

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^η περίοδος, 1^η ομάδα
 ${}_{16}\text{S}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ 3^η περίοδος, 16^η ομάδα
 ${}_{19}\text{K}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 4^η περίοδος, 1^η ομάδα

Κατά μήκος μίας 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 ιονισμό του H_2SO_4 παράγονται H_3O^+ . 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 OH^- που δεσμεύουν τα H_3O^+ της ισορροπίας. Η μείωση λοιπόν της συγκέντρωσης των αντιδρώντων μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά με αποτέλεσμα την ενίσχυση του κίτρινου χρώματος.

B3

Το 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 pK_a τόσο μικρότερη είναι η 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 φαινόμενο είναι $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{HO}^- < \text{F}^- < \text{NO}_2^-$

B) Το F^- εμφανίζει – I επαγωγικό φαινόμενο άρα ενισχύει τον όξινο χαρακτήρα της ένωσης. Ως ισχυρότερο οξύ λοιπόν το τριφθοροοξικό έχει μεγαλύτερη K_a μικρότερη 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.

Γ₁

α) Υ₁: HA K_a=10⁻⁶, C M, V₁=20mL

Ογκομέτρηση με NaOH 0,2M

Υ₂: B K_b=10⁻⁶, C M, V₂=20mL

με HCl 0,2M

Ογκομέτρηση

Ογκομέτρηση οξέος:

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

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
	n		n		n		n

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

Για το NaOH είναι:

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

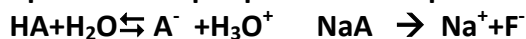
Επομένως θα είναι και n_{HA}=n=4 · 10⁻³ mol συνεπώς για το Υ₁ θα είναι C_{HA}= $\frac{4 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}}$ =

0, 2M

β) Στα 10 mL (μέσο της ογκομέτρησης)

mol	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H ₂ O
αρχικά	4 · 10 ⁻³		2 · 10 ⁻³				
αντιδρούν/ παράγοντα	2 · 10 ⁻³		2 · 10 ⁻³		2 · 10 ⁻³		2 · 10 ⁻³
τελικά	2 · 10 ⁻³		-		2 · 10 ⁻³		
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_{οξ}-x C_{αλ}+x x C_β C_β C_β

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

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

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

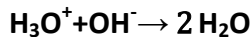
είναι

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

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

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.

ΘΕΜΑ Δ

Δ3γ) Στη Χ.Ι τα mol του CO_2 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_2 και στο τέλος να μείνουν μέσα στο δοχείο 0,5 mol του CO_2 θα είναι σταθερά και ίσα με 1 mol ($K_c = [CO_2]$). Με την αφαίρεση ποσότητας CO_2 η Χ.Ι θα μετατοπίζεται συνεχώς προς τα δεξιά και θα διασπάται το C_aCO_3 .

Για να γίνουν τα mol του CO_2 ίσα με 0,5 mol πρέπει να διασπαστεί όλο το C_aCO_3 και να αφαιρεθούν συνολικά 1.5 mol CO_2 .

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