

ΘΕΜΑ Α**A1. δ A2. β A3. γ A4. δ A5. α****ΘΕΜΑ Β**

B1.α)	${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$	2η περίοδος – ομάδα 17
	${}_{10}\text{Ne} : 1s^2 2s^2 2p^6$	2η περίοδος – ομάδα 18
	${}_{10}\text{Na} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	3η περίοδος – ομάδα 1
	${}_{12}\text{Mg} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	3η περίοδος – ομάδα 2
	${}_{17}\text{Cl} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	3η περίοδος – ομάδα 17
	${}_{35}\text{Br} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$	4η περίοδος – ομάδα 17

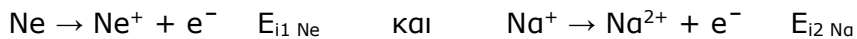
Η ατομική ακτίνα των στοιχείων:

- μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π.

- αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω κατά μήκος μιας ομάδας του Π.Π.

Με βάση, λοιπόν, τη θέση των στοιχείων στον Π.Π., η ατομική ακτίνα αυξάνεται κατά τη σειρά: $\text{Ne} < \text{F} < \text{Cl} < \text{Mg} < \text{Na}$

β) Οι ενέργειες ιοντισμού που ζητείται να συγκριθούν, αναφέρονται στις μεταβολές:



Δηλαδή, στην απομάκρυνση ηλεκτρονίου από άτομο Ne και κατιόν Na^+ αντίστοιχα.

Οι δομές των δύο σωματιδίων είναι:



Τα δύο σωματίδια είναι ισοηλεκτρονιακά, οπότε έχουν τον ίδιο αριθμό στιβάδων καθώς και τον ίδιο αριθμό ενδιάμεσων ηλεκτρονίων (2e στη στιβάδα K).

Το ιόν Na^+ έχει, όμως, μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (άρα και δραστικό πυρηνικό φορτίο), με συνέπεια η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας να είναι ισχυρότερη, επομένως το μέγεθος μικρότερο, οπότε απαιτείται μεγαλύτερο ποσό ενέργειας για την απομάκρυνση ηλεκτρονίου σε σχέση με το άτομο ${}_{10}\text{Ne}$.

Συμπέρασμα: Η E_{i2} του Na είναι μεγαλύτερη από την E_{i1} του Ne.

γ) Μεταξύ των μορίων του HF (πολικά μόρια με δεσμό H-F) ασκούνται δεσμοί υδρογόνου και δυνάμεις London.

Μεταξύ των μορίων του HCl, όπως και μεταξύ των μορίων του HBr (πολικά μόρια χωρίς δεσμό H-F, O, N), ασκούνται δυνάμεις διπόλου-διπόλου και δυνάμεις London.

Το HF παρουσιάζει το υψηλότερο σ.β., επειδή μεταξύ των μορίων του αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, πολύ ισχυρότεροι από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου και London που ασκούνται μεταξύ των μορίων HCl ή HBr.

Η διπολική ροπή των μορίων HCl είναι μεγαλύτερη αυτής των μορίων HBr (αφού το Cl έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το Br), με συνέπεια η ισχύς των δυνάμεων διπόλου-διπόλου να είναι ισχυρότερες στο HCl, όμως το HBr έχει υπερδιπλάσια M_r από το HCl, με συνέπεια οι δυνάμεις London να είναι πολύ πιο ισχυρές στο HBr. Προφανώς, η συνολική ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων (διπόλου-διπόλου και London) είναι ισχυρότερες στο HBr και γι' αυτό το HBr έχει υψηλότερο σ.β από το HCl.

δ) Τα στοιχεία F, Cl και Br ανήκουν στην ομάδα 17 και στις περιόδους 2^η, 3^η και 4^η αντίστοιχα του Π.Π. Για τις υδρογονούχες ενώσεις των στοιχείων μιας ομάδας του Π.Π., ισχύει ότι ο όξινος χαρακτήρας αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, όπως αυξάνεται η ατομική ακτίνα του στοιχείου που ενώνεται με το H. Επομένως, η ισχύς των τριών οξέων αυξάνεται κατά τη σειρά HF < HCl < HBr, οπότε θα ισχύει $K_{a\text{ HF}} < K_{a\text{ HCl}} < K_{a\text{ HBr}}$ και συνεπώς $pK_{a\text{ HF}} > pK_{a\text{ HCl}} > pK_{a\text{ HBr}}$ (αφού $pK_a = -\log K_a$).

ε) Για ένα συζυγές ζεύγος «οξύ-βάση» ισχύει: $pK_a + pK_b = pK_w = 14$ ($\theta = 25^\circ\text{C}$)

Είναι: $pK_{a\text{ HF}} = 3,17 \Rightarrow pK_{b\text{ F}^-} = 10,83 \Rightarrow K_{b\text{ F}^-} = 10^{-10,83}$

$pK_{a\text{ HCl}} = -6 \Rightarrow pK_{b\text{ Cl}^-} = 20 \Rightarrow K_{b\text{ Cl}^-} = 10^{-20}$

Δεν αντιδρούν με το νερό ως βάσεις, σωματίδια των οποίων η σταθερά K_b είναι μικρότερη της K_w , δηλαδή μικρότερη του 10^{-14} (αφού $\theta = 25^\circ\text{C}$).

Επομένως, από τα δύο ανιόντα μόνο το ανιόν F^- αντιδρά με το νερό ως βάση, καθώς $K_{b\text{ F}^-} = 10^{-10,83} > 10^{-14}$, ενώ η $K_{b\text{ Cl}^-} = 10^{-20} < 10^{-14}$.

B2. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (οξύ 1): $pK_a = 4,82$	Διάλυμα (Y1): $pH = 2,41$
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$ (οξύ 2): $pK_a = 4,05$	Διάλυμα (Y2): $pH = 2,03$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$ (οξύ 3): $pK_a = 2,86$	Διάλυμα (Y3): $pH = 1,43$

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ

α. Για την ισχύ των οξέων: Τα τρία καρβοξυλικά οξέα έχουν την ίδια ανθρακική αλυσίδα. Στα οξέα 2 και 3 όμως υπάρχει άτομο Cl, το οποίο προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο που πολώνει εντονότερα τον δεσμό O-H στο καρβοξύλιο, με συνέπεια να αποσπάται ευκολότερα το H^+ και να αυξάνεται η ισχύς του οξέος. Δηλαδή, τα οξέα 2 και 3 είναι ισχυρότερα από το οξύ 1.

Μεταξύ των οξέων 2 και 3, ισχυρότερο είναι το οξύ 3, καθώς σε αυτό, το άτομο Cl το οποίο προκαλεί -I επαγωγικό φαινόμενο, είναι «πιο κοντά» στον δεσμό O-H, με συνέπεια η επίδραση του επαγωγικού φαινομένου να είναι ισχυρότερη.

Δηλαδή, για την ισχύ των τριών οξέων ισχύει: οξύ 1 < οξύ 2 < οξύ 3, συνεπώς $K_{a(\text{oξύ } 1)} < K_{a(\text{oξύ } 2)} < K_{a(\text{oξύ } 3)}$ και τελικά $pK_{a(\text{oξύ } 1)} > pK_{a(\text{oξύ } 2)} > pK_{a(\text{oξύ } 3)}$ (αφού $pK_a = -\log K_a$)

β. Για τα pH των διαλυμάτων: Εφόσον τα διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση, η οξύτητά τους αυξάνεται με την αύξηση της ισχύος του οξέος που περιέχουν. Οπότε, περισσότερο όξινο, μικρότερη τιμή pH, είναι το (Y3) αι λιγότερο όξινο, μεγαλύτερη τιμή pH, το (Y1).

B3. Βινυλακετυλένιο: $\overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 = \overset{2}{\text{C}}\text{H} - \overset{3}{\text{C}} \equiv \overset{4}{\text{C}}\text{H}$

α) (i) στον δεσμό $\overset{2}{\text{C}} - \overset{3}{\text{C}}$: $sp^2 - sp$ **(iii)** στον π δεσμό $\overset{1}{\text{C}} - \overset{2}{\text{C}}$: $p - p$

(ii) στον δεσμό $\overset{1}{\text{C}} - \text{H}$: $sp^2 - s$ **(iv)** στον σ δεσμό $\overset{3}{\text{C}} - \overset{4}{\text{C}}$: $sp - sp$

β) β₁. ΣΩΣΤΗ

β₂. ΣΩΣΤΗ

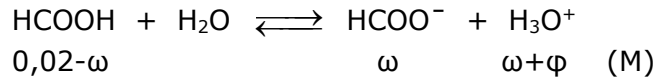
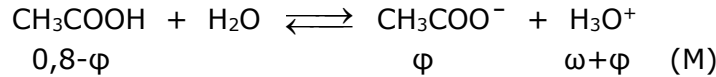
β₃. ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΗ

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. Σε 0,8 L του Δ1: $n_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1 \cdot 0,8=0,8 \text{ mol}$

Σε 0,2 L του Δ2: $n_{\text{HCOOH}}=0,2 \cdot 0,1=0,02 \text{ mol}$

Το διάλυμα που προκύπτει έχει όγκο 1 L, επομένως οι συγκεντρώσεις των δύο οξέων σε αυτό είναι $c_{\text{CH}_3\text{COOH}}=0,8 \text{ M}$ και $c_{\text{HCOOH}}=0,02 \text{ M}$.



$$K_{\alpha \text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \Rightarrow 10^{-5} \approx \frac{\varphi \cdot (\omega + \varphi)}{0,8} \Rightarrow \varphi \cdot (\omega + \varphi) = 8 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

$$K_{\alpha \text{HCOOH}} = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCOOH}]} \Rightarrow 10^{-4} \approx \frac{\omega \cdot (\omega + \varphi)}{0,02} \Rightarrow \omega \cdot (\omega + \varphi) = 2 \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

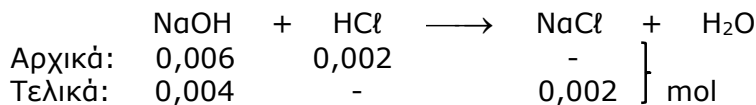
Προσθέτοντας κατά μέλη τις (1) και (2), προκύπτει $(\omega + \varphi)^2 = 10^{-5}$ και τελικά $\omega + \varphi = 10^{-2,5}$. Δηλαδή $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2,5} \text{ M}$, οπότε $\text{pH} = 2,5$.

Γ2. Σε 0,08 L του Δ2: $n_{\text{HCOOH}}=0,1 \cdot 0,08=0,008 \text{ mol}$

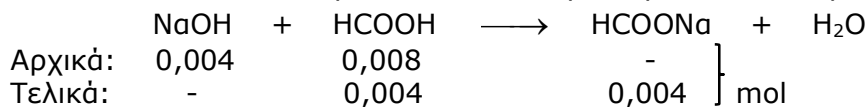
Σε 0,06 L του Δ3: $n_{\text{NaOH}}=0,1 \cdot 0,06=0,006 \text{ mol}$

Σε 0,02 L του Δ5: $n_{\text{HCl}}=0,1 \cdot 0,02=0,002 \text{ mol}$

Το NaOH εξουδετερώνει αρχικά το ισχυρό οξύ HCl:



Τα 0,004 mol NaOH που περισσεύουν, αντιδρούν με το ασθενές οξύ HCOOH:



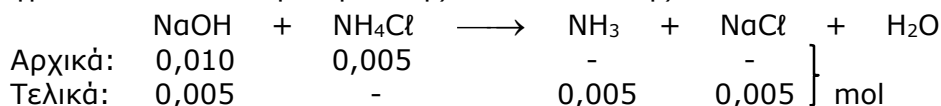
Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (P) HCOOH - HCOONa με $c_{\text{οξ}}=c_{\beta}=\frac{0,004}{V_p} \text{ M}$

$$\text{Στο (P): } \text{pH} = \text{p}K_{\alpha \text{HCOOH}} + \log \frac{c_{\beta}}{c_{\text{οξ}}} = \text{p}K_{\alpha \text{HCOOH}} + 0 = 4$$

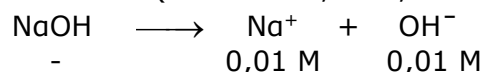
Γ3. Σε 0,1 L του Δ3: $n_{\text{NaOH}}=0,1 \cdot 0,1=0,01 \text{ mol}$

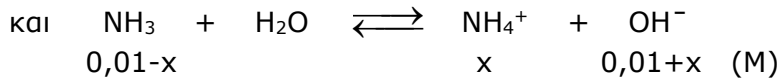
Σε 0,05 L του Δ4: $n_{\text{NH}_4\text{Cl}}=0,1 \cdot 0,05=0,005 \text{ mol}$

Πραγματοποιείται αντίδραση διπλής αντικατάστασης:

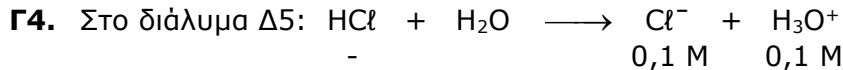


Το τελικό διάλυμα, όγκου $V=0,5 \text{ L}$, περιέχει: NaOH 0,01 M - NH₃ 0,01 M
(και NaCl 0,01 M, που δεν επηρεάζει το pH του διαλύματος)

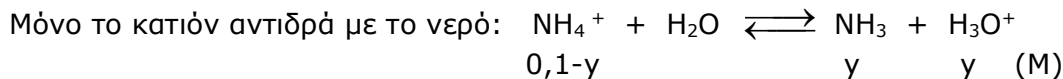
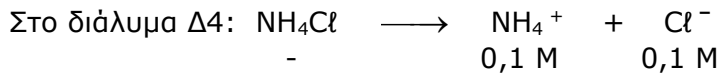




Είναι $[\text{OH}^-]=0,01+x \approx 0,01 \text{ M}$, οπότε $\text{pOH}=2$ και $\text{pH}=12$.



Σε όγκο $V_5=0,01 \text{ L}$ του Δ5 περιέχονται $n=[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot V_5=0,1\cdot 0,01=0,001 \text{ mol H}_3\text{O}^+$.



Στην ισορροπία $K_{\alpha \text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\beta \text{NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ άρα $10^{-9} = \frac{y^2}{0,1}$ και τελικά $y=10^{-5}$.

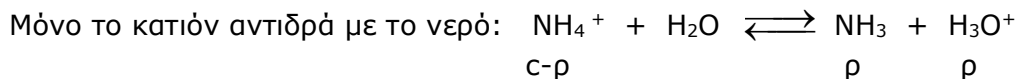
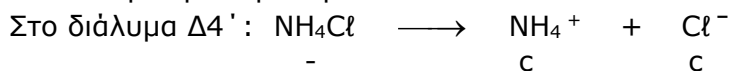
Σε όγκο $V_4 \text{ L}$ του Δ4 περιέχονται $n=[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot V_4=10^{-5}\cdot V_4 \text{ mol H}_3\text{O}^+$.

Αυτή η ποσότητα είναι, όμως, ίση με $0,001 \text{ mol}$, δηλαδή θε ισχύει: $10^{-5}\cdot V_4=10^{-3}$ και τελικά $V_4=100$. Δηλαδή, ο ζητούμενος όγκος του διαλύματος Δ4 είναι 100 L .

Γ5. Στο ερώτημα Γ4 βρήκαμε ότι στο διάλυμα Δ4 είναι $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-5} \text{ M}$, δηλαδή $\text{pH}=5$.

Με την προσθήκη ποσότητας NH_4Cl , δηλαδή του οξέος NH_4^+ , το pH μειώνεται κατά μισή μονάδα, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ4' με $\text{pH}=4,5$.

Έστω c η συγκέντρωση του Δ4'.



Στην ισορροπία $K_{\alpha \text{NH}_4^+} = \frac{K_w}{K_{\beta \text{NH}_3}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$ άρα $10^{-9} = \frac{\rho^2}{c}$

Στο Δ4' το $\text{pH}=4,5$, δηλαδή η $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-4,5} \text{ M}$, οπότε $\rho=10^{-4,5}$.

Αντικαθιστώντας στην (1), προκύπτει $c=1 \text{ M}$.

Σε όγκο $0,1 \text{ L}$ του Δ4 ($\text{NH}_4\text{Cl} 0,1 \text{ M}$) περιέχονταν $n=0,1\cdot 0,1=0,01 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$.

Μετά την προσθήκη ποσότητας NH_4Cl , σε όγκο $0,1 \text{ L}$ του Δ4' ($\text{NH}_4\text{Cl} 1 \text{ M}$) περιέχονται $n'=1\cdot 0,1=0,1 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$.

Επομένως, πρέπει να προστεθούν $0,1-0,01=0,09 \text{ mol NH}_4\text{Cl}$.

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.α) Το διάλυμα Λ έχει μάζα $m=540+90=630 \text{ g}$. Η πυκνότητα του διαλύματος Λ είναι $\rho = \frac{m}{V}$, άρα ο όγκος του $V = \frac{m}{\rho} = \frac{630 \text{ g}}{1,05 \text{ g/mL}} = 600 \text{ mL}$ ή $V=0,6 \text{ L}$.

Η ποσότητα της ουρίας ($M_r=60$) στο διάλυμα Λ είναι $n = \frac{90}{60} = 1,5 \text{ mol}$, ενώ η θερμοκρασία του διαλύματος είναι $T=27+273=300 \text{ K}$.

Οπότε: $\Pi = \frac{nRT}{V} = \frac{1,5 \cdot 0,082 \cdot 300}{0,6} = 61,5 \text{ atm}$

β) Αν το δείγμα ήταν καθαρή ουρία ($M_r=60$), τότε η ποσότητα της ουρίας θα ήταν $\frac{30}{60}=0,5$ mol. Ο όγκος του διαλύματος είναι $V=8,2$ L και η θερμοκρασία του $T=27+273=300$ K. Έτσι, το διάλυμα έπρεπε να έχει ωσμωτική πίεση:

$$\Pi = \frac{nRT}{V} = \frac{0,5 \cdot 0,082 \cdot 300}{8,2} = 1,5 \text{ atm}$$

Το διάλυμα, όμως, έχει $\Pi=1,35$ atm, επομένως τα 30 g του δείγματος δεν είναι καθαρή ουρία.

γ) Έστω ότι το δείγμα περιέχει x mol ουρίας ($M_r=60$) και y mol ουσίας X ($M_r=80$). Θα ισχύει: $60x+80y=30$ ή $6x+8y=3$ (1)

Η ωσμωτική πίεση του διαλύματος είναι: $\Pi = \frac{n_{\text{ολ}}RT}{V} \Rightarrow 1,35 = \frac{(x+y) \cdot 0,082 \cdot 300}{8,2}$

$$\Rightarrow x+y=0,45 \text{ (2)}$$

Από τις (1) και (2) προκύπτει $x=0,3$ και $y=0,15$.

Δηλαδή, στα 30 g του δείγματος η ποσότητα της ουσίας X (νοθεία) ήταν $0,15 \cdot 80 = 12$ g.

Οπότε, το ποσοστό της νοθείας ήταν $\frac{12}{30} \cdot 100\% = 40\%$.

Δ2.α) ΑΡΧΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



Εφόσον η μεμβράνη μετακινείται, συμπεραίνουμε ότι πραγματοποιείται ώσμωση, δηλαδή διάχυση περισσότερων μορίων νερού από το αραιότερο προς το πυκνότερο διάλυμα.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να αυξάνεται ο όγκος του πυκνότερου διαλύματος (επομένως η συγκέντρωσή του να μειώνεται) και να μειώνεται ο όγκος του αραιότερου διαλύματος (επομένως η συγκέντρωσή του να αυξάνεται).

Στο συγκεκριμένο πείραμα, η συγκέντρωση του διαλύματος στο αριστερό μέρος A αυξήθηκε, επομένως μειώθηκε ο όγκος του μέρους αυτού. Αυτό σημαίνει ότι η μεμβράνη μετακινήθηκε προς τα αριστερά.

ΤΕΛΙΚΗ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ



β) Στο μέρος A η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας είναι $n_A=0,2 \cdot V$ mol.

Στο μέρος B η ποσότητα του NaCl είναι $n_{\text{NaCl}}=c \cdot V$ mol, η συνολική ποσότητα όμως διαλυμένων σωματιδίων είναι $n_{\text{ολ}}=2c \cdot V$ mol, αφού το NaCl διίσταται σύμφωνα με την εξίσωση: $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

Όταν η μεμβράνη σταθεροποιείται οι νέες συγκεντρώσεις διαλυμένων σωματιδίων

στα δύο μέρη του δοχείου είναι $c_A' = \frac{0,2V}{V_1} \text{ M}$ και $c_B' = \frac{2cV}{V_2} \text{ M}$

