

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ ΘΕΜΑΤΩΝ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ της 02/02/2019

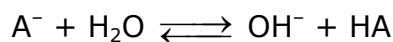
### ΘΕΜΑ Α

**A1. δ.            A2. α.            A3. β.            A4. γ.            A5. α.**

### ΘΕΜΑ Β

**B1. α.** Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NaA. Επομένως, θα έχει  $pH=7$ , αν το HA είναι ισχυρό οξύ, ή  $pH>7$ , αν το HA είναι ασθενές οξύ. Λανθασμένη, λοιπόν, είναι η καμπύλη Β, η οποία δείχνει ότι στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα έχει  $pH=6$ .

**β.** Στο ισοδύναμο σημείο το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NaA. Το κατιόν του άλατος δεν αντιδρά με το νερό, αφού προέρχεται από ισχυρή βάση. Αν το HA είναι ασθενές οξύ, τότε το ανιόν  $A^-$  αντιδρά με το νερό παρέχοντας ανιόντα  $OH^-$ :



Επομένως το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο είναι αλκαλικό, οπότε η ζητούμενη καμπύλη είναι η Α ( $pH_{(t)}=8$ ).

**γ.** Με συνεχή προσθήκη διαλύματος  $NaOH\ 10^{-3}\ M$ , από ένα σημείο και μετά το διάλυμα πρακτικά θα περιέχει  $NaOH\ 10^{-3}\ M$ :  $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$   
-  $10^{-3}\ M$        $10^{-3}\ M$

Η παρουσία του άλατος NaA δεν επηρεάζει το pH, αφού η βάση  $A^-$  είναι ασθενής και η συγκέντρωσή της πάρα πολύ μικρή πλέον.

Η συγκέντρωση  $[OH^-]=10^{-3}\ M$  άρα  $pOH=3$  και  $pH=11$ . Δηλαδή  $\omega=11$ .

**B2.α.**  $_{12}Mg: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$       3<sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 2 (IIA)  
 $_{5}B: 1s^2 2s^2 2p^1$       2<sup>η</sup> περίοδος – ομάδα 13 (IIIA)

**β.** Η ατομική ακτίνα μειώνεται από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος μιας περιόδου, ενώ αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα. Επομένως, μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το  $_{12}Mg$ , που βρίσκεται πιο κάτω και πιο αριστερά από το  $_{5}B$ .

**γ.** Για το Χ ισχύει  $E_{i1} < E_{i2} < E_{i3} \ll E_{i4} < E_{i5}$ . Αυτό σημαίνει ότι απαιτείται πολύ μεγαλύτερη ενέργεια για την απομάκρυνση του 4<sup>ου</sup> ηλεκτρονίου, σε σχέση με αυτή που απαιτήθηκε για το 1<sup>ο</sup>, το 2<sup>ο</sup> και το 3<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο. Συμπεραίνουμε, λοιπόν, ότι το άτομο Χ έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα, μετά την απομάκρυνση των οποίων μετατρέπεται στο ιόν  $X^{3+}$  που έχει δομή ευγενούς αερίου και συνεπώς απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας για την απομάκρυνση του 4<sup>ου</sup> ηλεκτρονίου. Επομένως, το Χ είναι το  $_{5}B$ .

**δ.** Από το  $_{5}B$  απομακρύνεται ευκολότερα το ηλεκτρόνιο της υποστιβάδας 2p.

**ε.** Είναι  $E_{i1} < E_{i2}$  επειδή πιο εύκολα φεύγει το ηλεκτρόνιο από το ουδέτερο άτομο Χ παρά από το θετικά φορτισμένο ιόν  $X^+$ .

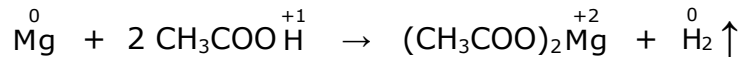
**στ.** Είναι  $E_{i1} + E_{i2} + E_{i3} = 6886\ kJ/mol$

Δηλαδή, για την απομάκρυνση των τριών ηλεκτρονίων της εξωτερικής στιβάδας και τη μετατροπή 1 mol ατόμων Β (σε αέρια κατάσταση) σε ιόντα  $B^{3+}$ , απαιτείται ενέργεια τουλάχιστον ίση με 6886 kJ. Επομένως, για 3 mol η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια είναι  $3 \cdot 6886\ kJ = 20658\ kJ$ .

**B3. 1 – στ , 2 – α , 3 – β**

### ΘΕΜΑ Γ

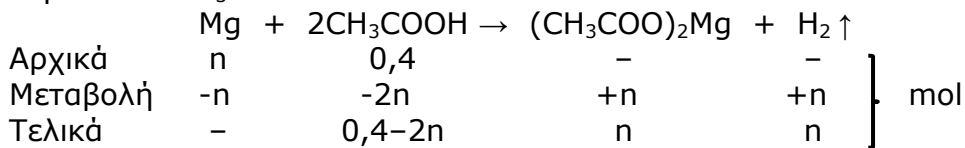
**Γ1.α. i)** Κατά την προσθήκη του Mg στο διάλυμα, πραγματοποιείται η αντίδραση:



Οξειδώνεται το Mg, καθώς ο αριθμός οξειδωσής του αυξάνεται από 0 σε +2. Ανάγεται το H του καρβοξυλίου (-COOH), καθώς ο αριθμός οξειδωσής του μειώνεται από +1 σε 0.

**ii)** Σε 400 mL του A περιέχονται  $n = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,4 \text{ L} = 0,4 \text{ mol CH}_3\text{COOH}$ .

Έστω η mol η ποσότητα του Mg. Για να προκύχει διάλυμα με pH=5, πρέπει να περισσεύει CH<sub>3</sub>COOH:



Το διάλυμα (B) που προκύπτει έχει όγκο 0,4 L και περιέχει:

$$\text{CH}_3\text{COOH } c_1 = \frac{0,4-2n}{0,4} \text{ M και } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg } c_2 = \frac{n}{0,4} \text{ M}$$

(Το αέριο H<sub>2</sub> που παράγεται διαφεύγει, αφού δεν διαλύεται στο νερό).

Από τη διάσταση του άλατος προκύπτει:  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{Mg}^{2+}$

Το διάλυμα (B) είναι ρυθμιστικό  $\text{CH}_3\text{COOH } c_{\alpha} = \frac{0,4-2n}{0,4} \text{ M} / \text{CH}_3\text{COO}^- c_{\beta} = \frac{2n}{0,4} \text{ M}$   
και έχει pH=5 άρα  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ M}$ .

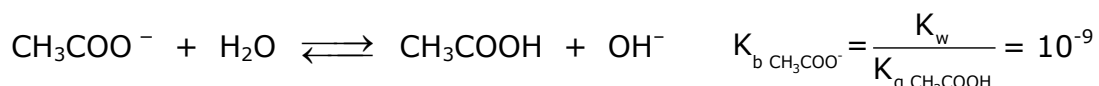
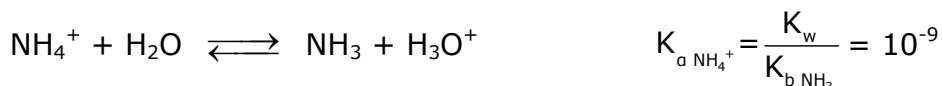
Ισχύει  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\alpha}}{c_{\beta}}$  και με αντικατάσταση προκύπτει:  $10^{-5} = 10^{-5} \frac{0,4-2n}{2n}$  και τελικά **n=0,1**.

Η ζητούμενη ποσότητα Mg ( $A_r=24$ ) είναι 0,1 mol ή  $0,1 \text{ mol} \cdot 24 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \mathbf{2,4 \text{ g}}$ .

**β.** Στο ισοδύναμο σημείο η εξουδετέρωση είναι πλήρης, οπότε το διάλυμα περιέχει μόνο το άλας CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>. Από τη διάσταση του άλατος προκύπτει:



Δηλαδή το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ NH<sub>4</sub><sup>+</sup> και την ασθενή βάση CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> σε ίσες συγκεντρώσεις:



Είναι  $K_{a \text{ NH}_4^+} = K_{b \text{ CH}_3\text{COO}^-}$ , επομένως το διάλυμα είναι ουδέτερο, με pH=7 στους 25°C.

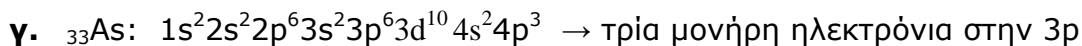
Έτσι, καταλληλότερος δείκτης είναι το «κυανό της βρωμοθυμόλης», του οποίου η περιοχή αλλαγής χρώματος (pH:6-6,7) περιλαμβάνει την τιμή του pH στο ισοδύναμο σημείο.

**Γ2.α.** Μεγαλύτερο μέγεθος έχει το ιόν  $\text{Cl}^-$ .

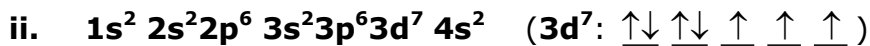
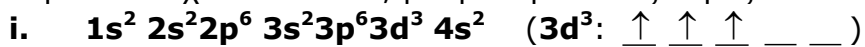
ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Οι ηλεκτρονιακές δομές των δύο ιόντων είναι:



Τα δύο σωματίδια έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονιακών στιβάδων (είναι και ισοηλεκτρονιακά), όμως το ιόν  $\text{Cl}^-$  έχει μικρότερο πυρηνικό φορτίο από το ιόν  $\text{K}^+$  -17 πρωτόνια έναντι 19-, άρα και μικρότερο δραστικό πυρηνικό φορτίο (κατά προσέγγιση το φορτίο του πυρήνα μειωμένο κατά το φορτίο των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων). Επομένως, στο ιόν  $\text{Cl}^-$  η έλξη του πυρήνα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στιβάδας είναι ασθενέστερη και το μέγεθος μεγαλύτερο.



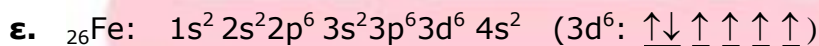
Τα ζητούμενα στοιχεία είναι δύο, με ηλεκτρονιακές δομές:



**δ.** Στο ιόν  $\text{Li}^{2+}$  τα τροχιακά 2s και 2p είναι της ίδιας ενέργειας.

ΑΙΤΙΟΛΟΓΗΣΗ: Σε ένα πολυηλεκτρονιακό άτομο, πλην των ελκτικών δυνάμεων πυρήνα-ηλεκτρονίου (που καθορίζονται από τον n), ασκούνται και διηλεκτρονιακές απώσεις (που καθορίζονται από τον l). Για τον λόγο αυτό διαφοροποιούνται οι ενεργειακές στάθμες των υποστιβάδων της ίδιας στιβάδας.

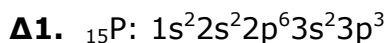
Το ιόν  $\text{Li}^{2+}$  έχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο (υδρογονοειδές), οπότε δεν υπάρχουν διηλεκτρονιακές απώσεις. Έτσι, όλες οι υποστιβάδες της ίδιας στιβάδας έχουν την ίδια ενέργεια (ίδια τιμή του n).



Με  $m_l = -1$  χαρακτηρίζονται από 1 τροχιακό σε καθεμιά από τις υποστιβάδες 2p (το  $2p_y$ ), 3p (το  $3p_y$ ) και 3d. Τα τροχιακά  $2p_y$  και  $3p_y$  είναι πλήρως συμπληρωμένα. Το τροχιακό 3d μπορεί να είναι πλήρως συμπληρωμένο ή να περιέχει ένα μόνο ηλεκτρόνιο, όπως φαίνεται στην αναλυτική δομή της 3d υποστιβάδας.

Επομένως, τα ηλεκτρόνια με  $m_l = -1$  μπορεί να είναι 5 ή 6.

## ΘΕΜΑ Δ



Στην υποστιβάδα 3s:  $(3, 0, 0, +\frac{1}{2})$  και  $(3, 0, 0, -\frac{1}{2})$

Στην υποστιβάδα 3p:  $(3, 1, 1, -\frac{1}{2})$  και  $(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$

**Δ2.** Η  $E_{i1}$  αυξάνεται σε μια περίοδο από αριστερά προς τα δεξιά, ενώ σε μια ομάδα από κάτω προς τα πάνω. Αν, λοιπόν, τα X, Ψ ανήκαν στην ίδια περίοδο, το Ψ θα είχε μεγαλύτερη  $E_{i1}$  από το X. Όμως, η  $E_{i1}$  του Ψ είναι πολύ μικρότερη από την αντίστοιχη του X, επομένως το X είναι το τελευταίο στοιχείο (ευγενές αέριο) της 3<sup>ης</sup> περιόδου και το Ψ το πρώτο (αλκάλιο) της 4<sup>ης</sup>. Δηλαδή, οι ηλεκτρονιακές δομές και οι ατομικοί αριθμοί των δύο στοιχείων είναι:



**Δ3.α.** Το χλώριο (Cl) είναι το στοιχείο που οξειδώνεται και ανάγεται στην αντίδραση αυτή. Συγκεκριμένα, ένα άτομο Cl οξειδώνεται από A.O.=0 στο Cl<sub>2</sub> σε A.O.=+1 στο NaClO και ένα άτομο Cl ανάγεται από A.O.=0 στο Cl<sub>2</sub> σε A.O.=-1 στο NaCl.

**β.** Υπολογίζουμε την ποσότητα NaClO που περιέχεται στα 100 L της «χλωρίνης»:  
σε 100 mL χλωρίνης περιέχονται 4,47 g NaClO  
σε 100 L ή 100000 mL χλωρίνης περιέχονται ;=4.470 g NaClO

Αυτή η ποσότητα NaClO (M<sub>r</sub>=74,5) είναι  $n = \frac{4.470}{74,5} = 60 \text{ mol}$

Σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{CO}_2$   
για να παραχθούν 60 mol NaClO, απαιτούνται 60 mol Cl<sub>2</sub>.

Αυτή η ποσότητα αερίου Cl<sub>2</sub> καταλαμβάνει όγκο (STP):  $V = 60 \cdot 22,4 = \mathbf{1344 \text{ L}}$

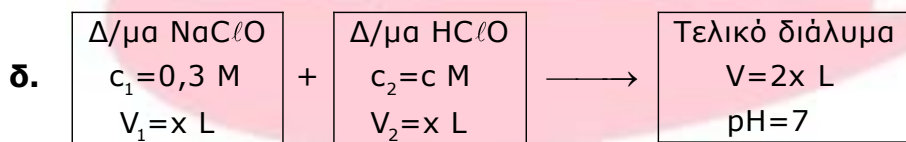
**γ.** Από τη διάσταση του άλατος NaClO προκύπτει:  $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$   
- 0,3 M 0,3 M

Μόνο το ανιόν ClO<sup>-</sup> αντιδρά με το νερό:  $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{OH}^-$   
0,3-φ φ φ (M)

Είναι pH=10,5, οπότε το pOH=3,5, δηλαδή  $[\text{OH}^-] = 10^{-3,5} = \varphi$

Στην ισορροπία  $K_{b \text{ ClO}^-} = \frac{[\text{HClO}][\text{OH}^-]}{[\text{ClO}^-]} = \frac{\varphi^2}{0,3-\varphi} \approx \frac{\varphi^2}{0,3} \Rightarrow K_{b \text{ ClO}^-} = \frac{10^{-6}}{3}$

Είναι  $K_{a \text{ HClO}} \cdot K_{b \text{ ClO}^-} = K_w$ , οπότε  $K_{a \text{ HClO}} = \frac{K_w}{K_{b \text{ ClO}^-}}$  και τελικά  $K_{a \text{ HClO}} = \mathbf{3 \cdot 10^{-8}}$ .



Οι ποσότητες των δύο ουσιών στα αρχικά τους διαλύματα είναι:

$$n_{\text{NaClO}} = c_1 V_1 = 0,3x \text{ mol} \quad \text{και} \quad n_{\text{HClO}} = c_2 V_2 = c \cdot x \text{ mol}$$

Οι ίδιες ποσότητες περιέχονται και στο τελικό διάλυμα (P) όγκου  $V = 2x \text{ L}$ . Έτσι, στο διάλυμα αυτό οι συγκεντρώσεις των δύο ουσιών είναι:

$$\text{NaClO} \quad c_1' = \frac{0,3x \text{ mol}}{2x \text{ L}} = 0,15 \text{ M} \quad \text{και} \quad \text{HClO} \quad c_2' = \frac{c \cdot x \text{ mol}}{2x \text{ L}} = \frac{c}{2} \text{ M}$$

Από τη διάσταση του NaClO προκύπτει:  $\text{NaClO} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{ClO}^-$   
-  $c_1'$   $c_1'$

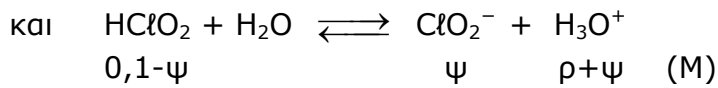
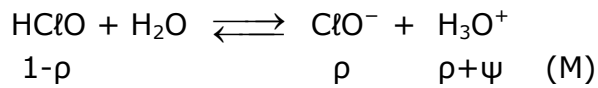
Δηλαδή το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό, καθώς περιέχει:

- το ασθενές οξύ **HClO** σε συγκέντρωση  $c_{\text{οξ}} = \frac{c}{2} \text{ M}$  και

- τη συζυγή του βάση **ClO<sup>-</sup>** σε συγκέντρωση  $c_{\text{β}} = 0,15 \text{ M}$

Είναι:  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \cdot \frac{c_{\text{οξ}}}{c_{\text{β}}} \Rightarrow 10^{-7} = 3 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{\frac{c}{2}}{0,15} \Rightarrow \mathbf{c = 1}$

ε. Στο διάλυμα Υ2 αποκαθίστανται οι ισορροπίες:



$$K_{\text{HClO}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} \Rightarrow 3 \cdot 10^{-8} \approx \frac{(\rho+\psi)\rho}{1} \text{ οπότε } (\rho+\psi)\rho = 3 \cdot 10^{-8} \quad (1)$$

$$K_{\text{HClO}_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]} \Rightarrow 7 \cdot 10^{-7} \approx \frac{(\rho+\psi)\psi}{0,1} \text{ οπότε } (\rho+\psi)\psi = 7 \cdot 10^{-8} \quad (2)$$

Προσθέτοντας τις (1) και (2) κατά μέλη προκύπτει:  $(\rho+\psi)^2 = 10^{-7}$  και τελικά  $\rho+\psi = 10^{-3,5}$ .

Δηλαδή η  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3,5} \text{ M}$ , επομένως  $\text{pH} = 3,5$ .

