

## ΘΕΜΑ Α

- A1. β
- A2. γ
- A3. α
- A4. β
- A5. δ

## ΘΕΜΑ Β

### **B1**

- A)**  ${}_{11}\text{Na}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$       3<sup>η</sup> περίοδος, 1<sup>η</sup> ομάδα  
 ${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$       3<sup>η</sup> περίοδος, 16<sup>η</sup> ομάδα  
 ${}_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$       4<sup>η</sup> περίοδος, 1<sup>η</sup> ομάδα

Κατά μήκος μιας ομάδας του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα αυξάνεται άρα το K έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Na. Κατά μήκος μίας περιόδου του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα μειώνεται άρα το Na έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το S. Η σειρά λοιπόν αύξησης της ατομικής ακτίνας είναι  $S < \text{Na} < \text{K}$ .

**B)** Na και S έχουν από τρεις στιβάδες αλλά το Na έχει μικρότερο πυρηνικό φορτίο άρα έλκει λιγότερο τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας που είναι κατά συνέπεια ευκολότερο να αποσπαστούν άρα το Na έχει μικρότερη ενέργεια πρώτου ιονισμού από το S.

### **B2**

**A)** Κατά τον ιοντισμό του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παράγονται  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Η αύξηση λοιπόν της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μετατοπίζει την ισορροπία προς τα δεξιά με αποτέλεσμα την ενίσχυση του πορτοκαλί χρώματος.

**B)** Κατά την διάσταση του NaOH παράγονται  $\text{OH}^-$  που δεσμεύουν τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  της ισορροπίας. Η μείωση λοιπόν της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά με αποτέλεσμα την ενίσχυση του κίτρινου χρώματος.

### **B3**

Το  $\text{He}^+$  είναι υδρογονοειδές ιόν έχει δηλαδή ένα μοναδικό ηλεκτρόνιο. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο άτομο του H και τα υδρογονοειδή ιόντα καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό (n). Συνεπώς και οι δύο μεταπτώσεις αφού γίνονται από την τέταρτη στην τρίτη στιβάδα αποβάλουν φωτόνια της ίδιας ενέργειας άρα και της ίδιας συχνότητας.

### **B4**

**A)** Όσο μεγαλύτερη είναι η  $\text{pK}_a$  τόσο μικρότερη είναι η  $\text{K}_a$  άρα τόσο ασθενέστερο είναι το οξύ και συνεπώς τόσο μικρότερη είναι η ισχύς του – I φαινομένου. Συμπερασματικά η σειρά των υποκαταστατών κατά αυξανόμενο – I φαινομενο είναι  $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{HO}^- < \text{F}^- < \text{NO}_2^-$

**B)** Το  $\text{F}^-$  εμφανίζει – I επαγωγικό φαινόμενο άρα ενισχύει τον όξινο χαρακτήρα της ένωσης. Ως ισχυρότερο οξύ λοιπόν το τριφθοροοξικό έχει μεγαλύτερη  $\text{K}_a$  μικρότερη  $\text{pK}_a$  από το οξικό.

**B5**

Λόγω της συμμετρίας της δομής Α (τα άτομα Cl σε αντίθετες θέσεις) η δομή αυτή εμφανίζει μικρότερη πολικότητα από την δομή Β (άτομα Cl σε γειτονικές θέσεις). Οι διπολικές ουσίες διαλύονται όμως ως γνωστόν ευκολότερα σε διπολικούς διαλύτες όπως το νερό. Συνεπώς η πλέον πολωμένη δομή Β διαλύεται περισσότερο στο διπολικό νερό.

**ΘΕΜΑ Γ**

Γ1.

Γ<sub>1</sub>

α) Υ<sub>1</sub>: HA K<sub>a</sub>=10<sup>-6</sup>, C M, V<sub>1</sub>=20mL

Ογκομέτρηση με NaOH 0,2M

Υ<sub>2</sub>: B K<sub>b</sub>=10<sup>-6</sup>, C M, V<sub>2</sub>=20mL

με HCl 0,2M

Ογκομέτρηση

Ογκομέτρηση οξέος:

Στο ισοδύναμο σημείο έχει αντιδράσει πλήρως το οξύ με τη βάση:

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
	n		n		n		n

Βλέπουμε ότι στο ισοδύναμο σημείο έχουν προστεθεί 20mL ισχυρής βάσης NaOH.

Για το NaOH είναι:

$$n=C \cdot V \Rightarrow n=0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

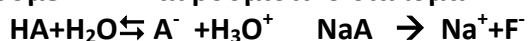
Επομένως θα είναι και n<sub>HA</sub>=n=4 · 10<sup>-3</sup> mol συνεπώς για το Υ<sub>1</sub> θα είναι C<sub>HA</sub>= $\frac{4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} =$

0, 2M

β) Στα 10 mL (μέσο της ογκομέτρησης)

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
αρχικά	4 · 10 <sup>-3</sup>		2 · 10 <sup>-3</sup>				
αντιδρούν/ παράγονται	2 · 10 <sup>-3</sup>		2 · 10 <sup>-3</sup>		2 · 10 <sup>-3</sup>		2 · 10 <sup>-3</sup>
τελικά	2 · 10 <sup>-3</sup>		-		2 · 10 <sup>-3</sup>		
Molarity (M)	$\frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{15} = C_{\alpha\xi}$				$\frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{15} = C_{\beta}$		

Θα έχουμε Ε.Κ.Ι. και ρυθμιστικό διάλυμα :



Τελικά C<sub>οξ</sub>-x      C<sub>αλ</sub>+x    x      C<sub>β</sub>      C<sub>β</sub>    C<sub>β</sub>

$$K_{\alpha_{\text{οξ}}} = \frac{[x](C_{\beta} + x)}{(C_{\text{οξ}} - x)}$$

και εφόσον είναι  $K_{\alpha}/C < 10^{-2}$ , μπορούμε να πραγματοποιήσουμε τις προσεγγίσεις

$C_{\text{οξ}} - x \approx C_{\text{οξ}}$  και  $C_{\alpha\lambda} + x \approx C_{\alpha\lambda}$ , θα είναι:  $K_{\alpha_{\text{οξ}}} = \frac{[H_3O^+][C_{\alpha\lambda}]}{C_{\text{οξ}}}$  και επειδή  $C_{\text{οξ}} = C_{\alpha\lambda} = 1/15M$  θα

είναι

$$[H_3O^+] = 10^{-6}M \text{ άρα } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-6} \Rightarrow pH = 6.$$

(Εφόσον ισχύουν οι προσεγγίσεις μπορούμε να πάρουμε και την εξίσωση των *Henderson και Hasselbalch*).

Γ2

Είναι  $C_B = C_{HA} = 0,2M$  (δεδομένο)

Στο ισοδύναμο σημείο έχει αντιδράσει πλήρως το οξύ με τη βάση:

mol	B	+	HCl	→	BHCl
	0,004		0,004		0,004

Για το HCl είναι στο Ι.Σ. ισχύει:

$$n = C \cdot V \Rightarrow V = 0.004 / 0,2 \Rightarrow V = 0,02 L$$

Βλέπουμε ότι στο ισοδύναμο σημείο έχουν προστεθεί 20mL ισχυρού οξέος HCl.

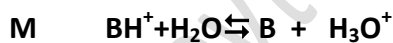
$$\text{Είναι } C_{BHCl} = \frac{n}{V_{\text{ολ}}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1M$$



$$0,1M \quad 0,1M \quad 0,1M$$

Το  $BH^+$  είναι συζυγές οξύ ασθενούς βάσης επομένως είναι σχετικά ισχυρό οξύ και ιοντίζεται στο νερό ενώ το  $Cl^-$  προέρχεται από το ισχυρό οξύ HCl, συνεπώς δεν ιοντίζεται.

Είναι



$$I.I. \quad 0,1-x \quad x \quad x$$

$$K_{\alpha_{BH^+}} = \frac{K_w}{K_{bB}} = 10^{-8}$$

$K_{\alpha}/C < 10^{-2}$ , μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την προσέγγιση  $0,1-x \approx 0,1$

$$K_{\alpha} = \frac{[H_3O^+]^2}{C}$$

$$10^{-8} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,1} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-4,5} \Rightarrow -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-4,5} \Rightarrow pH = 4,5$$



**ΔΙΑΚΡΟΤΗΜΑ**

Τα καλύτερα Φροντιστήρια της πόλης

Γ3.

Για την ογκομέτρηση του οξέος HA στο ισοδύναμο σημείο θα ισχύει:

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
αρχικά	$4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		

$$\text{Είναι } C_{NaA} = \frac{n}{V_{ολ}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1M$$

Το άλας αρχικά διίσταται:

NaA	→	Na <sup>+</sup>	+	A <sup>-</sup>
0,1M		0,1M		0,1M

Το A<sup>-</sup> στη συνέχεια ιοντίζεται καθώς είναι σχετικά ισχυρή βάση όντας συζυγής βάση του ασθενούς οξέος HA.

M (molarity)	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O	→	HA	+	OH <sup>-</sup>
Ιοντική ισορροπία	0,1-y				y		y

$$k_{bA^-} = \frac{K_w}{K_{aHA}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$$

Είναι  $K_b/C < 10^{-2}$ , οπότε μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την προσέγγιση  $0,1-x \approx 0,1$

$$\text{Άρα είναι: } k_b = \frac{y^2}{0,1} = \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4,5} \Rightarrow pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-4,5} \Rightarrow pOH = 4,5$$

$$pH + pOH = 14 \Rightarrow pH = 9,5$$

Ένας δείκτης είναι κατάλληλος για την ογκομέτρηση όταν η περιοχή αλλαγής χρώματος του περιλαμβάνει το pH στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης ή βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

Συνεπώς για την ογκομέτρηση του Υ1 που έχει Ι.Σ. με pH = 9,5 καταλληλότερος δείκτης είναι ο (i) καθώς έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 10-12.

Και για την ογκομέτρηση του Υ2 που έχει Ι.Σ. με pH = 4,5 καταλληλότερος δείκτης είναι ο (iii) καθώς έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 2,5-4,5.

Γ4

Από ανάμιξη:

mol	HA	+	B	→	BHA
αρχικά	$4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$

$$C_{BHA} = \frac{n}{V_{ολ}} = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1M$$

Το σχηματιζόμενο άλας δίδεται πλήρως, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

M(molarity)	BHA	→	BH <sup>+</sup>	+	A <sup>-</sup>
	0,1		0,1		0,1

Και τα δύο ιόντα ιοντίζονται μερικώς καθώς προέρχονται από αθενείς ηλεκτρολύτες:

M(molarity)	BH <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	⇌	B	+	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
	0,1-x		x		x

M(molarity)	A <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O	⇌	HA	+	OH <sup>-</sup>
	0,1-y		y		y

Για τις αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού θα ισχύει

$$k_{bA^-} = k_{aBH^+} = 10^{-8}$$

Συνεπώς θα είναι  $[H_3O^+] = [OH^-]$  άρα το διάλυμα θα είναι ουδέτερο.

Γ5) Είναι  $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$   $\Delta H > 0$  (1)

Με την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος οξέος ή βάσης κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης πραγματοποιείται εξουδετέρωση δηλαδή:



Άρα με βάση την αρχή Le Chatelier η ισορροπία (1) μετατοπίζεται προς τα αριστερά. Με βάση το νόμο των Lavoisier-Laplace εφόσον η προς τα δεξιά αντίδραση είναι ενδόθερμη, η προς τα αριστερά θα είναι εξώθερμη συνεπώς λόγω της παραγωγής θερμότητας η θερμοκρασία του ογκομετρούμενου διαλύματος αυξάνεται.



**ΔΙΑΚΡΟΤΗΜΑ**

Τα καλύτερα Φροντιστήρια της πόλης

**ΘΕΜΑ Δ**

**Δ1.**



αρχ	n	n	-
α/π	x	3x	2x
Χ.Ι.	n-x	n-3x	2x

$$\frac{nNH_3}{n_{ολ}} = \frac{VNH_3}{V_{ολ}} \Rightarrow \frac{2x}{2n - 2x} = \frac{20}{100} \Rightarrow n = 6x$$

$$H_2 \text{ σε έλλειμμα : } \alpha = \frac{3x}{n} = \frac{3x}{6x} = 0,5 \text{ ή } 50\%$$

**Δ2.**

$$n_{ολ} = 10 \Rightarrow 2n - 2x = 10 \Rightarrow 2 \cdot 6x - 2x = 10 \Rightarrow \\ \Rightarrow 10x = 10 \Rightarrow x = 1 \text{ mol} \\ \text{και } n = 6 \cdot x \Rightarrow n = 6 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3} \Rightarrow K_c = \frac{\left(\frac{2x}{V_1}\right)^2}{\left(\frac{n-x}{V_1}\right) \left(\frac{n-3x}{V_1}\right)^3} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{20}{27} = \frac{\left(\frac{2 \cdot 1}{V_1}\right)^2}{\frac{6 \cdot 1}{V_1} \cdot \left(\frac{6-3 \cdot 1}{V_1}\right)^3} \Rightarrow V_1^2 = 25 \Rightarrow V_1 = 5L$$



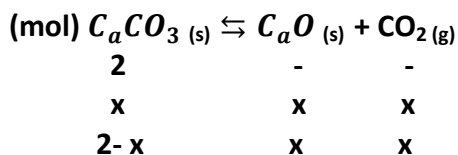
**Δ3β) Για την προς τα δεξιά αντίδραση:**

$$u_1 = k_1 = 0,4 \text{ M/min} \Rightarrow k_1 = 0,4 \text{ M/min}$$

**Για την προς τα αριστερά αντίδραση:**

$$\text{Όταν γίνει Χ.Ι. τότε } u_2 = u_1 = 0,4 \text{ M/min}$$

**Για να βρεθεί η τιμή της  $k_2$ , πρέπει να βρεθεί η τιμή της  $[CO_2]$  στην Χ.Ι.**



$$\alpha=0,5 \Rightarrow \frac{x}{2} = 0,5 \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

$$\text{Άρα } [\text{CO}_2]_{\text{X.I.}} = \frac{x}{V_2} = \frac{1}{1} = 1 \text{ M}$$

$$u_2 = k_2[\text{CO}_2] \Rightarrow 0,4 = k_2 \cdot 1 \Rightarrow k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$$

**Δ3γ) Στη Χ.Ι. τα mol του CO<sub>2</sub> είναι ίσα με 1 mol και η πίεση στο δοχείο είναι P.**

**Για να γίνει η πίεση  $\frac{P}{2}$  θα πρέπει να αφαιρεθούν mol CO<sub>2</sub> και στο τέλος να μείνουν μέσα στο δοχείο 0,5 mol του CO<sub>2</sub> θα είναι σταθερά και ίσα με 1 mol ( $K_c = [\text{CO}_2]$ ).**

**Με την αφαίρεση ποσότητας CO<sub>2</sub> η Χ.Ι θα μετατοπίζεται συνεχώς προς τα δεξιά και θα διασπάται το C<sub>a</sub>CO<sub>3</sub>.**

**Για να γίνουν τα mol του CO<sub>2</sub> ίσα με 0,5 mol πρέπει να διασπαστεί όλο το C<sub>a</sub>CO<sub>3</sub> και να αφαιρεθούν συνολικά 1.5 mol CO<sub>2</sub>.**

**Στο τέλος δεν θα υπάρχει Χ.Ι. στο δοχείο.**

**Επιμέλεια:**

ΛΑΖΑΡΑΚΗ ΜΑΝΤΖΑΒΙΝΟΥ ΜΥΡΤΩ, ΛΑΜΠΡΙΑΝΑΚΗ ΧΑΡΟΥΛΑ ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ,  
ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΥ ΚΕΛΛΥ, ΠΑΡΗΓΟΡΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ, ΜΑΘΙΟΥΔΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ, ΛΙΟΥΚΑΣ  
ΓΙΩΡΓΟΣ, ΜΑΡΓΑΡΙΤΗΣ ΣΙΟΥΤΗΣ, ΣΑΡΑΦΗΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ, ΚΟΚΚΩΝΑΣ ΚΩΣΤΑΣ,  
ΣΤΕΡΓΙΟΠΟΥΛΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

**και τα κέντρα ΔΙΑΚΡΟΤΗΜΑ:** Πειραιά, Κερατσίνι, Αιγάλεω, Αρτέμιδα, Ηράκλειο  
Κρήτης, Μαρούσι Κέντρο, Βούλα, Παγκράτι Κέντρο, Βριλήσσια, Καβάλα