αρχή Le Chaterier, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση που απορροφάται θερμότητα, δηλαδή ευνοείται η ενδόθερμη αντίδραση. Έτσι στην δοσμένη αμφίδρομη αντίδραση, η θέση χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται από τον τύπο:

αυξάνεται ο αριθμητής του τύπου της απόδοσης, ενώ ο παρονομαστής παραμένει σταθερός. Έτσι, η απόδοση της αντίδρασης αυξάνεται.

1. Η ένωση Η θα είναι είτε το αλκίνιο $\text{HC}\equiv\text{CH}$, είτε ένα αλκίνιο της μορφής $\text{C}_u\text{H}_{2u+1}\text{C}\equiv\text{CH}$, οπότε:



Άρα, με βάση την στοιχειομετρία των αντιδράσεων (1) και (2) προκύπτει ότι η ένωση Η είναι το $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

$$\text{C}_\omega \text{H}_{2\omega+1} \text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_\omega \text{H}_{2\omega+1} \text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

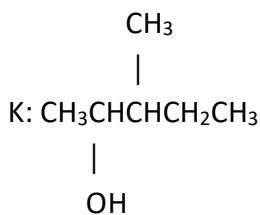
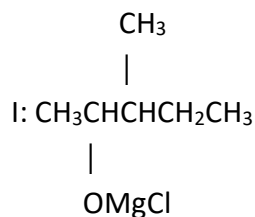
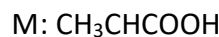
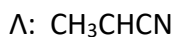
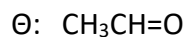
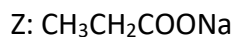
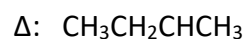
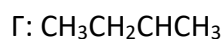
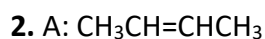
I.I. c-x x x = 10⁻³ M

$$K_a = \frac{[C_{\omega}H_{2\omega+1}COO^-][H_3O^+]}{[C_{\omega}H_{2\omega+1}COOH]} = \frac{x^2}{c-x} \approx \frac{x^2}{c} \Rightarrow c = 10^{-1} M$$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow n = c \cdot V \Rightarrow n = 0,2 \text{ mol.}$$

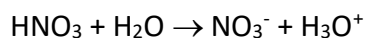
$$M_{r(N)} = 14\omega + 46, \quad n = \frac{m}{M_r g/mol} \Rightarrow \omega = 2.$$

Οπότε, η ένωση N είναι η CH_3CH_2COOH .



3. α. Η μονοσθενής πρωτοταγής αμίνη X θα έχει μοριακό τύπο της μορφής: $C_nH_{2n+1}NH_2, n \geq 1$.

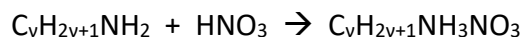
Το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ, οπότε ιοντίζεται πλήρως:



$$\text{Ion-Π} \quad c \quad c \quad c = 10^{-1} M \quad (pH=1)$$

Έτσι προκύπτει ότι, η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος είναι $c = 0,1 M$ και τα mol του HNO_3 που καταναλώθηκαν μέχρι το ισοδύναμο σημείο είναι $0,05 \text{ mol}$.

Κατά την ογκομέτρηση η αντίδραση που πραγματοποιείται έχει χημική εξίσωση:



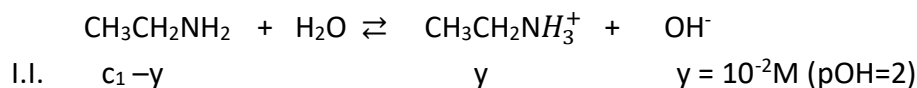
$$1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol}$$

$$; 0,05 \text{ mol} \quad 0,05 \text{ mol}$$

Έτσι, η συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1 θα είναι $c_1 = \frac{n}{V} = 0,5 M$

Για την ένωση X ισχύει: $n = \frac{m}{M_r g/mol} \Rightarrow M_r = 45$ και επειδή $M_r = 14n + 17$ τελικά προκύπτει ότι $n = 2$, δηλαδή ο συντακτικός τύπος της αμίνης είναι: $CH_3CH_2NH_2$.

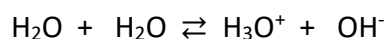
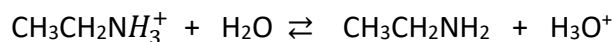
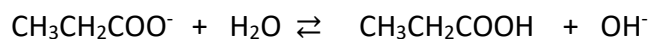
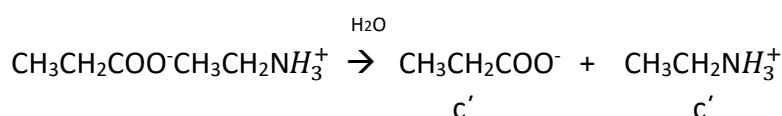
β. Στο διάλυμα Δ₁:



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]} = \frac{y^2}{c_1 - y} \approx \frac{y^2}{c_1} \Rightarrow K_b = 2 \cdot 10^{-4}$$

Το άλας που περιέχεται στο διάλυμα είναι το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$

Το άλας αυτό διίσταται:



Από την σχέση: $K_a \cdot K_b = K_w$, που ισχύει για συζυγές ζεύγος οξέος-βάσης, προκύπτει ότι:

Για το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$: $K_b = 10^{-9}$ και για το $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$: $K_a = 5 \cdot 10^{-11}$

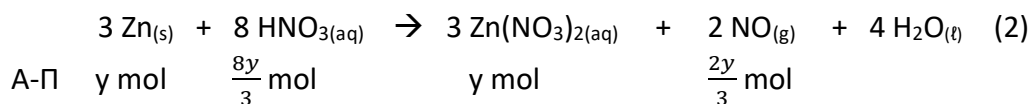
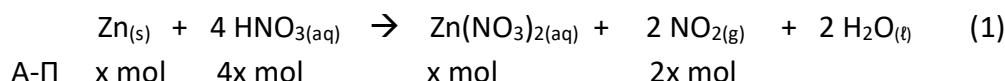
Έτσι, αφού $K_b(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-) > K_a(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+)$ θα ισχύει ότι $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$, δηλαδή το διάλυμα είναι βασικό.

4. Σωστή απάντηση είναι το γ.

Θα υπάρχουν 2ν σ δεσμοί (απλοί δεσμοί) των ατόμων H με τα άτομα του C και άλλοι (ν-1) σ δεσμοί μεταξύ των ατόμων C. Άρα, συνολικά (3ν-1) σ δεσμοί. Ακόμα, τα αλκένια διαθέτουν έναν διπλό δεσμό μεταξύ των ατόμων C, ο οποίος αποτελείται από 1 σ δεσμό (έχει υπολογιστεί παραπάνω) και έναν π δεσμό.

ΘΕΜΑ Δ

1.α.β. Έστω x mol Zn αντιδρούν στην (1) και y mol Zn αντιδρούν στην (2).

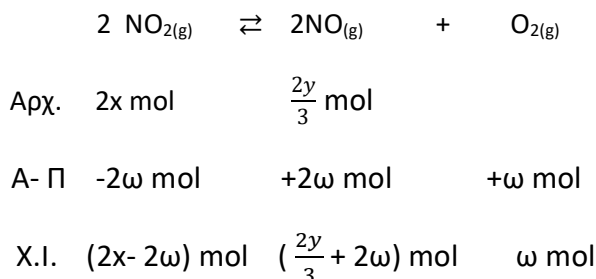
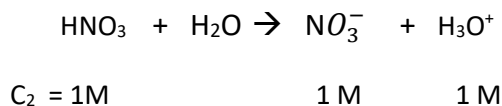


Εκλύονται $(2x + \frac{2y}{3})$ mol αερίων

1 mol αερίων καταλαμβάνει όγκο 22,4 L σε STP συνθήκες
; 0,8 mol 17,92 L

Άρα, $2x + \frac{2y}{3} = 0,8 \Rightarrow 3x + y = 1,2$ (3)

Το διάλυμα που προκύπτει έχει $\text{pH} = 0$ άρα $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ M}$, είναι όξινο και επομένως περισεύει HNO_3 .



Στην χημική ισορροπία από $[\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ προκύπτει $\omega = 0,1 \text{ mol}$

Και από $[\text{NO}] = 3 [\text{NO}_2]$ προκύπτει $9x - y = 1,2$ (4)

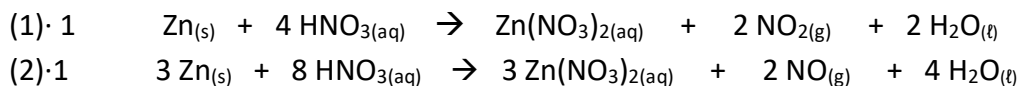
Έτσι από (3) και (4) προκύπτει $x = 0,2 \text{ mol}$ και $y = 0,6 \text{ mol}$.

Το αρχικό διάλυμα περιέχει:

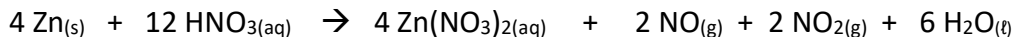
$$n(\text{HNO}_3) = n(\text{HNO}_3)_{\text{αντ}} + n(\text{HNO}_3)_{\text{περ}} = (4x + \frac{8y}{3}) + c_2 \cdot V = 4,8 \text{ mol HNO}_3$$

οπότε η συγκέντρωση του είναι $c_1 = 2 \text{ M}$.

Υ. $\frac{n_{\text{Zn(στην(1))}}}{n_{\text{Zn(στην(2))}}} = \frac{0,2}{0,6} = \frac{1}{3}$

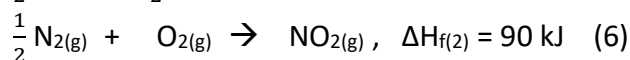
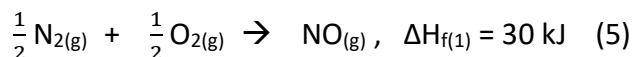


Αθροίζοντας τις παραπάνω χημικές εξισώσεις προκύπτει:

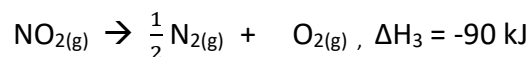


δ. Στην χημική ισορροπία έχουμε : 0,2 mol NO_2 , 0,6 mol NO , 0,1 mol O_2 . Οπότε:

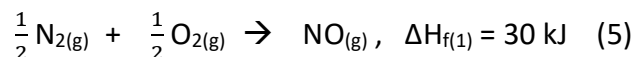
$$K_{c_1} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2} \Rightarrow K_{c_1} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$



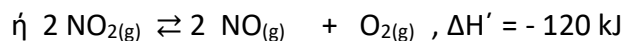
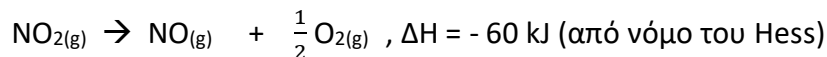
Αντιστρέφουμε την (6)



Και:



Αθροίζοντας τις παραπάνω χημικές εξισώσεις προκύπτει:



Η αντίδραση προς τα δεξιά είναι εξώθερμη. Επομένως, με μείωση της θερμοκρασίας η χημική ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, γιατί με μείωση της θερμοκρασίας ευνοούνται οι εξώθερμες αντιδράσεις, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Άρα, η $K_{c_2} = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$ αυξάνεται και επειδή $K_{c_1} = 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ και $K_{c_2} > K_{c_1}$ σωστό είναι το iii.

ε. Οι δύο ουσίες έχουν παραπλήσια M_r άρα έχουν και παραπλήσιες δυνάμεις διασποράς ($M_{r(\text{NO})} = 30$ και $M_{r(\text{O}_2)} = 32$). Το O_2 είναι μη δίπολο μόριο άρα μεταξύ των μορίων του ασκούνται μόνο δυνάμεις διασποράς. Το NO είναι δίπολο μόριο άρα μεταξύ των μορίων του ασκούνται δυνάμεις διασποράς και δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Άρα, μεταξύ των μορίων του NO ασκούνται ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις. Όσο ισχυρότερες είναι οι διαμοριακές δυνάμεις, τόσο υψηλότερο είναι το σημείο βρασμού. Άρα σωστό.

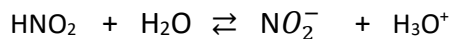
2. α. Η πρόταση είναι σωστή.

Το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ οπότε ιοντίζεται πλήρως



Τελ. 0,1 M 0,1 M

Το HNO_2 είναι ασθενές οξύ οπότε ιοντίζεται μερικώς



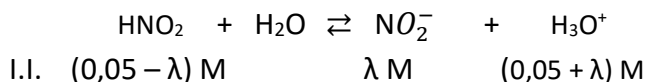
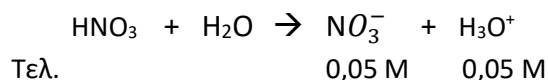
Ι.Ι. 0,1 M - μ μ μ

Η αντίδραση του ιοντισμού είναι ενδόθερμη οπότε με αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία ιοντισμού θα μετατοπιστεί προς τα δεξιά. Άρα, το HNO_2 θα ιοντίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό και έτσι θα αυξηθεί η συγκέντρωση των H_3O^+ , δηλαδή το pH θα μειωθεί ($\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$).

Στο διάλυμα του HNO_3 η συγκέντρωση των H_3O^+ θα παραμείνει σταθερή γιατί ο ιοντισμός του HNO_3 είναι μονόδρομη αντίδραση και δεν επηρεάζεται από την μεταβολή της θερμοκρασίας, οπότε το pH σε αυτό το διάλυμα θα παραμείνει σταθερό.

β. Οι συγκεντρώσεις του HNO_3 και του HNO_2 στο διάλυμα Ω θα είναι ίσες, με τιμή $c = 0,05 \text{ M}$.

Στο διάλυμα Ω:



$$0,05 - \lambda \approx 0,05 \text{ και } 0,05 + \lambda \approx 0,05$$

$$K_a = \frac{[\text{NO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HNO}_2]} \approx \frac{0,05\lambda}{0,05} \Rightarrow \lambda = 10^{-4} \quad (\lambda \ll 0,05 \text{ M})$$

$$a_{\text{HNO}_2} = \frac{c_{\text{ιοντ}}}{c_{\text{αρχ}}} \Rightarrow a_{\text{HNO}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$$