

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

- A1. $\rightarrow \beta$, A2. $\rightarrow \alpha$, A3. $\rightarrow \delta$, A4. $\rightarrow \beta$,
 A5. $\alpha \rightarrow \Sigma$, $\beta \rightarrow \Sigma$, $\gamma \rightarrow \Lambda$, $\delta \rightarrow \Lambda$, $\varepsilon \rightarrow \Sigma$

ΘΕΜΑ Β

B1.a. ${}_{12}\text{Mg}^{2+}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6$

${}_{15}\text{P}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^3$

${}_{19}\text{K}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 4s^1$

${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^6 \quad 3d^6$

β. ${}_{15}\text{P}$: 3, ${}_{19}\text{K}$: 1, ${}_{26}\text{Fe}^{2+}$: 4.

B2.a. ${}_{17}\text{Cl}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^5$

${}_{16}\text{S}$: $1s^2 \quad 2s^2 \quad 2p^6 \quad 3s^2 \quad 3p^4$

Πρόκειται για άτομα στοιχείων της ίδιας περιόδου. Το Cl βρίσκεται δεξιότερα από το S στον περιοδικό πίνακα, άρα έχει μεγαλύτερο δραστικό πυρηνικό φορτίο και η έλξη από τον πυρήνα στα ηλεκτρόνια εξωτερικής στιβάδας είναι μεγαλύτερη. Οπότε απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου από την εξωτερική στιβάδα.

β. Οι αντιδράσεις οξέων – βάσεων, είναι μετατοπισμένες προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση. Το HNO_3 είναι ισχυρότερο του HF.

Λόγω της σχέσης για συζυγή ζεύγη $\text{Ka} \cdot \text{Kb} = \text{Kw}$, το ιόν NO_3^- είναι ασθενέστερη βάση από το ιόν F.

γ. Μία από τις ιδιότητες των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι να διατηρούν το pH (πρακτικά) σταθερό κατά την αραιωσή τους σε ορισμένα όρια, τέτοια ώστε να ισχύουν οι σχετικές προσεγγίσεις για τον υπολογισμό της $[\text{H}_3\text{O}^+]$.

Στα ρυθμιστικά διαλύματα ισχύει η σχέση

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{oξέος}}} \quad \text{καθώς και} \quad \text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C_{\text{oξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

Κατά την αραίωση μεταβάλλονται οι $C_{\text{οξεός}}$ και $C_{\text{βάσης}}$ το ίδιο ώστε το πηλίκο $\frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξεός}}}$ διατηρείται σταθερό.

Επίσης pK_a , pK_b είναι σταθερά σε καθορισμένη θερμοκρασία οπότε και pH σταθερό και pOH σταθερό.

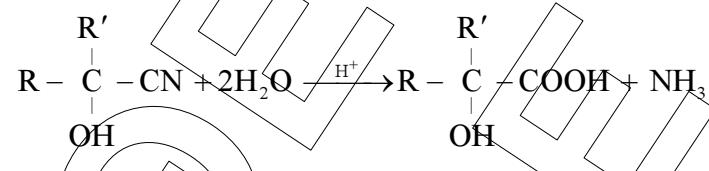
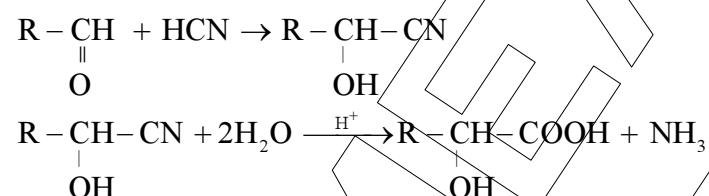
Για αραίωση με μεγάλη ποσότητα διαλύτη οι παραπάνω τύποι δεν ισχύουν, το διάλυμα δε θεωρείται ρυθμιστικό και το pH του μεταβάλλεται.



Στο ισοδύναμο σημείο, το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NH_4Cl :



ε.



B3.

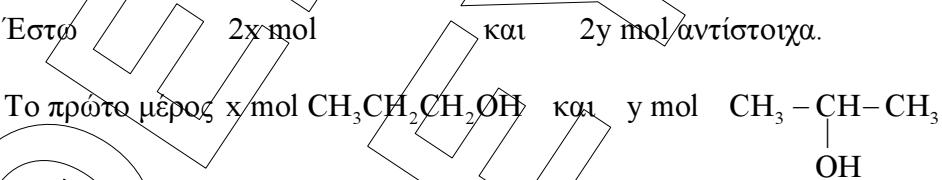
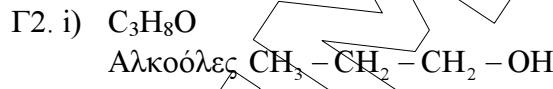
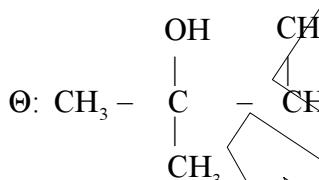
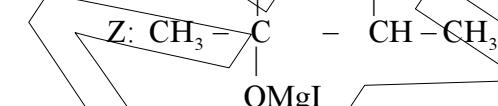
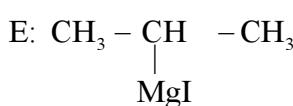
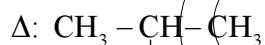
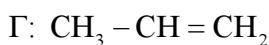
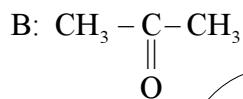
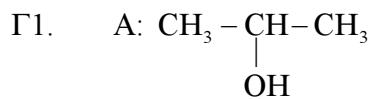
	Fehling	I_2 / NaOH	$\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$
HCHO	✓	—	✓
HCOOH	—	—	✓
CH₃CHO	✓	✓	✓
CH₃COOH	—	—	—

Σε μέρος της κάθε φιάλης προσθέτω $\text{I}_2 + \text{NaOH}$. Εκεί όπου θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CH_3I περιέχεται CH_3CHO . Σε μέρος της κάθε μιας από τις υπόλοιπες τρεις φιάλες προσθέτω αντιδραστήριο Fehling. Εκεί όπου θα σχηματιστεί καστανέρυθρο ίζημα Cu_2O περιέχεται HCHO . Σε μέρος των υπολοίπων δύο φιαλών προσθέτω $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$.

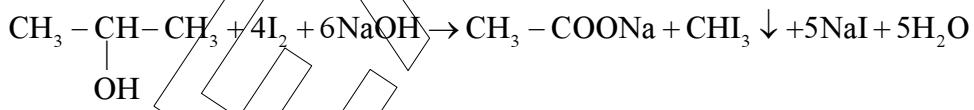
Το HCOOH οξειδώνεται με $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$ και δίνει CO_2 . Αυτό μπορεί να το καταλάβει κάποιος με τη μεταβολή του χρώματος του διαλύματος, καθώς και με την ταυτόχρονη έκλυση CO_2 .

Εκεί που θα παρατηρήσουμε οποιαδήποτε μεταβολή περιέχεται το HCOOH. Άρα η τελευταία φιάλη περιέχει το CH₃COOH.

ΘΕΜΑ Γ



Από τις δύο αλκοόλες αντιδρά με I₂ + NaOH μόνο η $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_3$



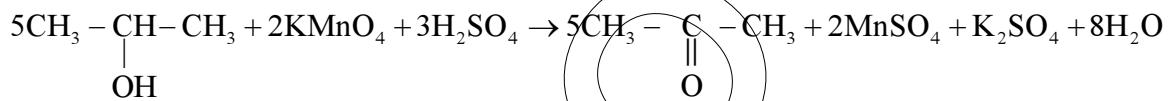
1 mol
 $y \text{ mol}$

1 mol
 $y \text{ mol}$

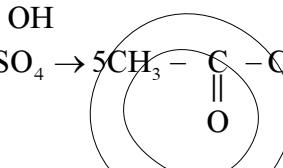
Για το CHI₃:

$n = \frac{m}{M_r} = \frac{78,8}{394} = 0,2 \text{ mol}$. Επομένως $y = 0,2 \text{ mol}$, ára στο αρχικό μείγμα η ποσότητα ήταν $0,4 \text{ mol}$.

Γ2. ii) Στο 2^o μέρος έχουμε: $0,2 \text{ mol } \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_3$



$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ 0,2 \text{ mol} \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} 2 \text{ mol} \\ \varphi; \end{array} \right\}$$



$$5\varphi = 0,4 \text{ mol} \Leftrightarrow \varphi = 0,08 \text{ mol}$$



$$\Sigma \text{υολική ποσότητα } \text{KMnO}_4: n = C \cdot V = 0,1 \cdot 3,2 = 0,32 \text{ mol}$$

$$\text{Άρα η ποσότητα της } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \text{ αντιδρά με: } 0,32 - 0,08 = 0,24 \text{ mol } \text{KMnO}_4$$



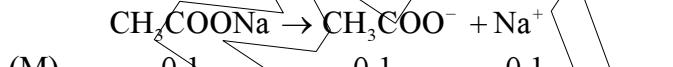
$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ y; \end{array} \right\} \quad \left. \begin{array}{l} 4 \text{ mol} \\ 0,24 \text{ mol} \end{array} \right\}$$

$$4y = 1,2 \text{ mol} \Leftrightarrow y = 0,3 \text{ mol}$$

άρα η αρχική ποσότητα της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ήταν $0,6 \text{ mol}$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.



(M)

0,1

0,1

0,1

To Na^+ δεν αντιδρά με το νερό.

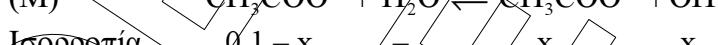
(M)

0,1 - x

-

x

x



Ισορροπία

Άρα $\text{pH} = 9$.

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

Δ2. Κατά την αραίωση του διαλύματος Α λόγω αύξησης του όγκου μειώνεται η $[\text{OH}^-]$ ára έχουμε μείωση στο pH δηλαδή $\text{pH} = 8$ και $[\text{OH}^-] = 10^{-6} \text{ M}$.



(M)

$C' - 10^{-6}$

10^{-6}

10^{-6}

$$K_b = \frac{10^{-6} \cdot 10^{-6}}{C'} = 10^{-9} \Rightarrow C' = 10^{-3} \text{ M}$$

Κατά την αραίωση ισχύει: $CV = C'V'$

$$V' = \frac{CV}{C'} = \frac{0,1 \cdot 10}{10^{-3}} = 1000 \text{ ml}$$

άρα $1000 - 10 = 990 \text{ ml H}_2\text{O}$.

Δ3. Έστω VL ο όγκος του διαλύματος HCl

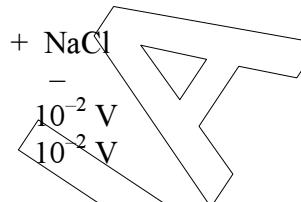
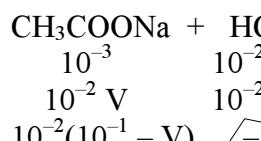
$$n_{\text{HCl}} = C \cdot V = 10^{-2} \text{ V mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0,1 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = 10^{-3} \text{ mol}$$

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα το HCl θα αντιδράσει πλήρως.

(mol)

αρχ.
αντιδρούν
τελικά

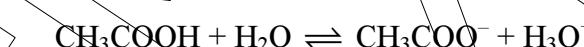


To NaCl είναι ουδέτερο άλας και δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

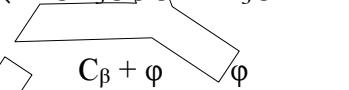
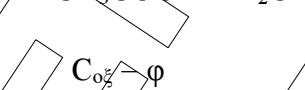
$$\text{CH}_3\text{COONa} : C_\beta = \frac{10^{-2}(10^{-1} - V)}{V_{\text{τελ}}} M$$

$$\text{CH}_3\text{COOH} : C_{\alpha\xi} = \frac{10^{-2} V}{V_{\text{τελ}}} M$$

(M)



(M)
ισορροπία



$$\varphi = 10^{-5} \text{ M (αφού pH = 5)}$$

$$K_a = \frac{C_\beta \cdot 10^{-5}}{C_{\alpha\xi}} = 10^{-5} \Leftrightarrow C_\beta = C_{\alpha\xi}$$

$$\Leftrightarrow 2V = 10^{-1} \Leftrightarrow V = \frac{0,1}{2} = 0,05 \text{ L ή } 50 \text{ mL}$$

Μπορεί επίσης, για γίνει χρήση της εξίσωσης Henderson – Hasselbalch.

Δ4. Τα συστατικά των διαλυμάτων A, B δεν αντιδρούν.

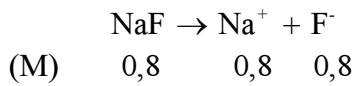
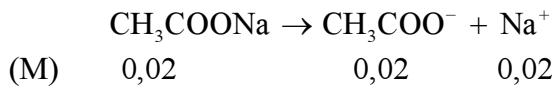
$$10 \text{ ml CH}_3\text{COONa } 0,1 \text{ M} : n_1 = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$40 \text{ ml NaF } 1 \text{ M} : n_2 = 40 \cdot 10^{-3} \cdot 1 = 40 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

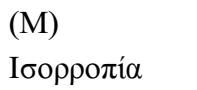
Στο διάλυμα Γ έχω:

$$\text{CH}_3\text{COONa} : C_1 = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,02 \text{ M.}$$

$$\text{NaF} : C_2 = \frac{40 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 0,8 \text{ M.}$$



To Na^+ δεν αντιδρά με H_2O .



$$\text{Λόγω κοινού ιόντος : } [\text{OH}^-] = w + \lambda \text{ M.}$$

$$K_b_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{w(w + \lambda)}{0,02} = 10^{-9}$$

$$K_b_{\text{F}^-} = \frac{\lambda(w + \lambda)}{0,8} = 10^{-10}$$

$$\frac{w(w + \lambda)}{0,02} = \frac{10^{-9}}{10^{-10}} \Rightarrow \frac{0,8 \cdot w}{0,02 \cdot \lambda} = 10 \Rightarrow 0,8 \cdot w = 0,2 \cdot \lambda \Rightarrow \lambda = 4w.$$

$$K_b_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{w \cdot 5w}{0,02} = 10^{-9} \Rightarrow 5w^2 = 2 \cdot 10^{-11} \Rightarrow w^2 = 0,4 \cdot 10^{-11} = 4 \cdot 10^{-12} \Rightarrow w = 2 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } \lambda = 4 \cdot 2 \cdot 10^{-6} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$$

$$\text{Οπότε } [\text{OH}^-] = 2 \cdot 10^{-6} + 8 \cdot 10^{-6} = 10 \cdot 10^{-6} = 10^{-5} \text{ M.}$$

$$\Delta \text{ηλαδή pH} = 9.$$

Μία δεύτερη μαθηματική προσέγγιση για να βρούμε το pH είναι, να προσθέσουμε κατά μέλη τις σχέσεις των δύο K_b , δηλαδή:

$$\frac{w(w + \lambda)}{0,02} = 10^{-9}$$

$$\frac{w(w + \lambda)}{0,8} = 10^{-10}$$

$$(w + \lambda)(w + \lambda) = 10^{-10} \Rightarrow (w + \lambda)^2 = 10^{-10} \Rightarrow (w + \lambda) = 10^{-5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-5}$$

$$\Delta \text{ηλαδή pH} = 9$$