

ΘΕΜΑ Α

A1. γ **A2.** β **A3.** β **A4.** γ

A5. α. Σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli είναι αδύνατο να υπάρχουν στο ίδιο άτομο δύο ηλεκτρόνια με ίδια τετράδα κβαντικών αριθμών (n, l, m_l, m_s).

A5. β. Δείκτες οξέων - βάσεων ή ηλεκτρολυτικοί ή πρωτολυτικοί δείκτες, είναι οι ουσίες των οποίων το χρώμα αλλάζει ανάλογα με το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται.

ΘΕΜΑ Β**B1.**

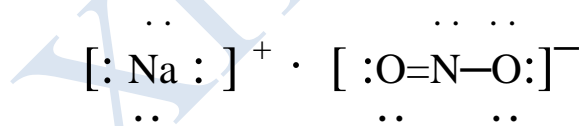
α. ${}_7\text{N}: 1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow 3$ μονήρη e
 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$

${}_8\text{O}: 1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow 2$ μονήρη e
 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$

${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 \rightarrow 1$ μονήρες e
 $\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow$

Άρα περισσότερα μονήρη e έχει το ${}_7\text{N}$.

β. Αποτελείται από κατιόν Na^+ και ανιόν NO_2^- .
 Αριθμός e σθένους $\text{NO}_2^-: 5 + (2 \cdot 6) + 1 = 18$

**B2.****α.** Σωστό.

${}_{34}\text{Se}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^4$

Το τροχιακό με ($n=4, l=1$ και $m_l=0$) είναι το $4p$.

β. Σωστό.

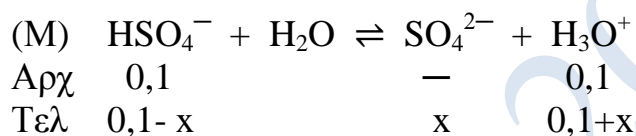
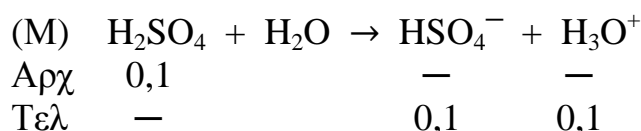
Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας περιόδου (λόγω μείωσης της ατομικής ακτίνας και αύξησης του πυρηνικού φορτίου) και μειώνεται από επάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα

(λόγω αύξησης της ατομικής ακτίνας και του αριθμού των ενδιάμεσων ηλεκτρονίων).

Το τελευταίο στοιχείο έχει τη μικρότερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού, άρα μπορεί να είναι το πρώτο στοιχείο της επόμενης περιόδου, ενώ τα τρία προηγούμενα να είναι διαδοχικά τα τρία τελευταία μιας περιόδου.

γ. Λάθος.

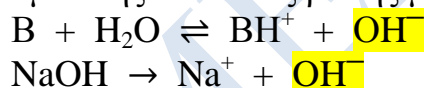
Το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξύ στο πρώτο στάδιο ιοντισμού, ασθενές όμως στο δεύτερο:



$x < 0,1$, άρα για τη συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ισχύει: $0,1 + x < 0,2$.

δ. Λάθος.

Λόγω επίδρασης κοινού ιόντος, η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά και ο βαθμός ιοντισμού της ασθενούς βάσης μειώνεται:



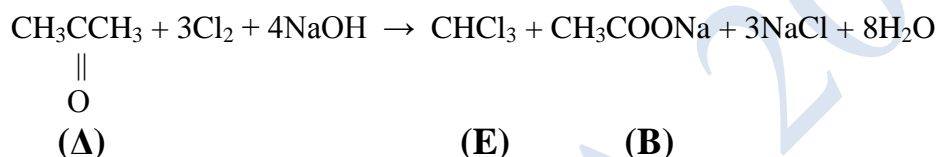
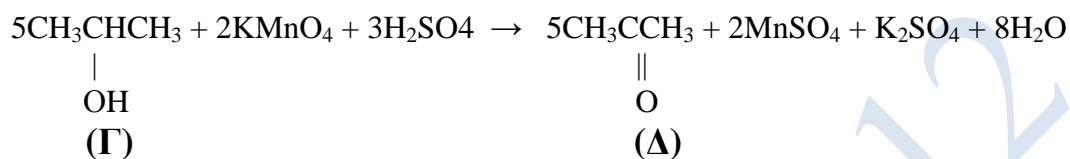
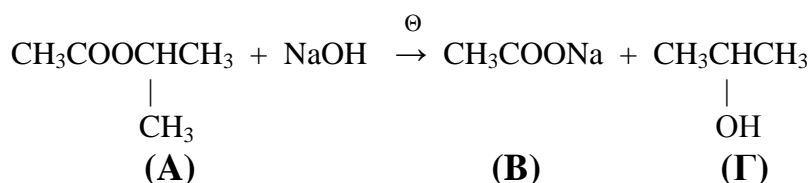
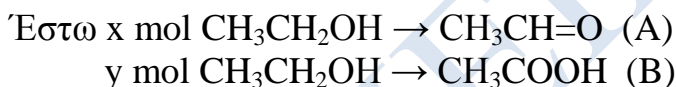
B3.

1. Με την προσθήκη Na_2CO_3 , αντιδρά μόνο το βουτανικό οξύ, οπότε στο αντίστοιχο δοχείο παρατηρούμε έκλυση αερίου διοξειδίου του άνθρακα, $\text{CO}_2\uparrow$.

2. Με την προσθήκη αντιδραστήριου Fehling ή Tollens αντιδρά μόνο η βουτανάλη, οπότε εμφανίζεται καστανέρυθρο ίζημα οξειδίου του χαλκού (I), Cu_2O , ή κάτοπτρο αργύρου, $\text{Ag}\downarrow$, αντίστοιχα.

3. Η 2-βουτανόλη αντιδρά με όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, KMnO_4 , ερυθροϊώδους χρώματος, το οποίο και αποχρωματίζεται.

4. Η βουτανόνη δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, δηλαδή αντιδρά με διάλυμα I_2/NaOH , οπότε παρατηρούμε την εμφάνιση κίτρινου ιζήματος ιωδοφορμίου, CHI_3 .

ΘΕΜΑ Γ**Γ1****Γ2.**

Το αντιδραστήριο Fehling δίνει ως προϊόν - ίζημα Cu_2O . Άρα:

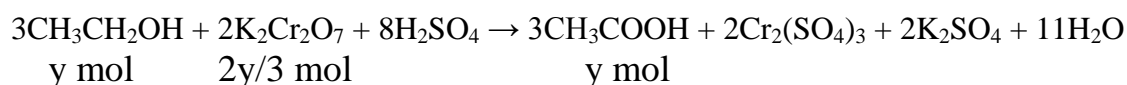
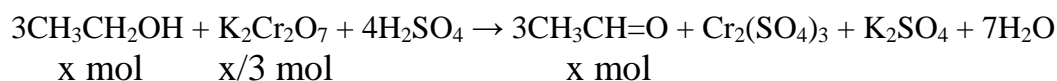
$$\text{Mr}(\text{Cu}_2\text{O}) = (2 \cdot 63,5) + 16 = 143$$

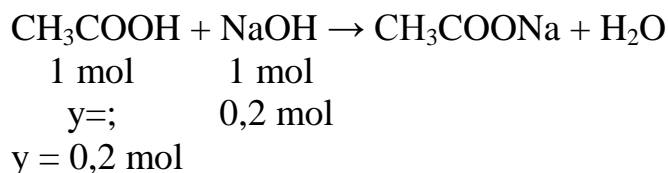
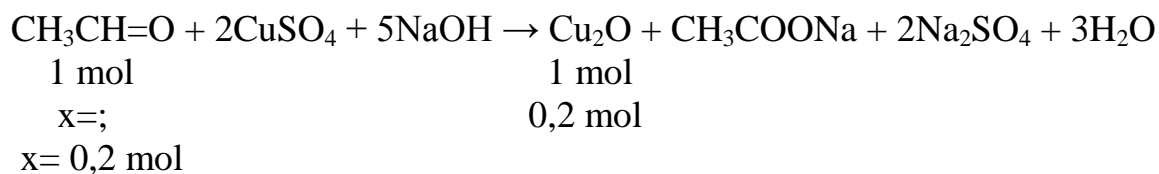
$$n(\text{Cu}_2\text{O}) = \frac{28,6}{143} = 0,2 \text{ mol}$$

Για το διάλυμα του NaOH ισχύει:

$$n(\text{NaOH}) = 0,2 \cdot 1 = 0,2 \text{ mol}$$

Οι αντιδράσεις που γίνονται είναι οι ακόλουθες:





Άρα, για το διάλυμα του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1 M ισχύει:
 αριθμός mol: $\frac{x}{3} + \frac{2 \cdot y}{3} = \frac{0,2}{3} + \frac{0,4}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ mol}$

$$c = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{c} \Rightarrow V = \frac{0,2}{0,1} \Rightarrow \mathbf{V = 2 \text{ L}}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

Για HA υπολογίζω τον αριθμό των mol:
 $n(\text{HA}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,02 = 0,002 \text{ mol}$

Για NaOH υπολογίζω τον αριθμό των mol:
 $n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ mol}$

α. Με την ανάμιξη ποσοτήτων από τα διαλύματα Y_1 & Y_2 , το HA αντιδρά με το NaOH, όπως δίνεται παρακάτω:

(mol)	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
αρχικά	0,002		0,001		—		
αντιδρούν / παράγονται	-0,001		-0,001		+0,001		
τελικά	0,001		—		0,001		

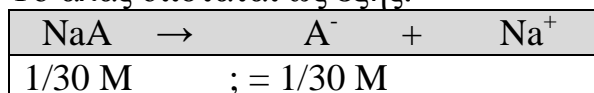
$$V_3 = 0,01 + 0,02 = 0,03 \text{ L}$$

Υπολογίζω τις συγκεντρώσεις στο Y_3 .

$$[\text{HA}] = \frac{0,001}{0,03} = \frac{1}{30} \text{ M}$$

$$[\text{NaA}] = \frac{0,001}{0,03} = \frac{1}{30} \text{ M}$$

Το άλας δίσταται ως εξής:



Το Na⁺ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το οξύ HA ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	HA	+	H ₂ O	⇌	A ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	1/30				1/30		
ιοντίζονται / παράγονται	- x				+ x		+ x
ισορροπία	1/30 - x				1/30 + x		x

Αλλά pH = 4, άρα [H₃O⁺] = 10⁻⁴ M.

Τότε: 1/30 - 1/10000 ≈ 1/30, 1/30 + 1/10000 ≈ 1/30, οπότε:

$$K_a = \frac{\frac{1}{30} \cdot 10^{-4}}{\frac{1}{30}} \Rightarrow K_a = 10^{-4}$$

Δ2.

Για HA υπολογίζω τον αριθμό των mol:

$$n(\text{HA}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,018 = 0,0018 \text{ mol}$$

Για NaOH υπολογίζω τον αριθμό των mol:

$$n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,022 = 0,0022 \text{ mol}$$

α. Με την ανάμιξη ποσοτήτων από τα διαλύματα Y₁ & Y₂, το HA αντιδρά με το NaOH, όπως δίνεται παρακάτω:

(mol)	HA	+ NaOH	→	NaA	+ H ₂ O
αρχικά	0,0018	0,0022		—	
αντιδρούν / παράγονται	-0,0018	-0,0018		+0,0018	
τελικά	—	0,0004		0,0018	

$$V_3 = 0,018 + 0,022 = 0,04 \text{ L}$$

Υπολογίζω συγκεντρώσεις στο Y₄.

$$[\text{NaOH}] = \frac{0,0004}{0,04} = 0,01 \text{ M}$$

$$[\text{NaA}] = \frac{0,0018}{0,04} = 0,045 \text{ M}$$

Η ισχυρή βάση, NaOH, δίσταται ως εξής:

NaOH	→	OH ⁻	+	Na ⁺
0,01M		; = 0,01M		

Το άλας δίσταται ως εξής:

NaA	→	A ⁻	+	Na ⁺
0,045M		; = 0,045 M		

Το Na⁺ δεν ιοντίζεται ως συζυγές οξύ ισχυρής βάσης.

Το ανιόν A⁻ ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	A ⁻	+ H ₂ O	⇌	HA	+ OH ⁻
αρχικά	0,045				0,01
ιοντίζονται / παράγονται	- y			+ y	+ y
ισορροπία	0,045 - y			y	0,01 + y

Υπολογίζω το K_b:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} \Rightarrow K_b = 10^{-10} \text{ ,}$$

$$\text{και : } \frac{K_b}{C_3} = \frac{10^{-10}}{45 \cdot 10^{-3}} < 10^{-2} \text{ , άρα: } 0,045 - y \simeq 0,045 \text{ και } 0,01 + y \simeq 0,01.$$

Τότε:

$$K_b = 10^{-10} = \frac{0,01 \cdot y}{0,045} \Rightarrow 4,5 \cdot 10^{-10} = y$$

$$\text{Άρα: } [\text{OH}^-] = 0,01 + 4,5 \cdot 10^{-10} \simeq 0,01 \text{ M}$$

$$\boxed{\text{pOH}=2 \ \& \ \text{pH}=12}$$

Δ3.

Έστω C η συγκέντρωση του διαλύματος HB που ογκομετρείται από το διάλυμα Y₂.

α) 1^η Προσθήκη διαλύματος NaOH

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του HB:

$$n(\text{HB}) = c \cdot V \Rightarrow n = (0,06 \cdot C) \text{ mol}$$

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του NaOH που περιέχονται σε 20 mL = 0,02 L του Y₂:

$$n(\text{NaOH}) = 0,02 \cdot 0,1 = 0,002 \text{ mol}$$

Επειδή: $\text{pH} = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{τελ}} = 10^{-4} \text{ M}$, τότε το οξύ HB είναι σε περίσσεια.

$$V_{\text{τελ}} = 0,02 + 0,06 = 0,08 \text{ L.}$$

Η αντίδραση γίνεται ως εξής:

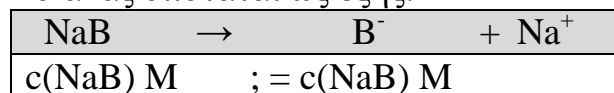
(mol)	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχικά	0,6·C		0,002		—		
αντιδρούν / παράγονται	-0,002		-0,002		0,002		
τελικά	0,6·C - 0,002		—		0,002		

Το τελικό διάλυμα περιέχει HB και NaB, με αντίστοιχες συγκεντρώσεις:

$$c(\text{NaB}) = \frac{0,002}{0,08} \text{ M}$$

$$c(\text{HB}) = \frac{0,06 \cdot C - 0,002}{0,08} \text{ M}$$

Το άλας δίδεται ως εξής:



Το HB ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	HB	+	H ₂ O	⇌	B ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	c(HB)				c(NaB)		
ιοντίζονται/παράγονται	- ω				+ω		+ ω
ισορροπία	c(HB) - ω				c(NaB) + ω		ω

Αλλά pH = 4 , και άρα, ω = 10⁻⁴ M.

Τότε: c(NaB) + ω ≈ c(NaB) (=1/40=25·10⁻³ M)
και έστω: c(HB) - ω ≈ c(HB)

Υπολογίζω το K_a:

$$K_a = \frac{10^{-4} \cdot \frac{0,002}{0,08}}{\frac{0,06 \cdot C - 0,002}{0,08}} \Rightarrow K_a = \frac{10^{-4} \cdot 0,002}{0,06 \cdot C - 0,002}, \quad (1)$$

2^η Προσθήκη διαλύματος NaOH

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του HB:
n (HB) = c · V ⇒ n = (0,06 · C) mol

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του NaOH που περιέχονται σε 50 mL = 0,05 L του Y₂:

$$n (\text{NaOH}) = 0,05 \cdot 0,1 = 0,005 \text{ mol}$$

Επειδή: pH = 5 ⇒ [H₃O⁺]_{τελ} = 10⁻⁵ M , τότε το οξύ HB είναι σε περίσσεια.

$$V_{\text{τελ}} = 0,05 + 0,06 = 0,11 \text{ L.}$$

Η αντίδραση γίνεται ως εξής:

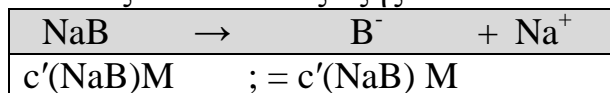
(mol)	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχικά	0,6·C		0,005		—		
αντιδρούν / παράγονται	-0,005		-0,005		0,005		
τελικά	0,6·C - 0,005		—		0,005		

Το τελικό διάλυμα περιέχει HB και NaB, με συγκέντρωση:

$$c'(\text{NaB}) = \frac{0,005}{0,11} \text{ M}$$

$$c'(\text{HB}) = \frac{0,06 \cdot C - 0,005}{0,11} \text{ M}$$

Το άλας δίσταται ως εξής:



Το HB ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	HB	+	H ₂ O	⇌	B ⁻	+	H ₃ O ⁺
αρχικά	c'(HB)				c'(NaB)		
ιοντίζονται/παράγονται	- z				+z		+ z
ισορροπία	c'(HB) - z				c'(NaB) + z		z

Αλλά pH = 5, και άρα, z = 10⁻⁵ M.

Τότε: c'(NaB) + z ≈ c'(NaB)
και έστω: c'(HB) - z ≈ c'(HB)

Υπολογίζω το K_a:

$$K_a = \frac{10^{-5} \cdot \frac{0,005}{0,11}}{\frac{0,06 \cdot C - 0,005}{0,11}} \Rightarrow K_a = \frac{10^{-5} \cdot 0,005}{0,06 \cdot C - 0,005} \quad , \quad (2)$$

Από τις (1) & (2):

$$\frac{10^{-4} \cdot 0,002}{0,06 \cdot C - 0,002} = \frac{10^{-5} \cdot 0,005}{0,06 \cdot C - 0,005} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{20}{0,06 \cdot C - 0,002} = \frac{5}{0,06 \cdot C - 0,005} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 1,2 \cdot C - 0,1 = 0,3 \cdot C - 0,01 \Rightarrow 0,9 \cdot C = 0,09 \Rightarrow$$

$$\mathbf{C = 0,1M}$$

(Με την τιμή αυτή της συγκέντρωσης, επαληθεύονται και οι προσεγγίσεις).

Για τη σταθερά ιοντισμού του HB, αντικαθιστώ την τιμή της συγκέντρωσης στην (1):

$$K_a = \frac{10^{-5} \cdot 0,005}{0,06 \cdot 0,1 - 0,005} \Rightarrow K_a = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{10^{-3}} \Rightarrow K_a = 5 \cdot 10^{-5}$$

β) Στο ισοδύναμο σημείο: n (HB) = n (NaOH).

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του HB:

$$n(\text{HB}) = c \cdot V = 0,1 \cdot 0,06 = 0,006 \text{ mol}$$

Υπολογίζω τον αριθμό των mol του NaOH που περιέχονται σε V mL του Y₂:

$$n(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot V \text{ mol}$$

Άρα:

$$0,1 \cdot V = 0,006 \Rightarrow V = 0,06 \text{ L}$$

$$V_{\text{τελ}} = 0,06 + 0,06 = 0,12 \text{ L.}$$

Η αντίδραση γίνεται ως εξής:

(mol)	HB	+	NaOH	→	NaB	+	H ₂ O
αρχικά	0,006		0,006		—		
αντιδρούν / παράγονται	-0,006		-0,006		0,006		
τελικά	—		—		0,006		

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο NaB, με συγκέντρωση:

$$c(\text{NaB}) = \frac{0,006}{0,120} = 0,05 \text{ M}$$

Το άλας δίσταται ως εξής:

NaB	→	B ⁻	+	Na ⁺
0,05 M		; = 0,05 M		

Το B^- ιοντίζεται ως εξής:

ιοντισμός (M)	B^-	+	H_2O	\rightleftharpoons	HB	+	OH^-
αρχικά	0,05						
ιοντίζονται/παράγον	- ψ				+ ψ		+ ψ
ισορροπία	$0,05 - \psi$				ψ		ψ

Υπολογίζω το K_b :

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} \Rightarrow K_b = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow K_b = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{K_b}{C} = \frac{2 \cdot 10^{-10}}{5 \cdot 10^{-2}} = 4 \cdot 10^{-9} < 10^{-2}, \text{ άρα } 0,05 - \psi \simeq 0,05$$

$$K_b = 2 \cdot 10^{-10} = \frac{\psi^2}{5 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \psi^2 = 10^{-11} \Rightarrow \psi = [OH^-] = 10^{-5,5} M$$

Άρα, $pOH = 5,5$ & $pH = 8,5$.