

ΘΕΜΑ Α

Για τις προτάσεις Α1 έως και Α5 να γράψετε στο τετράδιό σας τον αριθμό της πρότασης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή επιλογή.

Α1. Ένα ηλεκτρόνιο που ανήκει στο τροχιακό $2p_z$ μπορεί να έχει την εξής τετράδα κβαντικών αριθμών:

- α. (2, 0, 0, +1/2)
- β. (2, 1, 0, +1/2)
- γ. (1, 0, 0, -1/2)
- δ. (2, -1, 0, -1/2)

Μονάδες 5

Α2. Υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου 10^{-7} M στους 25°C έχει:

- α. $\text{pH} = 7$
- β. $\text{pH} > 7$
- γ. $\text{pH} < 7$
- δ. δεν μπορούμε να γνωρίζουμε.

Μονάδες 5

Α3. Από τα παρακάτω το μικρότερο σημείο βρασμού έχει:

- α. το H_2
- β. το NaCl
- γ. η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
- δ. το HCl

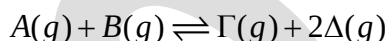
Μονάδες 5

Α4. Στις εξώθερμες αντιδράσεις ισχύει:

- α. $\Delta H = 0$
- β. $\Delta H < 0$
- γ. $H_{\text{αντ.}} < H_{\text{πρ.}}$
- δ. τίποτα από τα παραπάνω.

Μονάδες 5

Α5. Δίνεται η ισορροπία



Η σωστή έκφραση για την ΚC είναι:

- α. $\frac{[\Gamma]}{[\text{A}] + [\text{B}]}$
- β. $\frac{[\Delta]^2}{[\text{B}]}$
- γ. $\frac{[\text{A}][\text{B}]}{[\Gamma][\Delta]^2}$
- δ. $\frac{[\Gamma][\Delta]^2}{[\text{A}][\text{B}]}$

Μονάδες 5

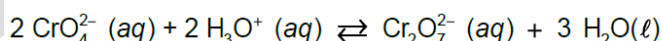
ΘΕΜΑ Β

Β1. Δίνονται τα στοιχεία $_{11}\text{Na}$, $_{16}\text{S}$ και $_{19}\text{K}$.

- α. Να θέσετε τα στοιχεία αυτά, κατά σειρά αυξανόμενης ατομικής ακτίνας, αιτιολογώντας την απάντησή σας αποκλειστικά με βάση τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα (μονάδες 2).
- β. Ποιο από τα $_{11}\text{Na}$ και $_{16}\text{S}$ έχει μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού; (μονάδα 1). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με κριτήριο την ατομική ακτίνα και το δραστικό πυρηνικό φορτίο (μονάδες 2).

Μονάδες 5

Β2. Υδατικό διάλυμα που περιέχει τα ιόντα $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ έχει χρώμα πορτοκαλί, ενώ το υδατικό διάλυμα των ιόντων CrO_4^{2-} είναι κίτρινο. Μεταξύ των δύο ιόντων υφίσταται η ακόλουθη ισορροπία:



- α. Σε ένα κίτρινο διάλυμα ιόντων CrO_4^{2-} προσθέτουμε μικρή ποσότητα $\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$. Το διάλυμα χρωματίζεται πορτοκαλί (διάλυμα Y_1). Να δικαιολογήσετε την αλλαγή του χρώματος στο διάλυμα (μονάδες 2).

β. Στο διάλυμα Y_1 προστίθεται ποσότητα $\text{NaOH}_{(aq)}$ μέχρι το διάλυμα να γίνει εκ νέου κίτρινο. Να δικαιολογήσετε τη νέα αλλαγή του χρώματος (μονάδες 3).

Μονάδες 5

B3. Να συγκρίνετε τις συχνότητες μετάπτωσης:

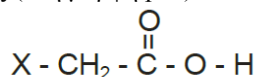
i. $4p \rightarrow 3s$

ii. $4p \rightarrow 3d$

στο ιόν του ${}^2\text{He}^+$ στην αέρια κατάσταση (μονάδες 2). Να τεκμηριώσετε την απάντησή σας (μονάδες 3).

Μονάδες 5

B4. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι σταθερές (στη μορφή pK_a) τεσσάρων γνωστών καρβοξυλικών οξέων της μορφής:



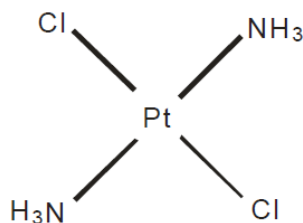
X -	pK_a
F -	2,7
NO_2 -	1,7
HO -	3,6
C_6H_5 -	4,2

α. Με βάση τα ανωτέρω πειραματικά στοιχεία να κατατάξετε τους υποκαταστάτες X κατά σειρά αυξανόμενου $-I$ επαγωγικού φαινομένου (1 μονάδα). Να τεκμηριώσετε την απάντησή σας (μονάδες 2).

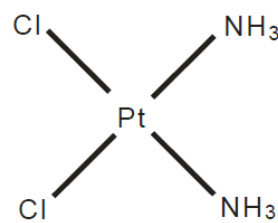
β. Η τιμή της pK_a του CF_3COOH είναι -0,25. Να εξηγήσετε γιατί το CF_3COOH είναι πιο ισχυρό οξύ από το CFH_2COOH ($pK_a = 2,7$) (μονάδες 2).

Μονάδες 5

B5. Ορισμένες σύμπλοκες ενώσεις του λευκοχρύσου (Pt) χρησιμοποιούνται ως φάρμακα. Η σύμπλοκη ένωση $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ υπάρχει στις δύο ακόλουθες επίπεδες δομές (ισομερή):



Δομή Α



Δομή Β

Μονάδες 5

ΘΕΜΑ Γ

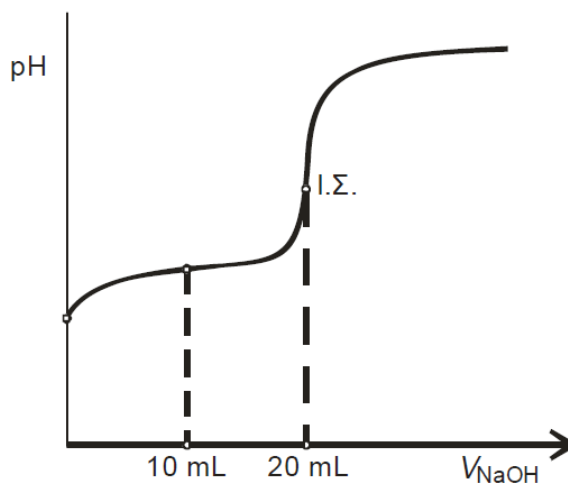
Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα (Y_1 και Y_2) ίσων συγκεντρώσεων και όγκου 20 mL το καθένα.

Το διάλυμα Y_1 περιέχει το ασθενές οξύ HA ($K_a = 10^{-6}$).

Το διάλυμα Y_2 περιέχει την ασθενή βάση B ($K_b = 10^{-6}$).

Γ1. Το διάλυμα Y_1 ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M.

Η καμπύλη ογκομέτρησης του Y_1 δίνεται στο σχήμα 1.

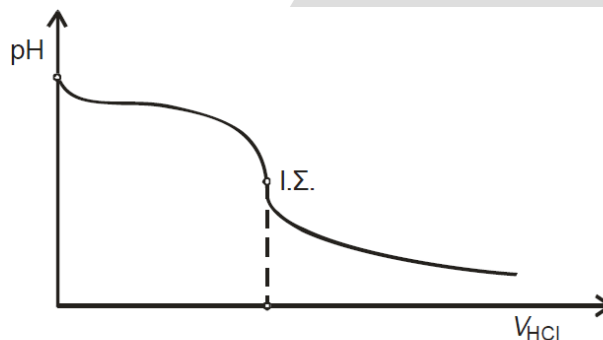


Σχήμα 1

- α. Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του HA στο διάλυμα Y_1 (μονάδες 3).
 β. Να υπολογίσετε την τιμή του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος, όταν έχουν προστεθεί 10 mL από το πρότυπο διάλυμα (μονάδες 3).

Μονάδες 6

- Γ2. Το διάλυμα Y_2 ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M.
 Η καμπύλη ογκομέτρησης δίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2

- α. Να υπολογίσετε τον όγκο του προτύπου διαλύματος που καταναλώθηκε μέχρι το ισοδύναμο σημείο (μονάδες 3).
 β. Να υπολογίσετε την τιμή του pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο (μονάδες 3).

Μονάδες 6

- Γ3. Δίνονται οι ακόλουθοι δείκτες:
 i. κίτρινο της αλιζαρίνης με $pK_a = 11$
 ii. πορφυρό της βρωμοκρεσόλης με $pK_a = 6,4$
 iii. ηλιανθίνη με $pK_a = 3,5$.

Να αιτιολογήσετε ποιος από τους παραπάνω δείκτες είναι καταλληλότερος για την ογκομέτρηση καθενός από τα διαλύματα Y_1 και Y_2 .

Μονάδες 6

- Γ4. Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα αρχικά διαλύματα Y_1 και Y_2 . Θα προκύψει διάλυμα όξινο, βασικό ή ουδέτερο (μονάδα 1); Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας (μονάδες 2).

Μονάδες 3

- Γ5. Με αποκλειστικό κριτήριο ότι η αντίδραση αυτόϊοντισμού του νερού είναι ενδόθερμη διαδικασία, να εξηγήσετε πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης.

Μονάδες 4

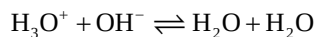
Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

Δίνεται $K_w = 10^{-14}$.

Καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι τιμές K_a , K_b και K_w να θεωρήσετε ότι δεν μεταβάλλονται.

ΘΕΜΑ Δ

Η αμμωνία (NH_3) είναι ένα σπουδαίο βιομηχανικό αέριο με πολλές χρήσεις. Ισομοριακό αέριο μίγμα N_2 και H_2 εισάγεται σε θερμαινόμενο σωλήνα θερμοκρασίας $\theta^\circ C$ παρουσία καταλύτη, οπότε συντίθεται η αμμωνία NH_3 , σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Με αποτέλεσμα η θέση χημικής ισορροπίας να μετατοπίζεται προς τα αριστερά ώστε να παραχθούν H_3O^+ , οπότε αυξάνεται η $[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]$ και το διάλυμα αποκτά κίτρινο χρώμα.

B3. Στο ${}_2\text{He}^+$ έχουμε ένα (1) ηλεκτρόνιο (υδρογονοειδές) άρα η ενέργεια καθορίζεται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό n (δεν υπάρχουν απωστικές δυνάμεις μεταξύ e^- , άρα ο κβαντικός αριθμός ℓ δεν επηρεάζει την ενέργεια). Συνεπώς οι υποστιβάδες 3s και 3d έχουν την ίδια ενέργεια και συνεπώς οι ενέργειες των δύο μεταπτώσεων θα είναι μεταξύ τους ίσες. Δεδομένου ότι $\Delta E = hf$, θα έχουν και ίσες συχνότητες μετάπτωσης.

B4. α) Όσο πιο μικρή η pK_a τόσο πιο μεγάλη η K_a και τόσο ισχυρότερο το οξύ. Ισχυρότερο οξύ σημαίνει μεγαλύτερη επίδραση του $-I$ φαινόμενο. Συνεπώς



Αύξηση -I

β) Η παρουσία F προκαλεί $-I$ επαγωγικό φαινόμενο και προκαλεί αύξηση ισχύος για το οξύ. Τα τρία άτομα F (δεδομένου ότι το $-I$ επαγωγικό έχει αθροιστικές ιδιότητες) στο CF_3COOH προκαλούν μεγαλύτερη επίδραση από το ένα άτομο F στο CFH_2COOH και συνεπώς μεγαλύτερη αύξηση ισχύος.

B5. Η δομή Β εμφανίζει μεγαλύτερη πολικότητα (μεγαλύτερη $\bar{\mu}_{\text{ολ}}$) από τη δομή Α καθώς στην Α εξουδετερώνονται οι διπολικές ροπές των δεσμών $\text{Pt}-\text{Cl}$ και $\text{Pt}-\text{N}(\mu_{\text{ολ}} = 0)$. Επομένως η δομή Β διαλύεται πιο πολύ στον πολικό διαλύτη H_2O (όμοια διαλύουν όμοια).

ΘΕΜΑ Γ

Γ1. α) $\text{HA} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O}$.

Για την πλήρη εξουδετέρωση:

$$n_{\text{HA}} = n_{\text{NaOH}} \Leftrightarrow C_{\text{HA}} V_{\text{HA}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \Leftrightarrow C_1 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} \Leftrightarrow C_1 = 0,2 \text{ M}$$

β) Με την προσθήκη της μισής ποσότητας πρότυπου δ/τος (10mL) σε σχέση με την πλήρη εξουδετέρωση (20mL), έχουμε περίσσεια HA και δημιουργείται ρυθμιστικό διάλυμα (HA/NaA) ίσων συγκεντρώσεων ($C_{\text{οξυ}} = C_{\text{βάση}}$), οπότε:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{C_{\text{οξυ}}}{C_{\text{βάση}}} \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-6} \text{ M}, \text{ άρα } \text{pH} = 6.$$

Γ2. α) $\text{B} + \text{HCl} \rightarrow \text{BHCl}$

Για πλήρη εξουδετέρωση

$$n_{\text{B}} = n_{\text{HCl}} \Leftrightarrow C_{\text{B}} V_{\text{B}} = C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} \xrightarrow{C_2=C_1=0,2\text{M}} 0,2 \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 0,2 \cdot V_{\text{HCl}} \Leftrightarrow$$

$$V_{\text{HCl}} = 20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \text{ ή } \Leftrightarrow V_{\text{HCl}} = 20 \text{ mL}.$$

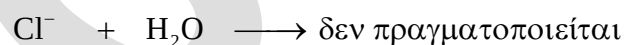
β)



$$4 \cdot 10^{-3} \quad 4 \cdot 10^{-3}$$

$$- \quad - \quad 4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{mol})$$

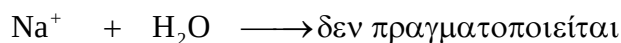
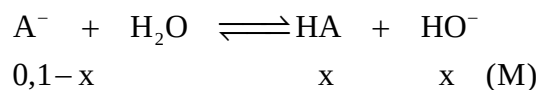
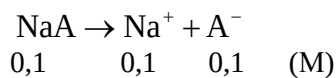
$$[\text{BHCl}] = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1 \text{ M}.$$



$$\text{Ισχύει: } K_{\text{a}_{\text{BH}^+}} = \frac{x^2}{C} \Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{K_{\text{b}_\text{B}}} = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{10^{-16}} = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow x^2 = 10^{-9} \Leftrightarrow x = 10^{-4,5} \text{ M}$$

$$\text{Άρα } [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,5} \text{ M} \text{ και } \text{pH} = 4,5.$$

Γ3. Για το ισοδύναμο σημείο Y1 έχουμε $[NaA] = \frac{4 \cdot 10^{-3}}{40 \cdot 10^{-3}} = 0,1M$

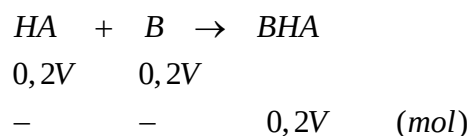


$$\text{Ισχύει: } K_{b(A^-)} = \frac{x^2}{C} \Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{K_{a(HA)}} = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow x^2 = 10^{-9} \Leftrightarrow x = 10^{-4,5} M$$

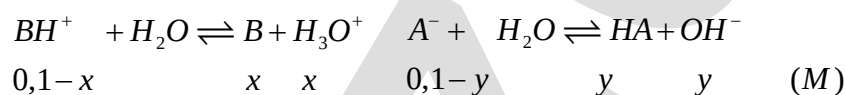
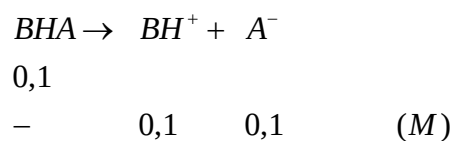
$$\text{Άρα } [OH^-] = 10^{-4,5} M \text{ και } pH = 9,5.$$

Για το Y1: ο (i) εφόσον η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη πρέπει να βρίσκεται στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης (pH = 9,5 στο ισοδύναμο σημείο). Ενώ για το Y2 ο δείκτης (iii) είναι ο κατάλληλος για τον προσδιορισμό του ισοδύναμου σημείου της (pH=4,5).

Γ4.



$$[BHA] = \frac{0,2V}{2V} = 0,1M$$



$$K_{a(BH^+)} = K_{b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{10^{-6}} = 10^{-8} \text{ άρα και οι δυο ισορροπίες είναι το ίδιο μετατοπισμένες δεξιά συνεπώς}$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] \text{ άρα το διάλυμα είναι ουδέτερο.}$$

Γ5. Ο αυτοιοντισμός του νερού είναι ένα ενδόθερμο φαινόμενο: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ ($\Delta H > 0$)

Η εξουδετέρωση που λαμβάνει χώρα κατά την ογκομέτρηση είναι ακριβώς η αντίστροφη διαδικασία η οποία σύμφωνα με το νόμο Lavoisier-Laplace θα είναι εξώθερμη. $H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$ ($\Delta H < 0$)

Δεδομένου ότι ο αυτοιοντισμός του νερού λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό ($K_w = 10^{-14}$) στο διάλυμα θα υπερिσχύσει η εξώθερμη αντίδραση κάτι που θα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

mol	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
Αρχ.	x		x		—
Μετ.	-ω		-3ω		+2ω
X.I.	x-ω		x-3ω		2ω

$$\frac{n_{NH_3}}{n_{O_2}} = 0,2 \Leftrightarrow \frac{2\omega}{2x-2\omega} = \frac{1}{5} \Leftrightarrow 10\omega = 2x - 2\omega \Leftrightarrow 12\omega = 2x \Leftrightarrow \omega = \frac{x}{6}$$

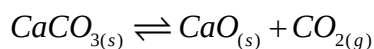
$$a = \frac{3\omega}{x} = \frac{3 \cdot \frac{x}{6}}{x} = \frac{3}{6} \Leftrightarrow a = 0,5 \quad \text{ή} \quad A = 50\%$$

Δ2. $n_{O_2} = 10, \Leftrightarrow 2x - 2\omega = 10 \Leftrightarrow 2x - 2 \cdot \frac{x}{6} = 10 \Leftrightarrow 2x - \frac{x}{3} = 10 \Leftrightarrow x = 6 \text{ mol}$ και $\omega = 1 \text{ mol}$.

Άρα στη θέση της χημικής ισορροπίας η σύσταση του μείγματος είναι η εξής: 5 mol N₂, 3 mol H₂, 2 mol NH₃

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \Leftrightarrow \frac{20}{27} = \frac{\left(\frac{2}{V_1}\right)^2}{\frac{5}{V_1} \cdot \left(\frac{3}{V_1}\right)^3} \Leftrightarrow \frac{20}{27} = \frac{\frac{4}{V_1^2}}{\frac{5 \cdot 27}{V_1^4}} \Leftrightarrow V_1 = 5L$$

Δ3.



Χ.Ι. $2 - \omega \quad \quad \omega \quad \quad \omega \quad (mol)$

$$\alpha = \frac{\omega}{2} \Leftrightarrow 0,5 = \frac{\omega}{2} \Leftrightarrow \omega = 1 \text{ mol}$$

$$u_{\max} = u_0 = 0,4 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$$

α. $u_1 = k_1$
 $u_2 = k_2[CO_2]$

β. $u_1 = k_1 = 0,4 \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$ στη χημική ισορροπία
 $u_2 = u_1 \Leftrightarrow k_2 \cdot [CO_2] = k_1 \Leftrightarrow k_2 \cdot 1 = 0,4 \Leftrightarrow k_2 = 0,4 \text{ min}^{-1}$

γ. Έστω ότι αφαιρούνται λ mol CO₂, με αποτέλεσμα η θέση ισορροπίας να μετατοπίζεται προς τα δεξιά, όπου θα ισχύει:

$K_c = [CO_2] = 1$. Αυτό είναι άτοπο καθώς ο όγκος είναι σταθερός και για να υποδιπλασιαστεί η πίεση θα πρέπει να υποδιπλασιαστούν τα mol του CO₂. Αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση είναι πρακτικά μονόδρομη επομένως, πρέπει να διασπαστεί όλο το CaCO₃, να παραχθούν 2mol CaO και 2 mol CO₂ από τα οποία θα αφαιρέσουμε το 1,5 mol CO₂ ώστε να έχουμε $P' = \frac{P}{2}$.

Επιμέλεια:

Κυριακάκης Μιχάλης • Συμεωνίδης Βασίλης • Μαркеτάκη Μαρία
 Παναγιωτάκη Κατερίνα • Αντωνοπούλου Τζίνα • Καββαλάκης Ματθαίος