

ΘΕΜΑ Α

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

ΘΕΜΑ Β

B1. α. Λ

β. Λ

γ. Σ

δ. Σ

ε. Σ

B2.

α. 1^η: Ο δεσμός σ σχηματίζεται με μετωπική επικάλυψη ατομικών τροχιακών (s-s, s-p, p-p). Ο δεσμός π. σχηματίζεται με πλευρική επικάλυψη P ατομικών τροχιακών

2^η: Στο δεσμό σ υπάρχει μεγαλύτερη επικάλυψη ατομικών τροχιακών, άρα είναι ισχυρότερος από τον π.

Στο δεσμό π. υπάρχει μικρότερη επικάλυψη άρα ο π είναι ασθενέστερος του σ.

β. Παρατηρούμε ότι $E_{i,3} \gg E_{i,2}$ και $E_{i,2} > E_{i,1}$. Άρα μετά την αποβολή του 2^{ου} e το στοιχείο αποκτά δομή ευγενούς αερίου.

Συνεπώς ανήκει στην II_A ή 2^η ομάδα του περιοδικού πίνακα.

γ. Ο δείκτης ΗΔ έχει σταθερά ιοντισμού $K_a = 10^{-5}$

το δ/μα έχει pH=3 δηλ. $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

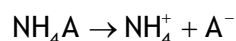
οπότε $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3} \text{ M}$

Ο λόγος $\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2} = \frac{1}{100}$ (σελ. 123 σχολικό)

Από την παραπάνω αναλογία προκύπτει ότι

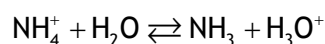
$[\text{H}\Delta] = 100[\Delta^-]$ δηλ επικρατεί το χρώμα της όξινης μορφής του δείκτη δηλ το κόκκινο

δ. Το άλας NH_4A είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και διίστανται σύμφωνα με την

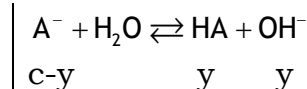


c c c

Και τα 2 ιόντα αντιδρούν με το H_2O σύμφωνα με τις:



c-x x x



Επειδή pH=8 έχουμε $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ δηλ. $y > x$

Από τις εκφράσεις των σταθερών ιοντισμού για τις παραπάνω έχουμε:

$$K_{a(\text{NH}_4^+)} = \frac{x^2}{c} \quad \text{και} \quad K_{b(\text{A}^-)} = \frac{y^2}{c}$$

άρα $K_{b(\text{A}^-)} > K_{a(\text{NH}_4^+)}$ οπότε από τη σχέση $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$ στους 25°C για τα συζυγή ζεύγη έχουμε

$$\frac{10^{-4}}{K_{a(\text{HA})}} > \frac{10^{14}}{K_{b(\text{NH}_3)}} \quad \text{άρα} \quad K_{a(\text{HA})} < K_{b(\text{NH}_3)}$$

ΘΕΜΑ Γ

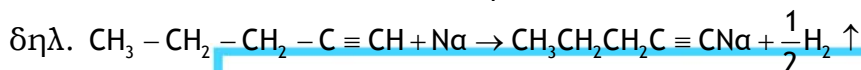
Γ1 α. Ο Συντακτικός τύπος του 1-πεντινίου είναι

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \equiv \text{CH}$ και του 2-πεντινίου είναι

$\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$

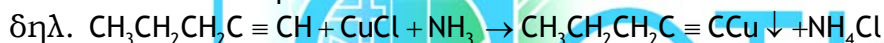
Το 1-πεντίνιο έχει όξινο ή ακετυλενικό Η ενώ το 2-πεντίνιο δεν έχει.

Επομένως το 1-πεντίνιο αντιδρά με αλκαλιμέταλλα Na ή K και ελευθερώνει αέριο H_2 . Ενώ το 2-πεντίνιο δεν αντιδρά.

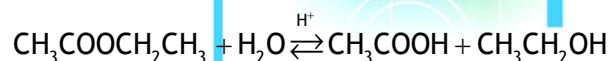
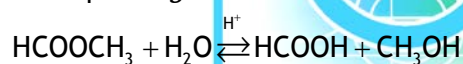


2ος τρόπος:

το 1-πεντίνιο αντιδρά με αμμωνιακό δ/μα CuCl και σχηματίζει ίζημα ενώ το 2-πεντίνιο δεν αντιδρά



β. Παίρνουμε δείγμα από τα δυο δοχεία και κάνουμε όξινη υδρόλυση. Οι δυνατές αντιδράσεις είναι

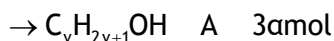


Στο διάλυμα που προκύπτει σε κάθε περίπτωση προσθέτουμε I_2/NaOH . Αν σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI_3 συμπεραίνουμε ότι στα προϊόντα περιέχεται η αλκοόλη $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ οπότε ο εστέρας στο δοχείο αυτό είναι ο $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

Γ2. A: $\text{CH} \equiv \text{CH}$ B: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ Γ: $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$ Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$ E: $\text{CH}_3\text{CH} = \text{O}$

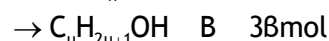
Z: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HOMgCl}$ Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ (2-ταγής αλκοόλη)

Γ3.



$$M_{r_A} = 14v + 18$$

Μίγμα

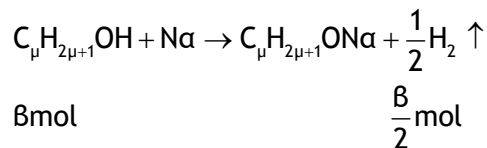
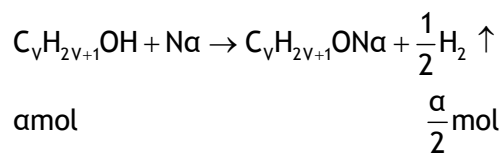


$$M_{r_B} = 14\mu + 18$$

$$m_{\mu\gamma} = m_A + m_B \rightarrow 3\alpha(14v + 18) + 3\beta(14\mu + 18) = 44,4 \quad (1)$$

1^ο ΜΕΡΟΣ

Οι αλκοόλες Α και Β αντιδρούν με Na και ελευθερώνουν αέριο H₂ δηλ.

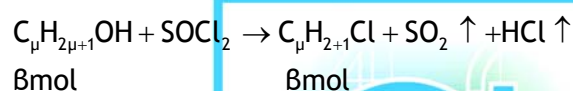
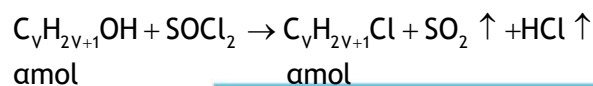


Όμως V_{αερ} = 2,24lit σε STP άρα n_{αερ} = $\frac{V}{V_m}$

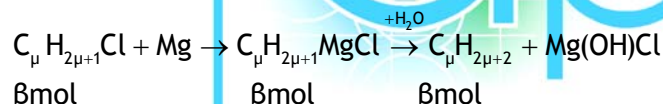
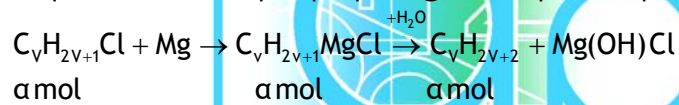
n_{αερ} = $\frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol}$ Θα πρέπει από στοιχειομετρία $\frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2} = 0,1 \rightarrow \alpha + \beta = 0,2$ (2)

2^ο ΜΕΡΟΣ

Οι αλκοόλες Α και Β αντιδρούν με SOCl₂ σύμφωνα με τις



Στη συνέχεια επιδρούμε με Mg και υδρολύουμε το προϊόν



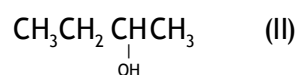
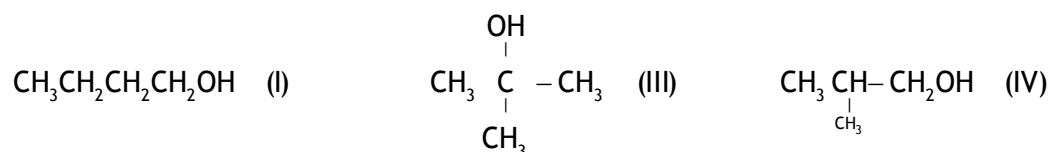
Επειδή προκύπτει 1 μόνο οργανικό προϊόν ν=μ

άρα Από (1) και (2) έχουμε

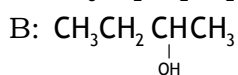
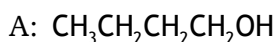
$$(3\alpha + 3\beta)(14\nu + 18) = 44,4 \rightarrow 3(\alpha + \beta)(14\nu + 18) = 44,4$$

$$0,6 \cdot (14\nu + 18) = 44,4 \rightarrow 14\nu + 18 = 74 \rightarrow \nu = 4$$

άρα Συντακτικοί τύπο των Α και Β:

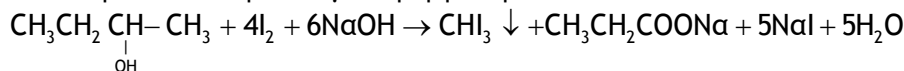


Από τα δεδομένα του προβλήματος απορρίπτονται οι III και IV άρα οι αλκοόλες είναι



3^ο ΜΕΡΟΣ

Μόνο η Β δίνει την αλογονοφορμική



βmol

βmol

άρα β=0,05 mol οπότε α=0,15 mol

άρα αρχικά η Α: 3α=0,45 mol

B: 3β=3·0,05 = 0,15 mol

ΘΕΜΑ Δ

Δ1. Δοχείο 1: δ/μα HCl (Y₃)

Δοχείο 2: δ/μα NH₄Cl (Y₅)

Δοχείο 3: δ/μα NaNO₃ (Y₁)

Δοχείο 4: δ/μα NH₃ (Y₂)

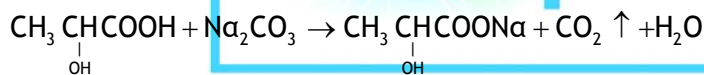
Δοχείο 5: δ/μα NaOH (Y₄)

Δ2. α. Το γαλακτικό οξύ εξουδετερώνεται από πρότυπο δ/μα NaOH και η αντίδραση εξουδετέρωσης είναι $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

στο ισοδύναμο σημείο $n_{\text{οξ}} = n_{\text{β}}$ άρα

$$C_{\text{οξ}} \cdot V_{\text{οξ}} = C_{\text{β}} \cdot V_{\text{β}} \rightarrow C_{\text{οξ}} = \frac{0,1\text{M} \cdot 5\text{mol}}{10\text{mol}} = 0,05\text{M}$$

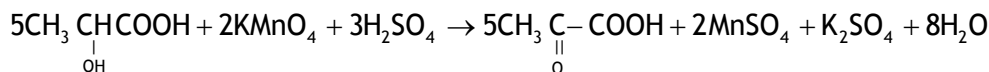
β. Για την ανίχνευση της καρβοξυλομάδας χρησιμοποιούμε δ/μα Na₂CO₃, οπότε ελευθερώνεται αέριο CO₂



Ανίχνευση υδροξυλομάδας

Στο γαλακτικό οξύ προσθέτουμε όξινο δ/μα KMnO₄

Η ομάδα -OH γίνεται $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-$ και έχουμε αποχρωματισμό του δ/τος



Δ3.

Y₄ : NaOH: C₁ = 0,1M V₁ n₁ = C₁ · V₁ = 0,1V₁

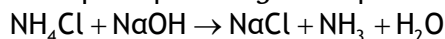
+

Y₅ : NH₄Cl C₂ = 0,1M V₂ n₂ = C₂V₂ = 0,1V₂

↓

P.Δ. pH = 9 V = V₁ + V₂

Οι παραπάνω ηλεκτρολύτες αντιδρούν σύμφωνα με την



αρχικά 0,1 V₂ 0,1V₁

αντ/παρ. -0,1V₁ -0,1V₁ +0,1V₁ +0,1V₁

$$\text{τελικά } 0,1(V_2 - V_1) - 0,1V_1 = 0,1V_1$$

Για να προκύψει Ρ.Δ. θα πρέπει το NH_4Cl να είναι σε περίσσεια.

$$\text{το Ρ.Δ. περιέχει } \text{NH}_4\text{Cl} : \text{με } C_{\text{οξ}} = \frac{0,1(V_2 - V_1)}{V}$$

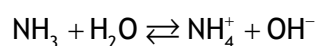
$$\text{NH}_3 : \text{με } C_{\text{β}} = \frac{0,1V_1}{V}$$

NaCl : δεν επηρεάζει το pH

$$\text{άρα } \text{pOH} = \text{p}K_{\text{b}} + \log \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{β}}} \quad (1)$$

Θα υπολογίσουμε την σταθερά K_{b} της NH_3 από το διάλυμα Y_2

Η NH_3 είναι ασθενής ηλεκτρολύτης και ιονίζεται σύμφωνα με την



$$0,1 - x \quad x \quad x$$

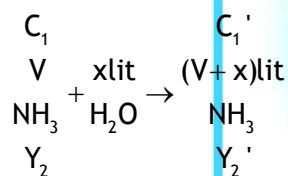
$$\text{pH} = 11 \rightarrow \text{pOH} = 3 \text{ στους } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{λόγω προσεγγίσεων } k_{\text{b}} = \frac{x^2}{c} \text{ άρα } k_{\text{b}} = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} = 10^{-5}$$

$$\text{Άρα η (1) γίνεται } 5 + 5 + \log \frac{C_{\text{οξ}}}{C_{\text{β}}} \rightarrow$$

$$C_{\text{οξ}} = C_{\text{β}} \rightarrow 0,1 \frac{(V_2 - V_1)}{V} = \frac{0,1V_1}{V} \rightarrow V_2 = 2V_1 \rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

Δ4. - Αραίωση δ/τος NH_3 (Y_2)



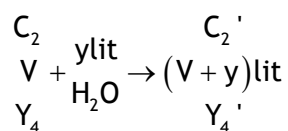
για το Y_2' από την έκφραση της K_{b} για την NH_3 έχουμε

$$k_{\text{b}} = \frac{b^2}{C_1'} \rightarrow C_1' = \frac{10^{-8}}{10^{-5}} = 10^{-3} \text{ M}$$

από σχέση αραίωσης $C_{\text{αρχ.}} \cdot V_{\text{αρχ.}} = C_{\text{τελ.}} \cdot V_{\text{τελ.}}$ έχουμε

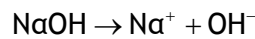
$$0,1V = 0,001(V + X) \rightarrow V = 0,01(V + X) \quad (2)$$

- Αραίωση δ/τος NaOH (Y_4)



το pH στο Y_4 είναι 13 και στο αραιωμένο θα γίνει 12 άρα $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{ M}$

το NaOH είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης οπότε



$$C_2' \quad C_2' \quad C_2'$$

$$\text{άρα } C_2' = 10^{-2} \text{ M}$$

οπότε $C_2V = C_2'(V + y) \rightarrow 0,1V = 0,01(V + y) \rightarrow V = 0,1(V + y)$ (3)

Από (2) και (3) έχουμε $0,1(V + y) = 0,01(V + x) \rightarrow \frac{V + y}{V + x} = 0,1 \rightarrow \frac{V + y}{V + x} = \frac{1}{10}$ άρα $x > y$

- το δ/μα Y_6 είναι ρυθμιστικό.

Για να αλλάξει το pH κατά μία μονάδα θα πρέπει να έχει γίνει πολύ μεγάλη αραιώση άρα
 $y < x < \omega$

