

**ΑΠΟΛΥΤΗΡΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΤΗΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ
ΧΗΜΕΙΑ ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ**

ΟΙ ΛΥΣΕΙΣ ΤΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗ

κύριο ΚΕΦΑΛΛΩΝΙΤΗ ΓΙΑΝΝΗ

ΤΟΥ ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟΥ



www.orion.edu.gr

ΘΕΜΑ Α

A1. γ ($\dots \overset{2}{\text{C}} - \overset{1}{\text{C}}\text{H}_2 - \text{OH}$, το $\overset{2}{\text{C}}$ είναι 3^οταγής)

A2. β (αλδεύδη ή κετόνη)

A3. α

A4. β

A5. β ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ (οξύ) + Cl^-)

ΘΕΜΑ Β

B1. α. Σ ($\overset{\ominus}{\text{C}}\text{:}$, και μέχρι 3 ημιπολικούς – δοτικούς δεσμούς)

β. Λ ($\text{NaHSO}_4 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^-$, $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$, το HSO_4^- ως βάση «παίζει» αμελητέο ρόλο γιατί αντιστοιχεί στο H_2SO_4 που είναι ισχυρό στο 1ο στάδιο ιοντισμού του)

γ. Σ (HCO_3^- , CO_3^{2-} συζυγές ζεύγος ασθενούς οξέος – βάσης)

δ. Σ

ε. Σ

- B2. α.** Επίλεξε 2 διαφορές από τον παρακάτω πίνακα (από το βιβλίο «Κριτήρια αξιολόγησης στη Χημεία Γ' Λυκείου Θετικής», Γιάν. Κεφαλλονίτη, Εκδόσεις ΠΑΤΑΚΗ)

Διαφορές σ-δεσμού, π-δεσμού

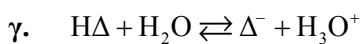
σ-δεσμός	π-δεσμός
Σχηματισμός με «μετωπική» επικάλυψη ατομικών τροχιακών (s-s, s-p, p-p και υβριδοποιημένων)	Σχηματισμός με πλευρική επικάλυψη ατομικών τροχιακών (p-p).
Υπάρχει κυλινδρική συμμετρία του ηλεκτρονιακού νέφους ως προς τον άξονα που διέρχεται από τους δύο πυρήνες.	Υπάρχει συμμετρία του ηλεκτρονιακού νέφους ως προς επίπεδο που διέρχεται από τους δύο πυρήνες.
Το ηλεκτρονιακό νέφος έχει μέγιστη πυκνότητα ανάμεσα στους δύο πυρήνες με σημαντική μείωση της ενέργειας του συστήματος.	Το ηλεκτρονιακό νέφος έχει μέγιστη πυκνότητα πάνω και κάτω από το επίπεδο συμμετρίας και μηδενική πυκνότητα κατά μήκος του άξονα του δεσμού.
Υπάρχει μεγάλος βαθμός επικάλυψης των ατομικών τροχιακών και μεγάλη ισχύς.	Υπάρχει μικρός βαθμός επικάλυψης των ατομικών τροχιακών και μικρή ισχύς.
Μεταξύ δύο ατόμων μπορεί να σχηματιστεί μόνο ένας σ-δεσμός, με ή χωρίς σχηματισμό π-δεσμού.	Μεταξύ δύο ατόμων μπορούν να σχηματιστούν ένας ή δύο π-δεσμοί, διπλός ή τριπλός δεσμός, αφού προηγηθεί σχηματισμός σ-δεσμού.
Επιτρέπεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού.	Δεν επιτρέπεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού.

- β.** Το στοιχείο ανήκει στην Π_A ομάδα του περιοδικού πίνακα (άσκηση 75, σχολικού, Κεφάλαιο 1).

Επειδή $E_{13} \gg E_{12}$ το 3^ο e⁻ αποσπάται πολύ πιο δύσκολα, άρα αποσπάται από εσωτερική στιβάδα, με σύγχρονη «καταστροφή» δομής ευγενούς αερίου. Έτσι τα 2 πρώτα e⁻ ήταν στην εξωτερική στιβάδα του ατόμου (2^η ή Π_A ομάδα).

ΣΧΟΛΙΟ

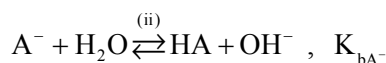
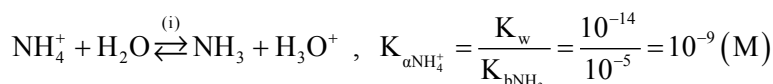
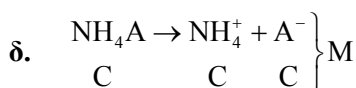
Αν το στοιχείο ανήκε στον τομέα d, θα είχε ηλεκτρονιακή δομή [...], $(n-1)d^x, ns^2$. Το $3^o e^-$ αποσπάται μεν από εσωτερική στιβάδα $(n-1)d$, αλλά χωρίς τόσο μεγάλη διαφορά ενέργειας.



$$pH = 3 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3} M, \quad pK_a = 5 \Rightarrow K_a = 10^{-5} (M)$$

$$K_a = \frac{[\Delta^-][H_3O^+]}{[H\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2} \Rightarrow$$

$$[H\Delta] = \frac{[\Delta^-]}{10^{-2}} = 100[\Delta^-] \text{ και επικρατούν τα μόρια } H\Delta, \text{ οπότε έχουμε } \underline{\text{κόκκινο}} \text{ χρώμα.}$$



Επειδή $pH = 8 > 7$ ($25^\circ C$), το διάλυμα είναι βασικό, επικρατεί ο ιοντισμός (ii) και με ίδια συγκέντρωση των NH_4^+ , A^- , άρα έχουμε: $K_{bA^-} > 10^{-9} (M)$

$$\text{Αλλά } K_{bA^-} = \frac{K_w}{K_{aHA}} = \frac{10^{-14}}{K_{aHA}} > 10^{-9} (M) \text{ και } K_{aHA} < \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} (M)$$

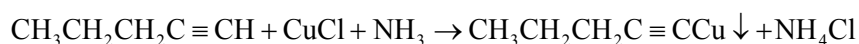
ΣΧΟΛΙΟ

Με λόγια: το A^- συμπεριφέρεται ισχυρότερα από το NH_4^+ , άρα για τα συζυγή έχουμε ότι το HA ασθενέστερα από την NH_3 και $K_{aHA} < K_{bNH_3} = 10^{-5}$.

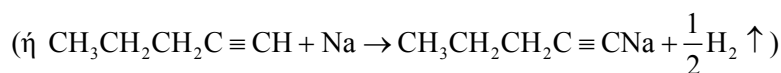
Η K_w χρειάζόταν μόνο για τη σύγκριση $pH = 8 > 7$.

ΘΕΜΑ Γ

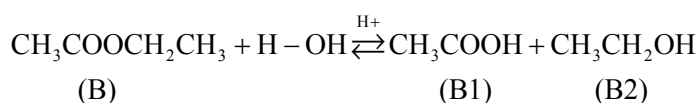
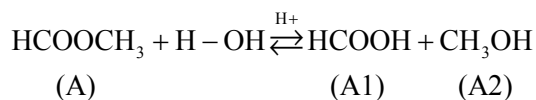
Γ1. α. Για το 1-πεντίνιο έχουμε:



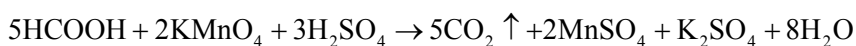
(κεραμέρυθρο)



β. (εφαρμογή σχολικού, σελ. 252, 1γ – παρόμοια)



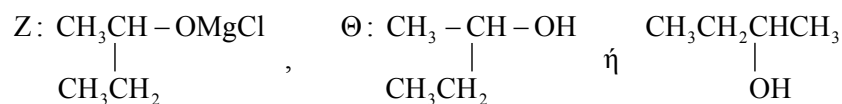
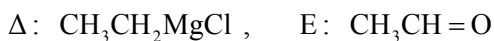
Το μίγμα (A1), (A2), άρα ο (A) διακρίνεται με τον αποχρωματισμό όξινου διαλύματος KMnO_4 και έκλυση CO_2 . Στο μίγμα (B1), (B2) γίνεται μόνο αποχρωματισμός (B2).



ΣΧΟΛΙΟ – άλλος τρόπος

Το μίγμα (B1), (B2), άρα ο (B) διακρίνεται με την αλογονοφορμική ($\text{I}_2 + \text{KOH}$) της B2.

Αντί για υδρόλυση των (A) και (B) θα μπορούσε να γίνει σαπωνοποίηση ($\text{RCOOR}' + \text{NaOH} \rightarrow \text{RCOONa} + \text{R}'\text{OH}$).



Η Θ, ως 2^οταγής αλκοόλη οξειδώνεται από το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

ΣΧΟΛΙΟ

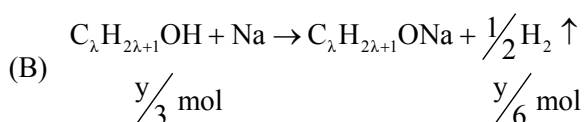
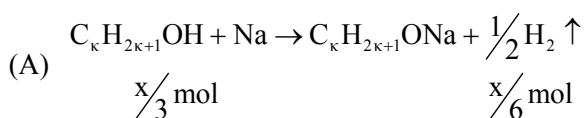
Αν το αλκίνιο Α είχε περισσότερα άτομα C στο μόριο, π.χ. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$, η Ε θα ήταν

κετόνη, π.χ. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ και τελικά η Θ θα ήταν 3^οταγής αλκοόλη, που δεν

οξειδώνεται.

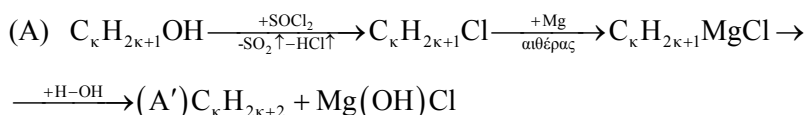
Γ3. Έστω x mol της (Α) με $\text{C}_\kappa\text{H}_{2\kappa+1}\text{OH}$ και y mol της (Β) με $\text{C}_\lambda\text{H}_{2\lambda+1}\text{OH}$ στο αρχικό μείγμα (Μ).

Στο 1^ο (Μ)₃ έχουμε:



$$\text{H}_2 : \frac{2,24\text{L}}{22,4\text{L/mol}} = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow \frac{x}{6} + \frac{y}{6} = 0,1 \Rightarrow x + y = 0,6 \quad (1)$$

Στο 2^ο (Μ)₃ έχουμε:



Όμοια προκύπτει (Β') $\text{C}_\lambda\text{H}_{2\lambda+2}$, που ταυτίζεται με την (Α'), **άρα $\kappa = \lambda$ (2) και ίδια ανθρακική αλυσίδα (3)**

Στο αρχικό μείγμα έχουμε:

$$m_A + m_B = 44,4\text{g} \Rightarrow (xM_A + yM_B)\text{g} = 44,4\text{g} \Rightarrow$$

$$x(14\kappa + 18) + y(14\lambda + 18) = 44,4 \xrightarrow{(2)} (x + y)(14\kappa + 18) = 44,4 \xrightarrow{(1)}$$

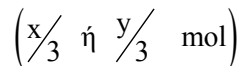
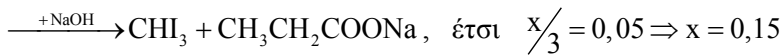
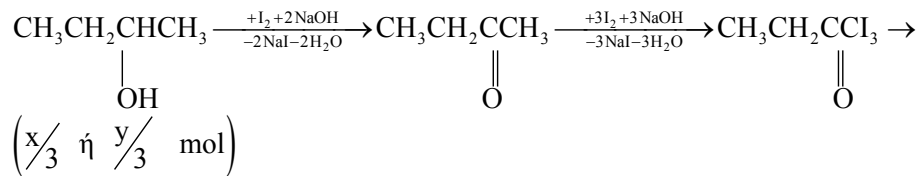
$$\Rightarrow 0,6(14\kappa + 18) = 44,8 \Rightarrow \kappa = 4, \quad \text{(A), (B) ισομερείς } \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}.$$

Στο 3^ο (M)₃ έχουμε:

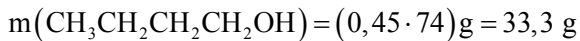
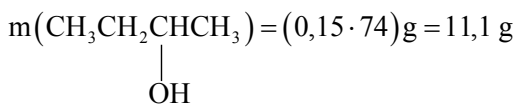
Μία από τις αλκοόλες C₄H₉OH δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, άρα είναι της

μορφής: $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, δηλαδή είναι η $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, οπότε (3) η άλλη είναι η

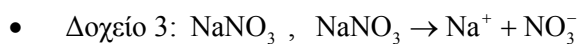
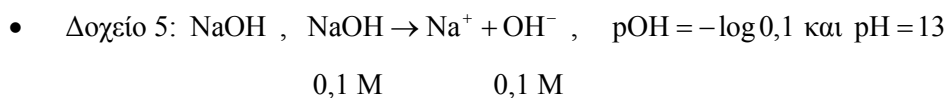
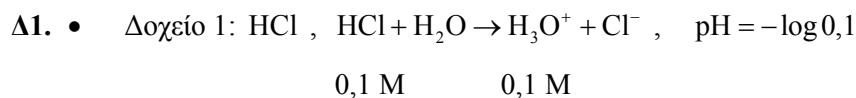
CH₃CH₂CH₂CH₂OH.



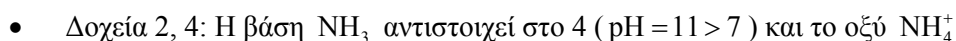
(ή y = 0,15). Από την (1) έχουμε: y = 0,45 (ή x = 0,45) και οι μάζες είναι:



ΘΕΜΑ Δ



Τα εφυδατωμένα ιόντα Na⁺, NO₃⁻ «παίζουν» αμελητέο ρόλο, επειδή αντιστοιχούν στα ισχυρά NaOH, HNO₃ αντίστοιχα.

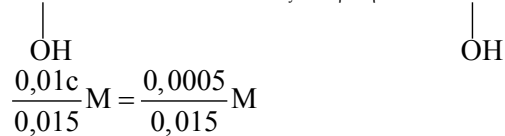
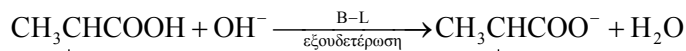
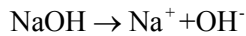


(από το NH_4Cl) στο 2.

Δ2. α. γαλακτικό οξύ: $c \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,01 \text{ L} = 0,01 c \text{ mol}$

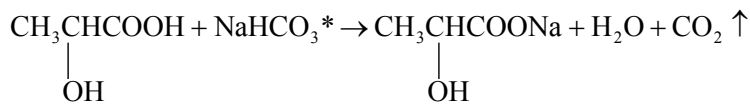
NaOH : $0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 0,005 \text{ L} = 0,0005 \text{ mol}$

Στο διάλυμα που γίνεται η πλήρης εξουδετέρωση, όγκου $0,015 \text{ L}$, έχουμε:

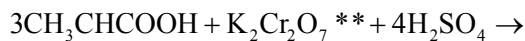


άρα $c = 0,05 \text{ M}$ (αλλιώς ίσα mol: $0,01 c = 0,0005$)

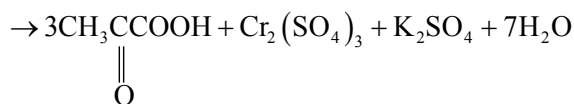
Δ2. β.



* ή Na_2CO_3



(2° ταγής αλκοόλη)

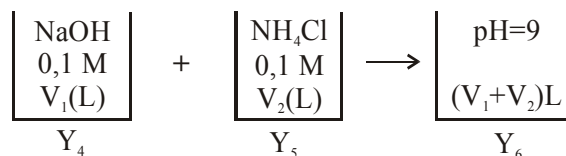


** αλλαγή χρώματος (πορτοκαλί \rightarrow πράσινο)

ΣΧΟΛΙΟ

Διάκριση της $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ με αλογονοφορμική.

Δ3.

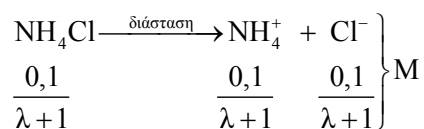
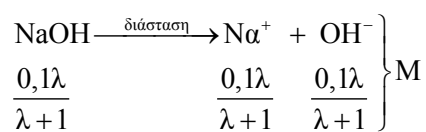


$$\frac{V_1}{V_2} = \lambda \quad (1)$$

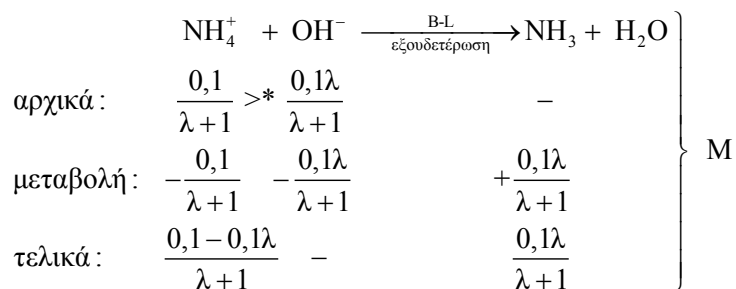
Στο Y_6 έχουμε:

$$\text{NaOH: } \frac{0,1 \cdot V_1 \text{ mol}}{(V_1 + V_2)L} = \frac{\frac{0,1V_1}{V_2}}{\frac{V_1}{V_2} + \frac{V_2}{V_2}} M = \frac{0,1\lambda}{\lambda + 1} M$$

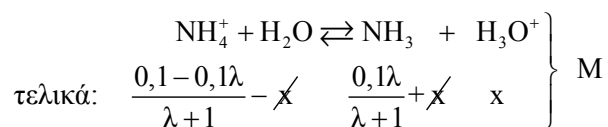
$$\text{NH}_4\text{Cl: } \frac{0,1 \cdot V_2 \text{ mol}}{(V_1 + V_2)L} = \frac{0,1}{\lambda + 1} M$$



Τα ιόντα Na^+ , Cl^- «παίζουν» αμελητέο ρόλο.



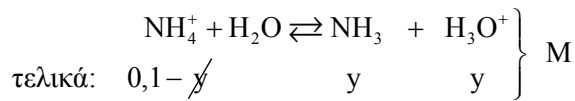
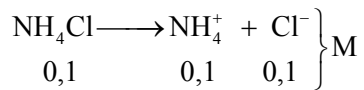
* Επειδή το διάλυμα είναι ρυθμιστικό, πρέπει να υπάρχει συζυγές ζεύγος ασθενούς οξέος - βάσης.



$$\text{και } \text{pH} = 9 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-9} \text{ (M)} \Rightarrow x = 10^{-9}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \Rightarrow K_a = \frac{\frac{0,1\lambda}{\lambda+1} \cdot x}{\frac{0,1-0,1\lambda}{\lambda+1}} \Rightarrow K_a = \frac{\lambda \cdot 10^{-9}}{1-\lambda} \quad (1)$$

Η K_a θα βρεθεί από το διάλυμα του δοχείου 2.



και $\text{pH} = 5 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-5} \text{ (M)} \Rightarrow y = 10^{-5}$, οπότε

$$K_a = \frac{y^2}{0,1} = \frac{(10^{-5})^2}{0,1} = 10^{-9} \text{ (M)}$$

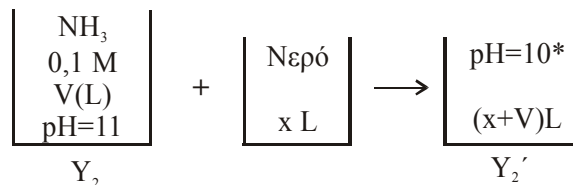
$$\text{Άρα έχουμε: (1)} \Rightarrow \frac{\lambda \cdot 10^{-9}}{1-\lambda} = 10^{-9} \Rightarrow \lambda = \frac{1}{2}$$

ΣΧΟΛΙΟ

Θα μπορούσε να γίνει χρήση του τύπου των ρυθμιστικών διαλυμάτων.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Δ4.

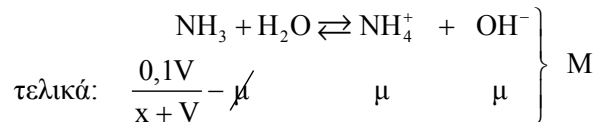


* Η προσθήκη νερού τείνει να κάνει το διάλυμα ουδέτερο, άρα το $\text{pH} = 11$ μειώνεται κατά 1.

$$\text{Στο } Y_2' \text{ έχουμε: } \text{NH}_3 : \frac{0,1\text{Vmol}}{(x+V)\text{L}} = \frac{0,1\text{V}}{x+V} \text{M}$$

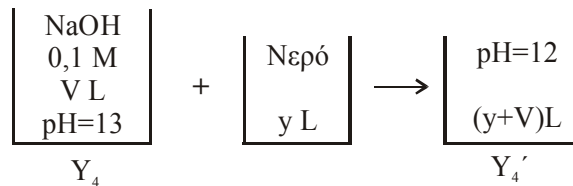
$$K_{\text{bNH}_3} = \frac{K_w}{K_{\text{aNH}_4^+}} \text{ και από } \Delta 3, \text{ δοχείο } 2 \text{ έχουμε: } K_{\text{aNH}_4^+} = 10^{-9},$$

$$\text{άρα } K_{\text{bNH}_3} = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5} \text{ (M)}$$

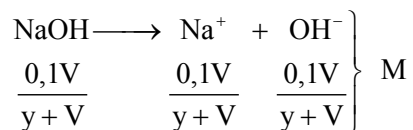


$$\text{pH} = 10 \Rightarrow \text{pOH} = 4 \Rightarrow \mu = 10^{-4} \text{ και}$$

$$K_{\text{bNH}_3} = \frac{\mu^2}{\frac{0,1\text{V}}{x+V}} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2}{\frac{0,1\text{V}}{x+V}} \Rightarrow x = 99 \text{ V}$$



$$\text{Στο } Y_4' \text{ έχουμε: } \text{NaOH} : \frac{0,1\text{Vmol}}{(y+V)\text{L}} = \frac{0,1\text{V}}{y+V} \text{M}$$



$$\text{pH} = 12 \Rightarrow \text{pOH} = 2 \Rightarrow \frac{0,1\text{V}}{y+V} = 10^{-2} \Rightarrow y = 9\text{V}$$

- Το Y_6 είναι ρυθμιστικό διάλυμα που τείνει να «κρατήσει» το pH σταθερό, άρα θα απαιτηθεί πολύ μεγαλύτερη αραιώση για την ίδια μεταβολή pH από το Y_2 .

Άρα έχουμε: $\omega \gg x > y$

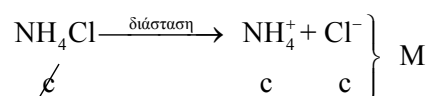
Δ4. Μαθηματική επεξεργασία της αραιώσης του ρυθμιστικού

Στο Y_6 με VL, $pH = 9$, έχουμε:

$$NH_4Cl, NH_3: \frac{1}{30} \text{ mol/L} \cdot VL = \frac{V}{30} \text{ mol (από το Δ3)}$$

Στο αραιωμένο διάλυμα Y'_6 με ωL νερού έχουμε:

$$NH_4Cl, NH_3: \frac{V/30 \text{ mol}}{(\omega + V)L} = \frac{V}{30(\omega + V)} M \text{ και έστω } C = \frac{V}{30(\omega + V)} \quad (i)$$



Πριν το σύστημα καταλήξει σε ισορροπία έχουμε:

$$[NH_3]_{\text{αρχ}} = [NH_4^+]_{\text{αρχ}} = [Cl^-]_{\text{αρχ}} = C \text{ (M)} \quad (ii)$$

Μετά έχουμε:



* Με την αραιώση το διάλυμα τείνει να γίνει ουδέτερο, άρα το $pH = 9$ καταλήγει σε $pH = 8$ και $pOH = 6$.

- αρχή διατήρησης μάζας του N: $\mu + \nu = 2c$ (iii)

- αρχή ηλεκτροουδετερότητας του διαλύματος (θετικά φορτία

$$\text{ίσα με αρνητικά): } \mu + 10^{-8} = c + 10^{-6} \quad (iv)$$

$$\text{δηλαδή: } [NH_4^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

- $K_a = 10^{-9}$ (M) (από το Δ3) και έχουμε:

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \Rightarrow 10^{-9} = \frac{\nu \cdot 10^{-8}}{\mu} \Rightarrow \mu = 10\nu \quad (v)$$

Επεξεργασία συστήματος (iii), (iv) και (v)

$$\left. \begin{array}{l} \mu + v = 2C \\ \mu + 10^{-8} = C + 10^{-6} \\ \mu = 10v \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} 10v + v = 2C \\ 10v + 10^{-8} = C + 10^{-6} \\ \mu = 10v \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} v = \frac{2C}{11} \\ \Rightarrow 10 \frac{2C}{11} + 10^{-8} = C + 10^{-6} \\ \mu = 10v \end{array} \right\} \Rightarrow \left. \begin{array}{l} v = \frac{2C}{11} \\ 20C + 11 \cdot 10^{-8} = 11C + 11 \cdot 10^{-6} \\ \mu = 10v \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$\left. \begin{array}{l} v = \frac{2C}{11} \\ \Rightarrow 9C = 11 \cdot 10^{-6} - 11 \cdot 10^{-8} \\ \mu = 10v \end{array} \right\} \Rightarrow 9C = 11 \cdot 10^{-8} (10^2 - 1) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 9C = 11 \cdot 10^{-8} \cdot 99 \Rightarrow C = 121 \cdot 10^{-8}$$

Έτσι από την (i) έχουμε:

$$121 \cdot 10^{-8} = \frac{V}{30(\omega + V)} \Rightarrow 30 \cdot 121 \cdot 10^{-8} (\omega + V) = V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 363 \cdot 10^{-7} \omega + 363 \cdot 10^{-7} V = V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 363 \cdot 10^{-7} \omega = V - 363 \cdot 10^{-7} V \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 363 \cdot 10^{-7} \omega = V (1 - 363 \cdot 10^{-7}) \Rightarrow 363 \cdot 10^{-7} \omega \approx V$$

αμελητέο

$$\Rightarrow \omega = \frac{V}{363 \cdot 10^{-7}} \approx \frac{10^7 V}{363} \Rightarrow \omega = \frac{10.000.000}{363} V \Rightarrow \omega \approx 27548 V !$$