

ΘΕΜΑ Α

A1. γ

A2. δ. (${}_{28}\text{Ni}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$)

A3. β.

A4. α. (δεν μεταβάλλεται ο Α.Ο. κάποιου στοιχείου)

A5. γ. ($\theta \uparrow \rightarrow \text{XI}$ μετατοπίστηκε δεξιά, άρα προς τα δεξιά ενδόθερμη)

ΘΕΜΑ Β

B1. α. $5\text{CO} + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$

β. $6\text{FeCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \rightarrow 6\text{FeCl}_3 + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{KCl} + 7\text{H}_2\text{O}$

B2. α - 4, β - 5, γ - 1, δ - 3

B3. Η **ΚΑΜΠΥΛΗ 1** αντιστοιχεί στο HF, ενώ η **ΚΑΜΠΥΛΗ 2** στο CH₃COOH.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα του απαιτούμενου για πλήρη εξουδετέρωση πρότυπου διαλύματος, έχει εξουδετερωθεί η μισή ποσότητα του οξέος (HF ή CH₃COOH) και έχει παραχθεί ίση ποσότητα του άλατος (NaF ή CH₃COONa αντίστοιχα)

Έτσι, εκείνη τη στιγμή το διάλυμα είναι ρυθμιστικό (HF-NaF ή CH₃COOH-CH₃COONa αντίστοιχα) με ίσες συγκεντρώσεις των δύο συστατικών του, οπότε θα

ισχύει: $\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\beta}} \Rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a$, αφού $c_{\text{οξ}} = c_{\beta}$.

Για το CH₃COOH η $\text{K}_a = 10^{-5}$, οπότε στα μισά της ογκομέτρησης το $\text{pH} = 5$. Επομένως η η **ΚΑΜΠΥΛΗ 2** αντιστοιχεί στο CH₃COOH.

Η **ΚΑΜΠΥΛΗ 1** αντιστοιχεί πλέον υποχρεωτικά στο HF, συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για το HF η $\text{K}_a = 10^{-4}$.

Ο όγκος του ογκομετρούμενου διαλύματος μετράται με το **σιφώνιο**, ενώ ο όγκος του πρότυπου διαλύματος με την **προχοΐδα**.

B4. α. ${}_{33}\text{As}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$

Το As ανήκει στην **4^η ΠΕΡΙΟΔΟ** (δομεί τα ηλεκτρόνια του σε 4 στιβάδες) και στην **ΟΜΑΔΑ 15** ή **VA** (έχει 5e στην εξωτερική του στιβάδα) του περιοδικού πίνακα.

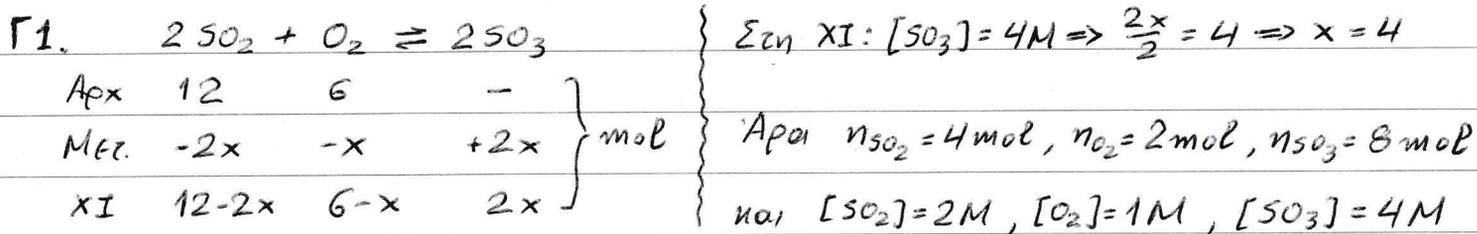
β. Τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας του As είναι πέντε, δύο στην υποστιβάδα 4s και τρία στην υποστιβάδα 4p.

Στην υποστιβάδα 4s: $(4, 0, 0, +\frac{1}{2})$ και $(4, 0, 0, -\frac{1}{2})$

Στην υποστιβάδα 4p δίνεται το ηλεκτρόνιο $(4, 1, -1, -\frac{1}{2})$ που ανήκει στο τροχιακό 4p_y ($m_l = -1$), επομένως τα άλλα δύο θα ανήκουν στα τροχιακά 4p_x ($m_l = 1$) και 4p_z ($m_l = 0$) και θα έχουν το ίδιο spin με το πρώτο: $(4, 1, 1, -\frac{1}{2})$ και $(4, 1, 0, -\frac{1}{2})$

γ. Δύο στοιχεία: το ένα με $Z = 23$ και δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$
και το άλλο με $Z = 27$ και δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$
Καθένα απ' αυτά έχει 3 μονήρη e στην υποστιβάδα 3d.

ΘΕΜΑ Γ

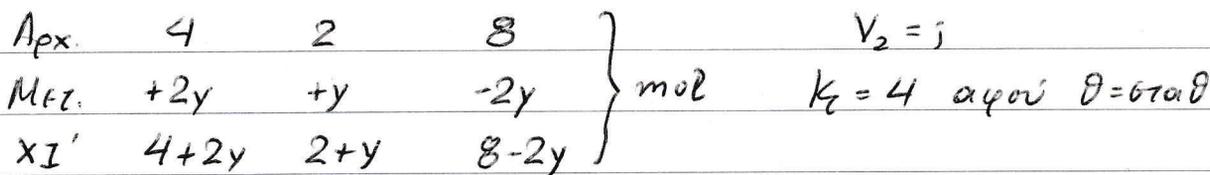
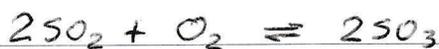


$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} = \frac{4^2}{2^2 \cdot 1} \Rightarrow \boxed{K_c = 4}$$

Αν η αντίδραση ήταν ποσοτική, θα παράγονταν 12 mol SO_3 . Εδώ, παράχθηκαν 8 mol SO_3 . Αρα $\alpha = \frac{\text{πραγματικό ποσό } \text{SO}_3}{\text{θεωρητικό ποσό } \text{SO}_3} = \frac{8}{12} = \frac{2}{3}$ ή 66,67%

Γ2. $v = -\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = -\frac{\frac{-x \text{ mol}}{2\text{L}}}{10 \text{ min}} = 0,2 \text{ M min}^{-1}$ και $v = \frac{1}{2} v_{\text{SO}_3} \Rightarrow v_{\text{SO}_3} = 0,4 \text{ M min}^{-1}$

Γ3. Στην αρχική XI είναι $n_{\text{SO}_2} = 4\text{mol}$ και $n_{\text{SO}_3} = 8\text{mol}$. Εφόσον με τη μεταβολή του όγκου οι ποσότητες SO_2 και SO_3 γίνονται ίσες, συμπεραίνουμε ότι έγινε αντίδραση προς τα αριστερά.

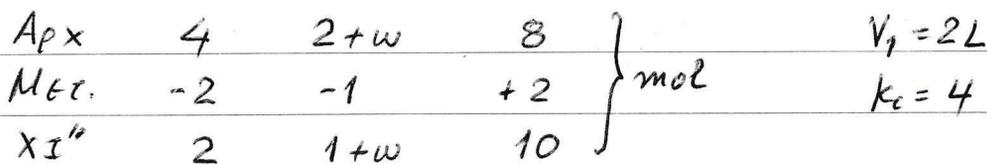
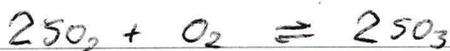


Στην XI': $n_{\text{SO}_2} = n_{\text{SO}_3} \Rightarrow 4 + 2y = 8 - 2y \Rightarrow y = 1$

Αρα $n_{\text{SO}_2} = 6\text{mol}$, $n_{\text{O}_2} = 3\text{mol}$, $n_{\text{SO}_3} = 6\text{mol}$

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \Rightarrow 4 = \frac{\left(\frac{6}{V_2}\right)^2}{\left(\frac{6}{V_2}\right)^2 \cdot \frac{3}{V_2}} \Rightarrow \boxed{V_2 = 12\text{L}}$$

Γ4. Με την προσθήκη O_2 η XI μετατοπίζεται προς τα δεξιά, και στη νέα XI είναι $n_{\text{SO}_3} = [\text{SO}_3]V = 5 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 2\text{L} = 10\text{mol}$. Αν είναι w mol η ζητούμενη ποσότητα O_2 , τότε:



$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]} \Rightarrow 4 = \frac{5^2}{1^2 \cdot \frac{1+w}{2}} \Rightarrow \dots \boxed{w = 11,5}$$

Δ1. α) α1. $\gamma_1 \rightarrow \beta$ (pH=11), $\gamma_2 \rightarrow \delta$ (pH=5), $\gamma_3 \rightarrow \alpha$ (pH=13)

α2. Στο γ_3 : pH=13 \Rightarrow pOH=1 \Rightarrow $[OH^-] = 0,1 M$ άρα $c = 0,1 M$

α3. Στο γ_1 : $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
 $0,1-x$ x $x = 10^{-3} M$ (αφού pH=11)

$$K_b = \dots \Rightarrow K_b = 10^{-5}$$

β) $n_{NH_3} = 0,09 \text{ mol}$ | Στο γ_4 (V=1L): NH_3 0,09M - NaOH 0,01M
 $n_{NaOH} = 0,01 \text{ mol}$ | $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
 - 0,01M 0,01M

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
 $0,09-y$ y $0,01+y$ (M)

$[OH^-] = 0,01 + y \approx 0,01 M$ άρα pOH=2 και $pH=12$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{y \cdot 0,01}{0,09} \Rightarrow y = 9 \cdot 10^{-5} \text{ άρα } \alpha_{NH_3} = \frac{9 \cdot 10^{-5}}{9 \cdot 10^{-2}} \Rightarrow \alpha_{NH_3} = 10^{-3}$$

γ) $n_{NH_4Cl} = 0,1 \cdot V_2 \text{ mol}$ και $n_{NaOH} = 0,1 \cdot V_3 \text{ mol}$

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$ } Για να προκύψει ΡΑ
 Άρα $0,1V_2$ $0,1V_3$ - - } πρέπει να αντιδράσει
 Μίζ. $-0,1V_3$ $-0,1V_3$ $+0,1V_3$ $+0,1V_3$ } mol NH_4Cl
 ΖεΑ. $0,1(V_2 - V_3)$ - $0,1V_3$ $0,1V_3$

P.Δ. NH_3 $c_B = \frac{0,1V_3}{V_2 + V_3} M$ - NH_4Cl ζεΑ. NH_4^+ $c_3 = \frac{0,1(V_2 - V_3)}{V_2 - V_3} M$

$$[OH^-] = K_b \frac{c_B}{c_3} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \frac{c_B}{c_3} \Rightarrow c_B = c_3 \Rightarrow 0,1V_3 = 0,1V_2 - 0,1V_3 \Rightarrow \dots \frac{V_2}{V_3} = \frac{2}{1}$$

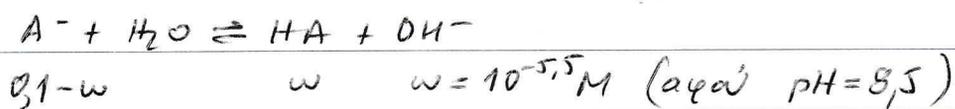
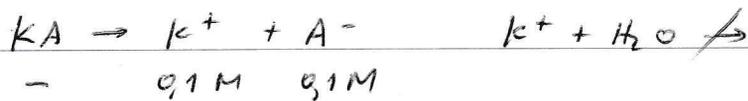
Δ2. α) Στο I η εξουδετέρωση είναι πλήρης: $HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$

Άρα $n_{HA} = n_{KOH} \Rightarrow 0,02c = \frac{1}{9} \cdot 0,18 \Rightarrow c = 1 M$

$HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$

Άρα $0,02$ $0,02$ - } mol
 ΖεΑ. - - $0,02$

Το τελικό δ/μα (V=0,2L) περιέχει KA με $c = \frac{0,02 \text{ mol}}{0,2L} = 0,1 M$



$$K_{bA} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} \approx \frac{10^{-11}}{0,1} \rightarrow K_{bA} = 10^{-10} \text{ άρα } \boxed{K_{aHA} = 10^{-4}}$$

β) Καταλληλότερος δείκτης είναι το "μολε της θυρόλης", επειδή η περιοχή μεταβολής χρώματός του (pH: 7,8 - 9,6) περιλαμβάνει την τιμή pH = 8,5 του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

γ) Κατά την ογκομέτρηση του διαλύματος HA με πρότυπο διάλυμα KOH το pH αυξάνεται (αλκαλιμετρία) και στο ισοδύναμο σημείο είναι pH = 8,5. Αν, λοιπόν, ο φοιτητής χρησιμοποιήσει ως δείκτη το "κόκκινο του μεθυλίου", θα δει αλλαγή χρώματος στην περιοχή pH: 4,8 - 6,0, δηλαδή πριν φτάσει στο ισοδύναμο σημείο. Θα διαυώσει τότε την ογκομέτρηση, θεωρώντας, λανθασμένα, ότι είναι το ισοδύναμο σημείο, οπότε θα μετρήσει μικρότερο όγκο πρότυπου διαλύματος, και επομένως θα υπολογίσει μικρότερη συγκέντρωση για το διάλυμα HA.