

**ΧΗΜΕΙΑ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ**  
**ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ**

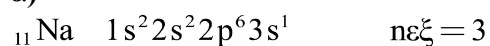
**ΘΕΜΑ Α**
**A1.** β

**A2.** γ

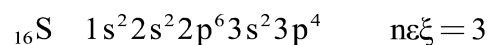
**A3.** α

**A4.** β

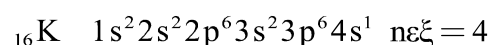
**A5.** δ

**ΘΕΜΑ Β**
**B1.**
**α)**

 $1^{\text{η}}$  ή I<sub>A</sub> ομάδα – 3<sup>η</sup> περίοδο

$$Z^* = 11 - 10 = 1$$


 $16^{\text{η}}$  ή VI<sub>A</sub> ομάδα – 3<sup>η</sup> περίοδο

$$Z^* = 16 - 10 = 6$$


 $1^{\text{η}}$  ή I<sub>A</sub> ομάδα – 4<sup>η</sup> περίοδο

$$Z^* = 19 - 18 = 1$$

$$r_S < r_{\text{Na}} < r_{\text{K}}$$

Η ατομική ακτίνα αυξάνεται κατά μήκος μιας περιόδου του Π.Π. από τα δεξιά προς τα αριστερά και σε μια ομάδα του Π.Π. από πάνω προς τα κάτω. Τα άτομα του K και του Na βρίσκονται στην ίδια ομάδα άρα επειδή το K είναι μια περίοδο πιο κάτω θα έχει  $r_{\text{K}} > r_{\text{Na}}$ . Τα άτομα του Na και του S βρίσκονται στην ίδια περίοδο, όμως το Na είναι πιο αριστερά άρα  $r_{\text{Na}} > r_{\text{S}}$ .

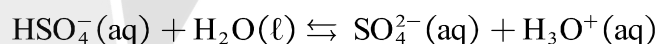
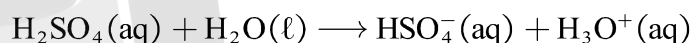
**β)**

$$E_{i1(\text{Na})} < E_{i1(\text{S})}$$

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού ( $E_{i1}$ ) εξαρτάται από την ατομική ακτίνα ( $r$ ) και το δραστικό πυρηνικό φορτίο ( $Z^*$ ) όσο πιο μικρή είναι η ατομική ακτίνα και όσο πιο μεγάλο το  $Z^*$  τότε η  $E_{i1}$  αυξάνεται. Για τα δυο στοιχεία ισχύει  $r_{\text{Na}} > r_{\text{S}}$  και  $Z_{\text{Na}}^* < Z_{\text{S}}^*$ . Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας ( $n=3$ ) του ατόμου του S είναι πιο κοντά στον πυρήνα άρα η έλξη πυρήνα – ηλεκτρονίου είναι μεγαλύτερη και απαιτείται περισσότερη ενέργεια για την απομάκρυνση του ηλεκτρονίου.

**B2.**

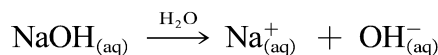
**α.** Με την προσθήκη του  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$  η συγκέντρωση των  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  αυξάνεται καθώς από τον ιοντισμό του  $\text{H}_2\text{SO}_4$  παράγονται  $\text{H}_3\text{O}^+$



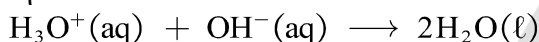
Άρα σύμφωνα με την αρχή Le chatelier, η θέση της χημικής ισορροπίας μετατοπίζεται προς την κατεύθυνση εκείνη που τείνει να αναιρέσει την αύξηση της συγκέντρωσης των  $\text{H}_3\text{O}^+$

Άρα προς τα δεξιά. Συνεπώς η  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$  αυξάνεται άρα επικρατεί το πορτοκαλί χρώμα στο διάλυμα.

- β.** Το  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  είναι μια ισχυρή βάση για την οποία ισχύει



Τα  $\text{OH}^-$  εξουδετερώνουν τα  $\text{H}_3\text{O}^+$  του υδατικού διαλύματος σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση



Συνεπώς η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  μειώνεται άρα σύμφωνα με την αρχή του Le chatelier, η Θ.Χ.Ι θα πρέπει να μετατοπιστεί προς την κατεύθυνση εκείνη όπου η  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  θα αυξηθεί χωρίς να αναιρεθεί πλήρως η μεταβολή. Άρα προς τα αριστερά. Έτσι θα αυξηθεί η  $[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]$  και θα επικρατήσει το κίτρινο χρώμα στο διάλυμα

- B3.** για το  ${}_2\text{He}^+ = 1s^1$

Στο άτομο του  ${}_1\text{H}$  και τα υδρογονοειδή ιόντα όπως το  ${}_2\text{He}^+$  η ενέργεια των υποστοιβάδων καθορίζεται από τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  καθώς δεν υπάρχουν ηλεκτρονιακές απώσεις. Όσο αυξάνεται το ( $n$ ) αυξάνεται και η ενέργεια της υποστοιβάδας και άρα του  $e^-$ .

Άρα για την υποστοιβάδα  $4p$  ισχύει  $n = 4$  ενώ για την υποστοιβάδα  $3s$  και  $3d$  ισχύει  $n = 3$ .

Άρα  $E_{4p} > E_{3s} = E_{3d}$

Συνεπώς  $\Delta E_{4p \rightarrow 3s} = \Delta E_{4p \rightarrow 3d}$  και άρα από την σχέση  $\Delta E = h \cdot f$  επίσης θα ισχύει  $f_{4p \rightarrow 3s} = f_{4p \rightarrow 3d}$

- B4.**

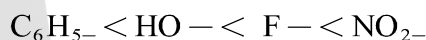
- α.** Ισχύει  $\text{p}K_a = -\log K_a$

Άρα όσο πιο μεγάλο  $\text{p}K_a$  τόσο πιο μικρό το  $K_a$ .

Γνωρίζουμε ότι όσο πιο μικρό το  $K_a$  τόσο μικρότερη είναι η ισχύ των οξέων.

Υποκαταστάτες που έλκουν ηλεκτρόνια προκαλούν  $-I$  Επαγωγικό φαινόμενο και αυξάνουν την ισχύ των οξέων καθώς πολώνουν τον δεσμό  $\text{O}-\text{H}$  του

υδροξυλίου της καρβοξυλομάδας  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$  και έτσι το  $\text{H}$  αποσπάται ευκολότερα. Συνεπώς

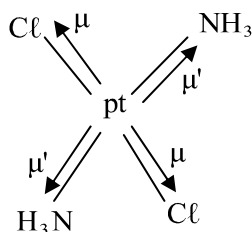


- β.** Το  $\text{CF}_3\text{COOH}$  διαθέτει δύο παραπάνω  $\text{F}$  που προκαλούν ισχυρότερο  $-I$  επαγωγικό φαινόμενο. Ο δεσμός μεταξύ του  $\text{O}$  και του  $\text{H}$  της  $^-\text{OH}$  πολώνεται

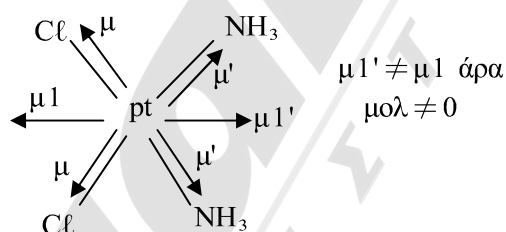
περισσότερο καθώς τα τρία άτομα F έλκουν έντονα τα ηλεκτρόνια προς το μέρος τους και έτσι αποσπάται πιο εύκολα το άτομο του H. Ένα οξύ είναι ισχυρότερο όταν έχει μεγαλύτερη τάση να αποβάλλει H και άρα θα έχει μεγαλύτερη  $K_a$  (μικρότερο  $pK_a$ ).

- B5.** Λόγω της γεωμετρίας του μορίου στη δομή B η συνισταμένη διπολική ροπή είναι  $\mu_{ολ} \neq 0$  και άρα το μόριο είναι πολικό. Αντίθετα στη δομή A οι όμοιοι υποκαταστάτες βρίσκονται σε απέναντι θέσεις οπότε οι διπολικές ροπές αλληλοεξουδετερώνονται και ισχύει τελικά  $\mu_{ολ} = 0$ . Άρα μη πολικό μόριο.

Το σύμπλοκο της δομής B αναπτύσσει δεσμούς London, διπόλου-διπόλου και δεσμούς  $\pi$ -H μεταξύ των μορίων του ίδιου αλλά και με τα μόρια του  $H_2O$ , που είναι πολικός διαλύτης. Οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται αυξάνουν την διαλυτότητα του συμπλόκου (με δομή B) στο  $H_2O$ .



$$\mu_{ολ} = 0$$



$$\mu_{1'} \neq \mu_1 \text{ άρα } \mu_{ολ} \neq 0$$

### ΘΕΜΑ Γ

#### Γ1.

**α)** Έστω  $C_1$  η συγκέντρωση του οξέος HA στο διάλυμα Y1 ( $V_1 = 20 \text{ mL} = 0,02 \text{ L}$ )

Στο ΙΣ  $V_{\text{προτύπου}} = 20 \text{ mL}$  NaOH όπου έχει πραγματοποιηθεί πλήρη εξουδετέρωση του HA, σύμφωνα με την χημική εξίσωση.



$$\text{Όπου } n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol HA}$$

$$\text{Άρα } C_1 = \frac{n_{\text{HA}}}{V_1} = \frac{0,004}{0,02} = 0,2 \text{ M}$$

**β)**  $n_{\text{NaOH}} = 0,2 \cdot 0,01 = 0,002 \text{ mol}$  (στο σημείο που έχουν προστεθεί τα 10 mL)

	HA	+	NaOH	→	NaA	+	H <sub>2</sub> O
Αρχ.	0,004		0,002		-		-
Αντ.	0,002		0,002		-		-
Παρ.	-		-		0,002		0,002
Τελ.	0,002		-		0,002		0,002

$$V = 20 + 10 = 30 \text{ mL}$$

$$[\text{HA}] = [\text{NaA}] = \frac{0,002}{0,03} = \frac{2}{30} \text{ M}$$

Όπου:

	$\text{NaA}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Na}^+$	+	$\text{A}^-$
Δίιστ.	$\frac{2}{30}$		-		-
Παρ.	-		$\frac{2}{30}$		$\frac{2}{30}$

Παρατηρούμε πως προκύπτει ρυθμιστικό διάστημα  $\text{HA}/\text{A}^-$  όπου σύμφωνα με την εξίσωση Henderson – Hasselbach ισχύει:

$$(\text{KaHA} = 10^{-6} \Rightarrow \text{pKaHA} = -\log 10^{-6} = 6)$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 6 + \log \frac{\frac{2}{30}}{\frac{2}{30}} = 6 \Rightarrow \text{pH} = 6$$

Πρόκειται για το μέσο της ογκομέτρησης

## Γ2.

Έστω  $C_2$  η συγκέντρωση της βάσης B στο διάστημα  $Y_2$

Αφού τα δυο διαλύματα είναι ίσων συγκεντρώσεων τότε ισχύει  $C_1 = C_2 = 0,2 \text{ M}$

όπου  $V_2 = 20 \text{ mL}$  άρα  $n_B = 0,2 \cdot 0,02 = 0,004 \text{ mol}$

Στο ΙΣ ισχύει:

	$\text{B}$	+	$\text{HCl}$	$\rightarrow$	$\text{BHCl}$
Αρχ.	0,004		nHCl		-
Αντ.	0,004		0,004		-
Παρ.	-		-		0,004
Τελ.	-		-		0,004

Αυτό όπου  $n_B = n\text{HCl} = 0,004 \text{ mol HCl}$

$$\text{Άρα } [\text{HCl}] = \frac{0,004}{V_{\text{προτύπου}}} \Rightarrow 0,2 = \frac{0,004}{V_{\text{προτύπου}}} \Rightarrow V_{\text{προτύπου}} = 0,02 \text{ L ή } 20 \text{ mL}$$

Επίσης  $n\text{BHCl} = 0,004$  όμως ο ογκος στο ΙΣ:  $V = 20 + 20 = 40 \text{ mL}$

$$\text{Συνεπώς } [\text{BHCl}] = \frac{0,004}{0,04} = 0,1 \text{ M}$$

	$\text{BHCl}$	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{BH}^+$	+	$\text{Cl}^-$
	0,1		-		-
	-		0,1		0,1

	$\text{BH}^+$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{B}$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
Αρχ.	0,1		-		-		-
Ιοντ.	x		-		-		-
Παρ.	-		-		x		x
Ι.Σ	0,1-x		-		x		x

$$K_{a_{BH^+}} - K_{b_B} = K_w \Rightarrow K_{a_{BH^+}} = \frac{K_w}{K_{b_B}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$$

$$K_{a_{BH^+}} = \frac{x^2}{0,1 - x} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x\sqrt{K_{a_{BH^+}} \cdot 0,1} = \sqrt{10^{-8} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-9}} = 10^{-4,5} M$$

$$[H_3O^+] = x = 10^{-4,5} M \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-4,5} = 4,5$$

**Γ3.**

Η επιλογή του δείκτη γίνεται με βάση την περιοχή αλλαγή χρώματος του δείκτη. Θα πρέπει το pH στο ΙΣ να βρίσκεται στην περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη ή στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης.

Για το διάλυμα  $Y_2$  γνωρίζουμε ότι  $pH_{\text{IS}} = 4,5$  άρα ο καταλληλότερος δείκτης είναι η ηλιανθίνη (iii) με περιοχή αλλαγή χρώματος  $2,5 < pH < 4,5$  ( $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$ ).

Για το διάλυμα  $Y_1$  στο ΙΣ βρήκαμε ότι  $n_{NaA} = 0,004 \text{ mol}$ ,  $V_{\text{IS}} = 40 \text{ mL}$  άρα

$$[NaA] = \frac{0,004}{0,04} = 0,004 = 0,1 M$$

	NaA	$\xrightarrow{H_2O}$	Na <sup>+</sup>	+	A <sup>-</sup>	
Αρχ.	0,1		-		-	
Τελ.	-		0,1		0,1	
				$\rightleftharpoons$		
	A <sup>-</sup>	+	H <sub>2</sub> O		HA	+
Αρχ.	0,1		-		-	-
Ιοντ.	y		-		-	-
Παρ.	-		-		y	y
Ι.Σ.	0,1-y		-		y	y

$$K_{a_{HA}} \cdot K_{b_{A^-}} = K_w \Rightarrow K_{b_{A^-}} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8}$$

$$\text{άρα } pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-9,5} = 9,5$$

Άρα καταλληλότερος δείκτης είναι το κίτρινο της αλιζαρίνης (i) με περιοχή pH αλλαγής χρώματος  $10 < pH < 12$

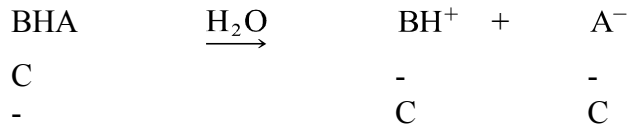
**Γ4.**

$$n_B = n_{HA} = 0,004 \text{ mol και } V_1 = V_2 \text{ τότε}$$

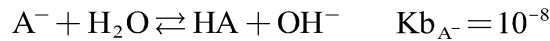
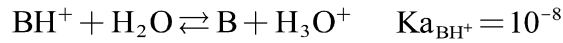
	HA	+	B	$\rightarrow$	BHA
Αντ.	0,004		0,004		-
Παρ.	-		-		0,004

Ο όγκος του διαλύματος που προκύπτει  $V = V_1 + V_2 = 2V_1$

$$\text{Άρα } [BHA] = \frac{0,004}{2V_1} = \frac{0,002}{V_1} M = C$$

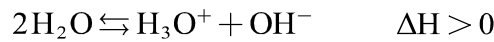


Επειδή και το BH<sup>+</sup> και το A<sup>-</sup> προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες τότε ιονίζονται μερικώς

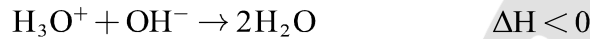


Αφού  $K_{a_{\text{BH}^+}} = K_{b_{\text{A}^-}}$  τότε  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$  και θα προκύψει ουδέτερο διάλυμα αφού και οι δυο ισορροπίες είναι εξίσου το ίδιο μετατοπισμένες προς τα δεξιά.

**Γ5.** Ο αυτιοντισμός του H<sub>2</sub>O είναι ενδόθερμη αντίδραση όπως φαίνεται παρακάτω:



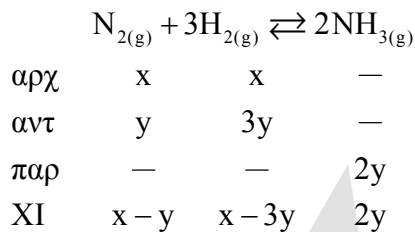
Όμως κατά την διάρκεια της αντίδρασης πραγματοποιείται εξουδετέρωση όπου πρόκειται για την αντίθετη αντίδραση:



Κατά την εξουδετέρωση εκλύεται θερμότητα άρα αυξάνεται η θερμοκρασία του διαλύματος. Στο ΙΣ όπου ολοκληρώνεται η εξουδετέρωση και παύει η έκλυση θερμότητας.

### ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Έστω x mol N<sub>2</sub> και x mol H<sub>2</sub>



$$n_{\text{αερίων (ολικά)}} = x - y + x - 3y + 2y = 2x - 2y \quad (1)$$

Η αναλογία όγκων είναι και αναλογία mol

Στα 100 mol μείγματος ισορροπίας περιέχονται 20 mol NH<sub>3</sub>

Στα (2x - 2y) mol 2y mol NH<sub>3</sub>

$$100 \cdot 2y = 20(2x - 2y) \Rightarrow 10y = 2x - 2y \Rightarrow 12y = 2x \Rightarrow x = 6y \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{n_{\text{πρακτ(NH}_3)}}{n_{\text{θεωρ(NH}_3)}} = \frac{2y}{\frac{2x}{3}} = \frac{3 \cdot 2y}{2x} = \frac{3y}{x} = \frac{3y}{6y} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ ή } 50\%$$

Δ2.

$$(1) : n_{\text{αερ}} = 2x - 2y = 10 \Rightarrow 2(6y) - 2y = 10 \Rightarrow 12y - 2y = 10 \Rightarrow 10y = 10 \Rightarrow y = 1 \text{ mol}$$

$$(2) \Rightarrow x = 6y = 6 \text{ mol}$$

Άρα XI  $n_{\text{N}_2} = x - y = 6 - 1 = 5 \text{ mol}$

$$n_{\text{H}_2} = x - 3y = 6 - 3 = 3 \text{ mol}$$

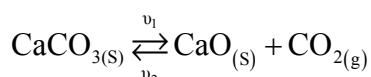
$$n_{\text{NH}_3} = 2y = 2 \text{ mol}$$

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^2} \Rightarrow V_1 = 5 \text{ L}$$

Δ3.

α. Πρόκειται για απλές αντιδράσεις οπότε για την  $v_1 = k_1$  και για την  $v_2 = k_2 \cdot [\text{CO}_2]$  όπου  $k_1$  και  $k_2$  οι σταθερές ταχύτητας για τις δύο αντιδράσεις.

β.



αρχ	2	—	—
αντ	x	—	—
παρ	—	x	x
XI <sub>1</sub>	2 - x	x	x

Αφού  $v_2 = v_{\text{CO}_2} = 0,4 \text{ M / min} = v_1$  στην XI

$$v_1 = k_1 = 0,4 \text{ M / min}$$

$$\alpha_{\text{CaCO}_3} = \frac{x}{2} \Rightarrow 0,5 = \frac{x}{2} \Rightarrow x = 1 \text{ mol}$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{x}{V} = \frac{1}{1} = 1 \text{ M}$$

$$v_2 = k_2 [\text{CO}_2] \Rightarrow k_2 = \frac{v_2}{[\text{CO}_2]} = 0,4 \text{ min}^{-1}$$

γ. Με την απομάκρυνση των mol του  $\text{CO}_2$  η Θ.XI θα πρέπει να μετατοπιστεί προς τα δεξιά σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier καθώς η  $[\text{CO}_2]$  μειώνεται.

Επίσης επειδή  $\theta = \text{σταθερή}$  τότε  $K_c = [\text{CO}_2] = \text{σταθερή}$  άρα θα πρέπει να αναιρεθεί πλήρως η μεταβολή. Η προς τα δεξιά αντίδραση θα πρέπει να γίνει μονόδρομη

Στην XI  $n_{\text{CaCO}_3} = 1 \text{ mol} = 2 - x$

$$n_{\text{CaO}} = 1 \text{ mol} = x$$

$$n_{\text{CO}_2} = 1 \text{ mol} = x$$

$$P = \frac{[\text{CO}_2]RT}{V_2} = \frac{xRT}{V_2} = xRT = RT$$

Έστω  $y \text{ mol CO}_2$  αφαιρούνται

$$\text{CaCO}_{3(s)} \rightarrow \text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$$

αρχ	1	1	1-y
αντ	1	-	-
παρ	-	1	1
τελ	-	2	2-y

$$P' = \frac{P}{2} \text{ όπου } P' = \frac{[\text{CO}_2]' RT}{V_2} = [\text{CO}_2]' - RT = (2-y)RT$$

$$(2-y)RT = \frac{RT}{2} \Rightarrow (2-y)2 = 1 \Rightarrow 4 - 2y = 1 \Rightarrow y = 1,5 \text{ mol CO}_2 \text{ αφαιρέθηκαν.}$$