

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

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

ΘΕΜΑ Β

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

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

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

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

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

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

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

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 $K_a \cdot K_b = K_w$, 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 αραιώσή 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

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{βάσης}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad \text{καθώς και} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{C_{\text{οξέος}}}{C_{\text{βάσης}}}$$

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

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

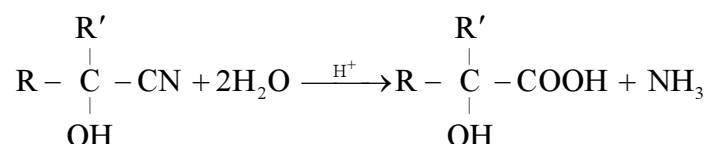
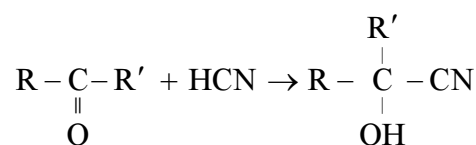
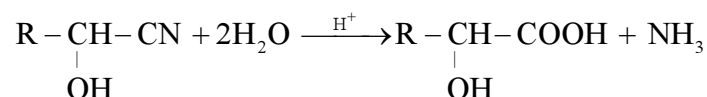
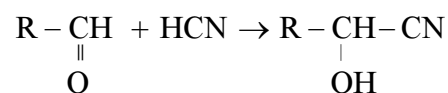
Για αραιώση με μεγάλη ποσότητα διαλύτη οι παραπάνω τύποι δεν ισχύουν, το διάλυμα δε θεωρείται ρυθμιστικό και το pH του μεταβάλλεται.



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



ε.



B3.

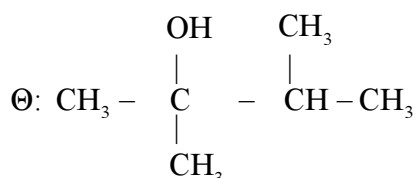
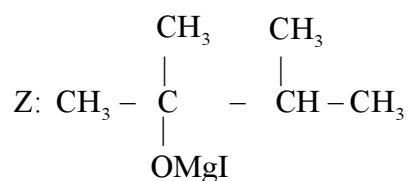
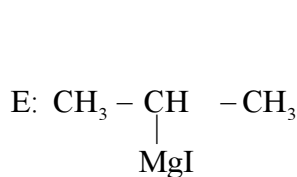
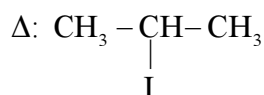
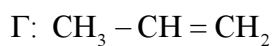
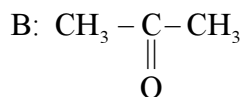
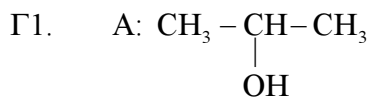
	Fehling	I₂ / NaOH	KMnO₄ / H⁺
HCHO	√	—	√
HCOOH	—	—	√
CH₃CHO	√	√	√
CH₃COOH	—	—	—

Σε μέρος της κάθε φιάλης προσθέτω $\text{I}_2 + \text{NaOH}$. Εκεί όπου θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI_3 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 .

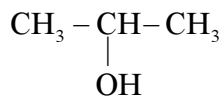
Εκεί που θα παρατηρήσουμε οποιαδήποτε μεταβολή περιέχεται το HCOOH. Άρα η τελευταία φιάλη περιέχει το CH₃COOH.

ΘΕΜΑ Γ



Γ2. i) C₃H₈O

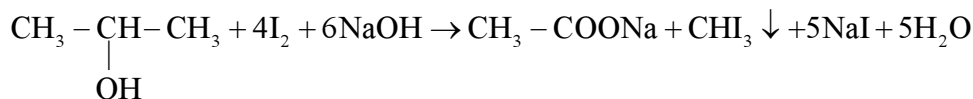
Αλκοόλες CH₃-CH₂-CH₂-OH



Έστω 2x mol και 2y mol αντίστοιχα.

Το πρώτο μέρος x mol CH₃CH₂CH₂OH και y mol CH₃- $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ -CH₃

Από τις δύο αλκοόλες αντιδρά με I₂+NaOH μόνο η CH₃- $\underset{\text{OH}}{\text{CH}}$ -CH₃



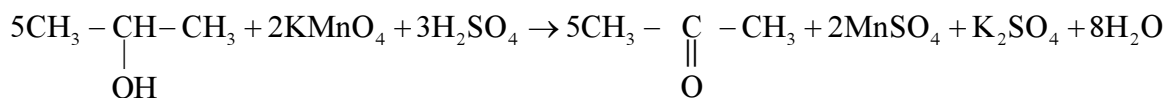
1 mol
y mol

1 mol
y mol

Για το CHI₃:

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

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



$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ 0,2 \text{ mol} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2 \text{ mol} \\ \varphi; \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ 0,2 \text{ mol} \end{array}} \right\} 5\varphi = 0,4 \text{ mol} \Leftrightarrow \varphi = 0,08 \text{ mol KMnO}_4$$

Συνολική ποσότητα KMnO_4 : $n = C \cdot V = 0,1 \cdot 3,2 = 0,32 \text{ mol}$

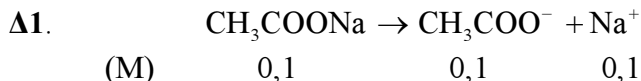
Άρα η ποσότητα της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ αντιδρά με: $0,32 - 0,08 = 0,24 \text{ mol KMnO}_4$



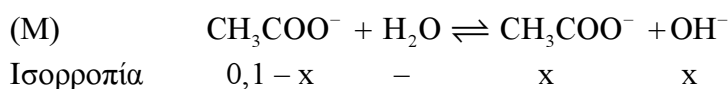
$$\left. \begin{array}{l} 5 \text{ mol} \\ y; \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 4 \text{ mol} \\ 0,24 \text{ mol} \end{array} \right\} 4y = 1,2 \text{ mol} \Leftrightarrow y = 0,3 \text{ mol}$$

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

ΘΕΜΑ Δ



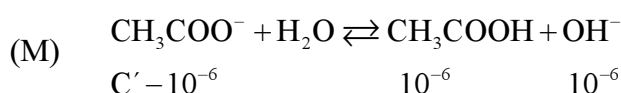
Το Na^+ δεν αντιδρά με το νερό.



$$K_{b_{\text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{K_w}{K_{a_{\text{CH}_3\text{COOH}}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{ M}$$

Άρα $\text{pH} = 9$.

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



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

Κατά την αραιώση ισχύει: $CV = C'V'$

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

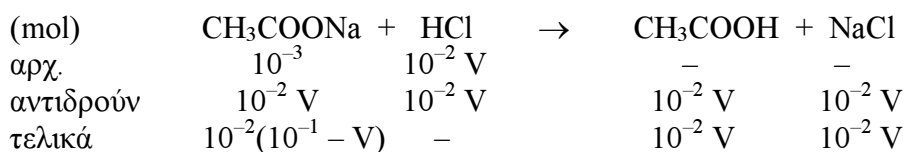
άρα $1000 - 10 = 990 \text{ ml H}_2\text{O}$.

Δ3. Έστω VL ο όγκος του διαλύματος HCl

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

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

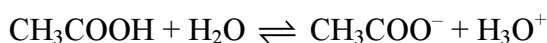
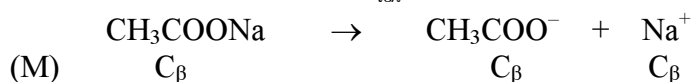
Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα το HCl θα αντιδράσει πλήρως.



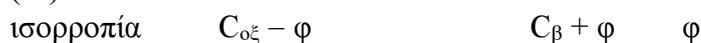
Το NaCl είναι ουδέτερο άλας και δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος.

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

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



(M)



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

$$K_{\alpha} = \frac{C_{\beta} \cdot 10^{-5}}{C_{\alpha\xi}} = 10^{-5} \Leftrightarrow C_{\beta} = C_{\alpha\xi} \Leftrightarrow \frac{10^{-2} \cdot (10^{-1} - V)}{V_{\text{τελ}}} = \frac{10^{-2} V}{V_{\text{τελ}}} \Leftrightarrow$$

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

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

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

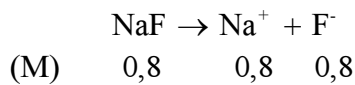
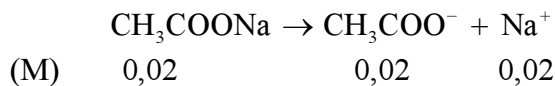
$$10\text{ml CH}_3\text{COONa } 0,1\text{M} : n_1 = 10 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 10^{-3} \text{ mol .}$$

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

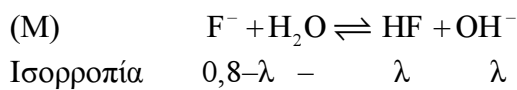
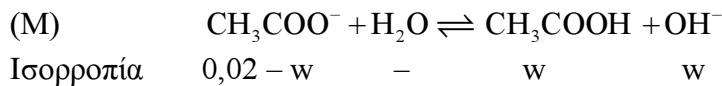
Στο διάλυμα Γ έχω:

$$\text{CH}_3\text{COONa} : C_1 = \frac{10^{-3}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0,2 \text{ M .}$$

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



Το Na^+ δεν αντιδρά με H_2O .



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

$$\left. \begin{aligned} \text{Kb}_{\text{CH}_3\text{COO}^-} &= \frac{w(w+\lambda)}{0,02} = 10^{-9} \\ \text{Kb}_{\text{F}^-} &= \frac{\lambda(w+\lambda)}{0,8} = 10^{-10} \end{aligned} \right\} \text{δαιρούμε κατά μέλη}$$

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

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

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

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

Δηλαδή pH = 9.

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{w(w+\lambda)}{0,02} &= 10^{-9} \\ \frac{w(w+\lambda)}{0,8} &= 10^{-10} \end{aligned} \right\} w(w+\lambda) + \lambda(w+\lambda) = 2 \cdot 10^{-11} + 8 \cdot 10^{-11}$$

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

Δηλαδή pH = 9