

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. $\rightarrow \gamma$, A2. $\rightarrow \beta$, A3. $\rightarrow \alpha$, A4. $\rightarrow \beta$, A5. $\rightarrow \beta$.

ΘΕΜΑ Β

B1.α. $\rightarrow \Lambda$, β. $\rightarrow \Lambda$, γ. $\rightarrow \Sigma$, δ. $\rightarrow \Sigma$, ε. $\rightarrow \Sigma$

B2. α. Διαφορές μεταξύ σ και π δεσμού:

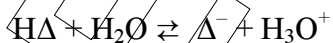
1. Ο δεσμός π δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού.
2. Ο σ δεσμός είναι ισχυρότερος του π καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αλληλοεπικάλυψη τροχιακών.
3. Ο σ δεσμός προκύπτει με αξονική αλληλοεπικάλυψη τροχιακών ενώ ο π με πλευρική αλληλοεπικάλυψη τροχιακών.
4. Ο σ δεσμός προκύπτει με επικαλύψεις s-s, s-p και p-p ατομικών τροχιακών ενώ ο π δεσμός προκύπτει με πλευρική αλληλοεπικάλυψη p-p ατομικών τροχιακών.

Σημ. Ενδεικτικά ο μαθητής απαντάει σε δύο.

β. Παρατηρούμε ότι $E_{i3} \gg E_{i2}$.

Συμπεραίνουμε ότι με την αποβολή του 2^{ου} ηλεκτρονίου το στοιχείο αποκτά δομή ευγενούς αερίου άρα έχει 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα. Συνεπώς ανήκει στη 2^η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

γ. Ο πρωτολυτικός δείκτης ιοντίζεται σύμφωνα με την αντίδραση:



κόκκινο κίτρινο

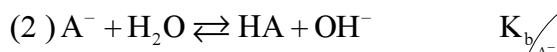
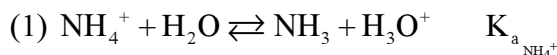
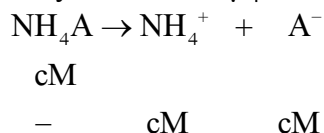
$\text{p}K_a = 5$ άρα $K_a = 10^{-5}$

$$\text{pH} = 3 \Rightarrow -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-3} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\Delta^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2} = \frac{1}{100}$$

Επομένως $[\text{H}\Delta] = 100 [\Delta^-]$ άρα υπερσχύει η όξινη μορφή του δείκτη και το δ/μα θα αποκτήσει κόκκινο χρώμα.

δ. Το άλας διίσταται σύμφωνα με την αντίδραση:



Εφόσον το δ/μα είναι βασικό $\text{pH} = 8$ άρα $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ και η αρχική συγκέντρωση των ιόντων είναι ίδια

άρα $K_{b_{\text{A}^-}} > K_{a_{\text{NH}_4^+}}$

$$\frac{K_W}{K_{a_{\text{NH}_4^+}}} > \frac{K_W}{K_{b_{\text{A}^-}}}$$

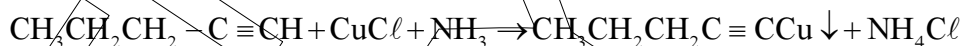
$$K_{b_{\text{NH}_3}} > K_{a_{\text{HA}}}$$

$$K_{a_{\text{HA}}} < 10^{-5}$$

ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

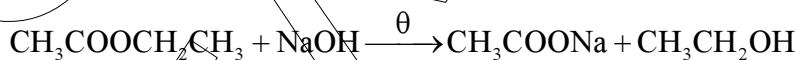
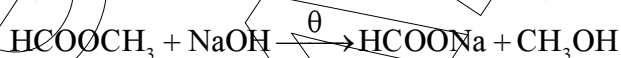
α. Σε μέρος από το περιεχόμενο του δοχείου προσθέτουμε αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού (CuCl/NH_3). Αν παρατηρήσουμε σχηματισμό κεραμέυθρου ιζήματος συμπεραίνουμε ότι στο δοχείο περιέχεται η ένωση 1- πεντίνιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Αν δεν παρατηρήσουμε σχηματισμό ιζήματος τότε είναι το 2- πεντίνιο ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$)

το οποίο δεν διαθέτει όξινο H.

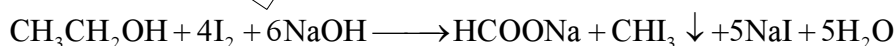
β. Σε μέρος από την ποσότητα του κάθε δοχείου προσθέτουμε διάλυμα NaOH και θερμαίνουμε ώστε να υδρολυθούν οι εστέρες σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



πρώτος τρόπος

Στη συνέχεια σε κάθε δοχείο προσθέτουμε I_2/NaOH .

Στο δοχείο στο οποίο θα παρατηρήσουμε καταβύθιση κίτρινου ιζήματος CHI_3 περιέχεται η αλκοόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, που προέρχεται από $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, σύμφωνα με την αντίδραση:



ή δεύτερος τρόπος

Στη συνέχεια σε κάθε δοχείο προσθέτουμε $\text{KMnO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$. Στο δοχείο στο οποίο θα παρατηρήσουμε έκλυση αέριο CO_2 (φυσαλίδες) περιέχονται HCOONa και

$$10\text{HCOONa} + 4\text{KMnO}_4 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{MnSO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$$

$$5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{KMnO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{CO}_2 \uparrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{MnSO}_4 + 19\text{H}_2\text{O}$$

Г2.

- (A) $\text{CH} \equiv \text{CH}$
 (B) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
 (Г) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}\ell$
 (Δ) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{MgC}\ell$
 (E) $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CH}}}$
 (Z) $\text{CH}_3 - \underset{\text{OMgC}\ell}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
 (Θ) $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2\text{CH}_3$

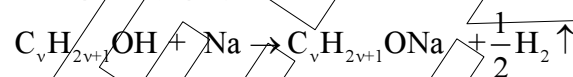
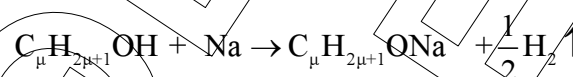
ГЗ.

~~$$\text{E}\sigma\tau\omega \text{ mol C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH (A)} \quad \text{M}_{\text{r}_A} = 14v + 18$$~~
$$\varphi \text{ mol C}_\mu\text{H}_{2\mu+1}\text{OH (B)} \quad M_r = 14\mu + 18$$

$$m_{\mu\gamma\mu} = m_A + m_B \Rightarrow 44,4 = \omega(14\nu + 18) + \phi(14\mu + 18) \quad (1)$$

Το κάθε μέρος θα περιέχει $\omega/3$ mol (A) και $\phi/3$ mol (B)

Στο πρώτο μέρος:

 ~~$\omega/3 \text{ mol}$~~ ~~0/3 mol~~ ~~$\varphi/6 \text{ mol}$~~

Το αέριο που απελευθερώνεται είναι το H_2

$$n_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{22,4} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol}$$

$$\text{Apr} \alpha \frac{\omega}{6} + \frac{\varphi}{6} = 0,1 \Rightarrow \omega + \varphi = 0,6 \quad (2)$$

Στο δεύτερο μέρος

 $\varphi/3 \text{ mol}$ $\phi/3 \text{ mol}$ 

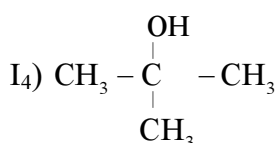
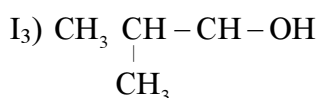
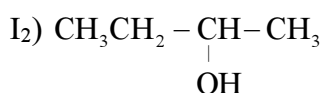
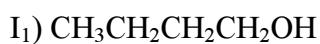
Τα προϊόντα της υδρόλυσης ταυτίζονται άρα $v = \mu$.

Από την (1) έχουμε:

$$44,4 = (\omega + \varphi)(14\mu + 18) \Rightarrow 44,4 = 0,6(14\mu + 18) \Rightarrow \mu = \nu = 4$$

Επομένως $\left. \begin{matrix} (A) \\ (B) \end{matrix} \right\}$ έχουν MT : C_4H_9OH

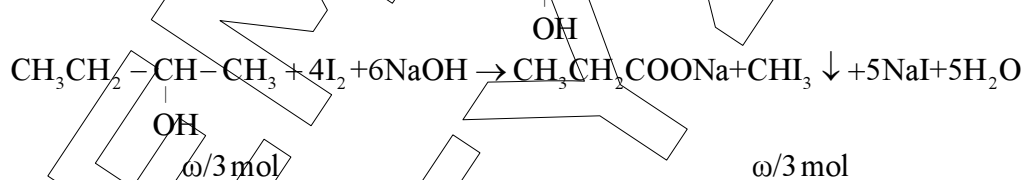
Οι πιθανοί συντακτικοί τύποι είναι



Από τα ισομερή μόνο το I₂ δίνει αλογονοφορμική αντίδραση και το ισομερές του που μετά την υδρόλυση του Grignard δίνει ίδιο οργανικό προϊόν είναι το I₁.

Στο τρίτο μέρος:

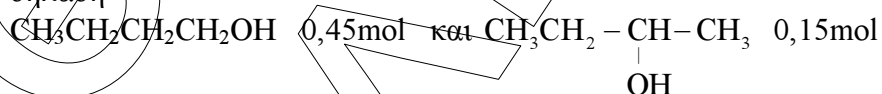
Έστω η (A) αντιστοιχεί στην $CH_3CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_3$ και είναι $\omega/3$ mol



$$n_{\eta} = \frac{\omega}{3} \quad \text{ή} \quad 0,05 = \frac{\omega}{3} \Rightarrow \omega = 0,15 \text{ mol}$$

Άρα (2) $\Rightarrow \varphi = 0,45 \text{ mol. } CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

δηλαδή



ΘΕΜΑ Δ

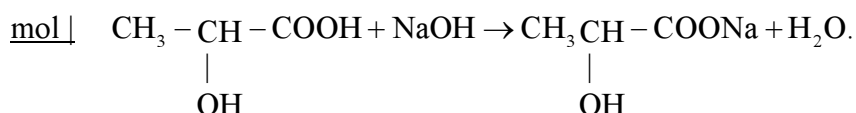
Δ1.

Δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	5	7	11	13
Διάλυμα	Y ₃	Y ₅	Y ₁	Y ₂	Y ₄

Δ2 α. $n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} = 0,1 \cdot 0,005 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

$$n_{o\zeta} = C_{o\zeta} \cdot V_{o\zeta} = C_{o\zeta} \cdot 0,01 = C_{o\zeta} \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Γίνεται η αντίδραση

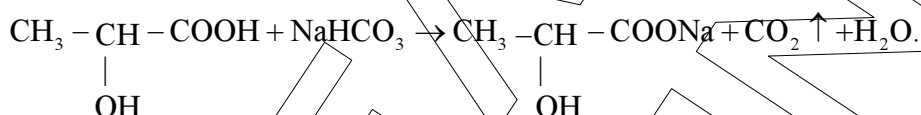


Αρχ.	$C_{\text{οξ}} \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Αντ./Παρ.	$-5 \cdot 10^{-4}$	$-5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Τελ.	$C_{\text{οξ}} \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-4}$	0	$5 \cdot 10^{-4}$

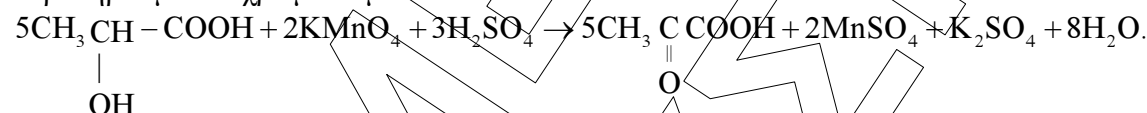
στην ογκομέτρηση εξουδετερώνεται πλήρως το οξύ με την βάση άρα

$$C_{\text{οξ}} \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2} = 0 \Rightarrow C_{\text{οξ}} = \frac{5 \cdot 10^{-4}}{10^{-2}} \Rightarrow C_{\text{οξ}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M} = 0,05 \text{ M}.$$

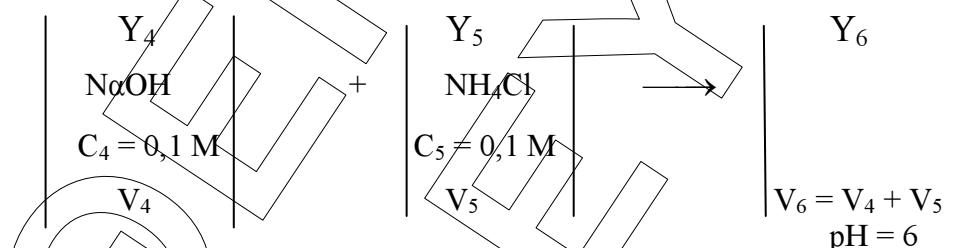
β. Για να ανιχνεύσουμε την καρβοξυλομάδα στο διάλυμα προσθέτω NaHCO_3 ή Na_2CO_3 ή CaCO_3 και παρατηρούμε έκλυση αερίου CO_2 .



Για να ανιχνεύσουμε την υδροξυλομάδα προσθέτουμε στο διάλυμα KMnO_4/H^+ και παρατηρούμε αποχρωματισμό



Δ3.

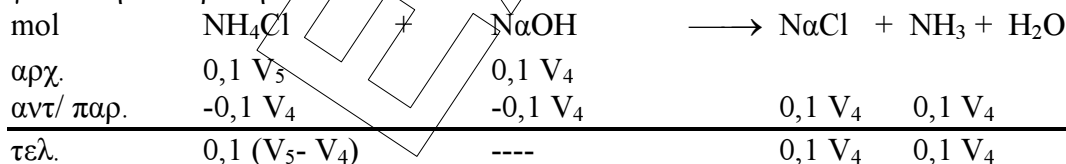


Βρίσκω τα mol

$$n_{\text{NaOH}} = C_4 \cdot V_4 = 0,1 \cdot V_4 \text{ mol}$$

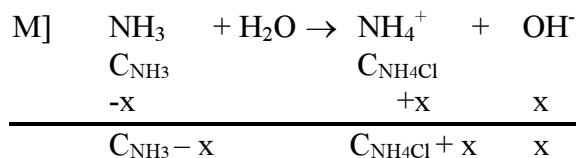
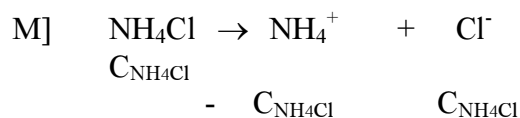
$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C_5 \cdot V_5 = 0,1 \cdot V_5 \text{ mol}.$$

γίνεται η αντίδραση



αφού προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα, θα αντιδράσει όλη η ποσότητα του NaOH . Άρα:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0,1 \cdot V_4}{V_{\text{τελ.}}} \text{ M}, \quad C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,1 \cdot (V_5 - V_4)}{V_{\text{τελ.}}}, \quad C_{\text{NaCl}} = \frac{0,1 \cdot V_4}{V_{\text{τελ.}}}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{[0,1(V_5 - V_4) + x] \cdot x}{\frac{0,1V_4 - x}{V_{\text{τελ}}}} \quad (1)$$

Όμως pH = 9 άρα pOH = 5 άρα $[\text{OH}^-] = x = 10^{-5}$.

$$(1) \Rightarrow K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{0,1(V_5 - V_4) \cdot 10^{-5}}{0,1V_4} = \frac{(V_5 - V_4) \cdot 10^{-5}}{V_4} \quad (2)$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{[0,1(V_5 - V_4) + x] \cdot x}{\frac{0,1V_4 - x}{V_{\text{τελ}}}} \quad (1)$$

Όμως pH = 9 άρα pOH = 5 άρα $[\text{OH}^-] = x = 10^{-5}$.

$$(1) \Rightarrow K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{0,1(V_5 - V_4) \cdot 10^{-5}}{0,1V_4} = \frac{(V_5 - V_4) \cdot 10^{-5}}{V_4} \quad (2)$$

Από το διάλυμα Y₂ έχουμε:



$$\text{I.I.} \quad 0,1 - y \qquad y \qquad y$$

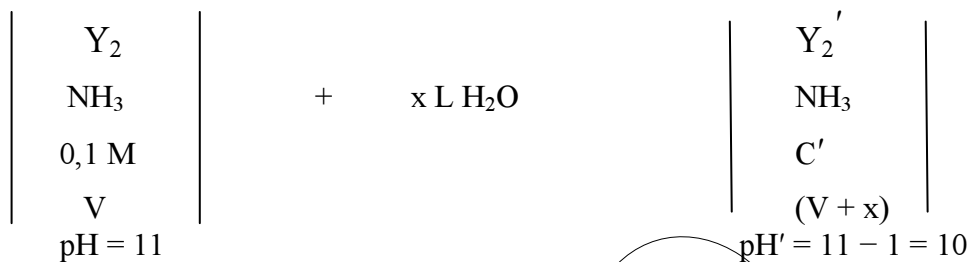
$$K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{y \cdot y}{0,1 - y} = \frac{y^2}{0,1}$$

Όμως pH = 11 άρα pOH₂ = 3 άρα $[\text{OH}^-] = y = 10^{-3}$.

$$K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{(10^{-3})^2}{10^{-1}} = 10^{-5}$$

$$(2) \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(V_5 - V_4)10^{-5}}{V_4} \Rightarrow V_4 = V_5 - V_4 \Rightarrow 2V_4 = V_5 \Rightarrow \frac{V_4}{V_5} = \frac{1}{2}$$

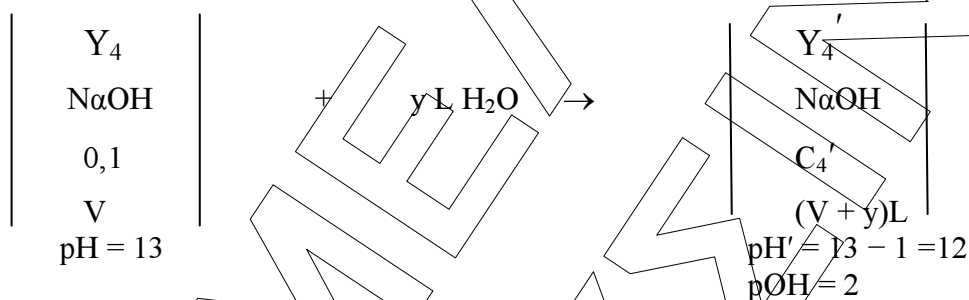
Δ4.



Άρα pOH = 4.

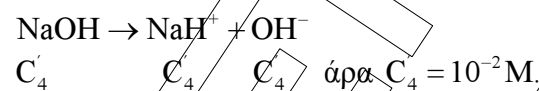
Στο Y₂' $K_{b_{NH_3}} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{10^{-4} \cdot 10^{-4}}{C'} \Rightarrow C' = 10^{-3} \text{ M}$

Όμως $C' = \frac{0,1 \cdot V}{V+x} \Rightarrow 10^{-3} = \frac{10^{-1} \cdot V}{V+x} \Rightarrow \frac{V+x}{V} = 10^2 \Rightarrow \frac{x}{V} = 100 - 1 = 99 \Rightarrow x = 99V.$



Επομένως $[OH^-] = 10^{-2}$.

Στο Y₄



Όμως

$C_4 = \frac{0,1V}{V+y} \Rightarrow 10^{-2} = 10^{-1} \frac{V}{V+y} \Rightarrow \frac{V+y}{V} = 10 \Rightarrow \frac{y}{V} = 9 \Rightarrow y = 9V.$

Α' τρόπος

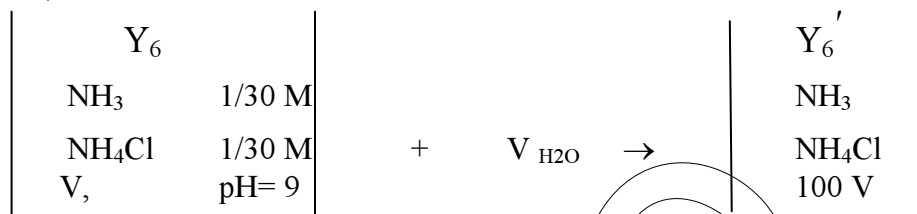
Ένα ρυθμιστικό διατηρεί το pH του όταν γίνεται αραίωση σε συγκεκριμένα όρια. (ώστε να ισχύουν οι προσεγγίσεις).

Αλλάζει η τιμή του pH, δηλαδή χάνει την ρυθμιστική του ικανότητα, όταν δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις δηλαδή όταν γίνει πολύ μεγάλη αραίωση. Αφού το pH μεταβλήθηκε κατά μία μονάδα συμπεραίνουμε ότι δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις άρα έγινε πολύ μεγάλη αραίωση.

Η σχέση είναι $y < x < \omega$.

Β' τρόπος

Έστω ότι ρυθμιστικό αραιώνεται κατά 100V όπως και στην περίπτωση του διαλύματος Y2 (x = 99V).



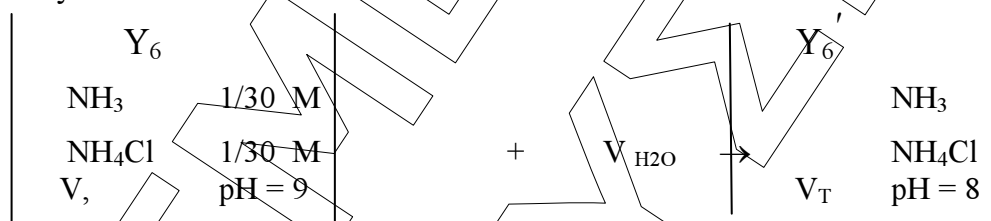
Στο Y₆' $C'_{\text{NH}_3} = \frac{10^{-3}}{3} M = C'_{\text{NH}_4\text{Cl}}$

$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{C'_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{C'_{\text{NH}_3}} = 5 + \log 1 = 5.$

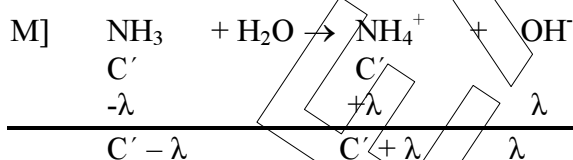
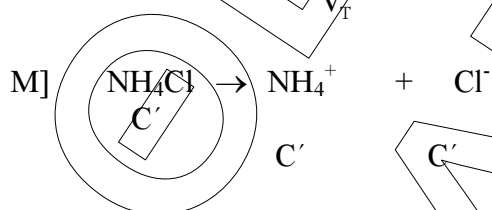
Άρα pH = 9.

Παρατηρούμε ότι για τη μεταβολή του pH του ρυθμιστικού κατά μία μονάδα πρέπει ο όγκος του νερού που προστίθεται να είναι ω > x = 99 V.

Επομένως y < x < ω.

Γ' τρόπος

Στο Y₆' $C'_{\text{NH}_3} = \frac{1}{30} \frac{V}{V_T} M = C'_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C'$



Όμως pH = 8 άρα pOH = 6 άρα $[\text{OH}^-] = \lambda = 10^{-6}$

$$K_{b_{\text{NH}_3}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(C' + \lambda) \cdot \lambda}{C' - \lambda} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(C' + 10^{-6}) \cdot 10^{-6}}{C' - 10^{-6}} \Rightarrow \text{χωρίς προσέγγιση}$$

$$10 = \frac{(C' + 10^{-6})}{C' - 10^{-6}} \Rightarrow 10C' - 10^{-5} = C' + 10^{-6} \Rightarrow 9C' = 11 \cdot 10^{-6} \Rightarrow 9 \frac{30}{V_T} = 11 \cdot 10^{-6} \Rightarrow$$

$$\frac{V}{V_T} = \frac{11 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-1}} \Rightarrow V_T = \frac{3}{11} \cdot 10^5 \cdot V \quad \text{άρα } V_T \approx 100.000 \text{ V}$$

Επομένως $y < x < \omega$.

(Σημείωση το Δ4 δεν είναι σαφώς διατυπωμένο, ώστε να γίνεται κατανοητό αν απαιτείται θεωρητική αιτιολόγηση για τη διάταξη των όγκων του νερού ή μαθηματική επεξεργασία, όπως πρέπει σε ένα τέταρτο θέμα. Σωστή απάντηση στο θέμα Δ.4. μπορεί να θεωρηθεί

α) η θεωρητική προσέγγιση, Α' τρόπος

β) η υπολογιστική προσέγγιση με ή χωρίς να γίνουν οι προσεγγίσεις, ενδεικτικά αναφέρουμε τους τρόπους Β' και Γ')