

ΠΑΝΕΛΛΑΔΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ
Γ' ΤΑΞΗΣ ΗΜΕΡΗΣΙΟΥ ΓΕΝΙΚΟΥ ΛΥΚΕΙΟΥ
ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 6 ΙΟΥΝΙΟΥ 2014
ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ

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

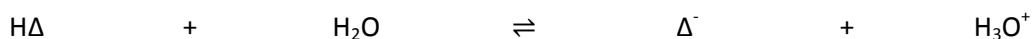
B2.

α.

1. Ο π δεσμός μπορεί να προκύψει με πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών νεφών p τροχιακών, ενώ ο σ (σίγμα) δεσμός προκύπτει με επικαλύψεις s-s, s-p και p-p ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων.
2. Στον π δεσμό ο άξονας, που συνδέει τους δύο πυρήνες των ατόμων, βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να υπάρχει το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια), ενώ στον σ όχι.
3. Ο δεσμός π δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού.
4. Ο σ δεσμός είναι ισχυρότερος του π, καθώς στην πρώτη περίπτωση επιτυγχάνεται μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.

β. Υπολογίζοντας τις διαφορές των διαδοχικών ενεργειών ιοντισμού, προκύπτει ότι η ενεργειακή διαφορά μεταξύ E_{i2} και E_{i3} , είναι πολύ μεγαλύτερη από τις υπόλοιπες. Επομένως, το τρίτο ηλεκτρόνιο απομακρύνθηκε διαταράσσοντας τη δομή ευγενούς αερίου, άρα το στοιχείο διαθέτει δύο ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στοιβάδα, δηλαδή ανήκει στη δεύτερη κύρια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα.

γ.



$$\text{Ισχύει: } \text{pH} = \text{pK}_{\text{H}\Delta} + \log \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow 3 = 5 + \log \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = 10^{-2}$$

Άρα υπερिशύει η όξινη μορφή του δείκτη – κόκκινο χρώμα.

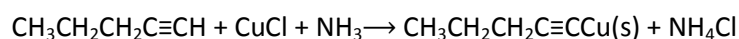
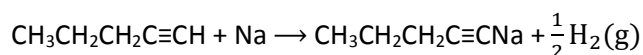
δ.

Το διάλυμα NH_4A έχει $\text{pH}=8$. Περιέχει το οξύ NH_4^+ και τη βάση A^- σε ίσες συγκεντρώσεις. Και τα δύο αυτά ιόντα αντιδρούν με το νερό. Αφού το pH του διαλύματος είναι βασικό, συμπεραίνουμε ότι $K_{a\text{NH}_4^+} < K_{b\text{A}^-} \Rightarrow \frac{K_w}{K_{a\text{NH}_4^+}} > \frac{K_w}{K_{b\text{A}^-}} \Rightarrow K_{b\text{NH}_3} > K_{a\text{HA}} \Rightarrow K_{a\text{HA}} < 10^{-5}$.

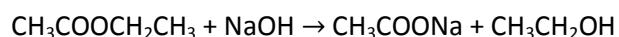
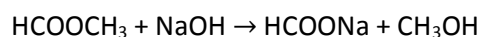
ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

α. Το 1-πεντίνιο διακρίνεται από το 2-πεντίνιο γιατί μπορεί να αντιδράσει, είτε με Na εκλύοντας H_2 , είτε με $\text{CuCl} / \text{NH}_3$ δίνοντας κεραμέρυθρο ίζημα $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCu}$.



β. Και οι δύο ουσίες δίνουν την αντίδραση σαπωνοποίησης, όμως μόνο η αιθυλική αλκοόλη, ως προϊόν σαπωνοποίησης του αιθανικού αιθυλεστέρα δίνει θετική την αλογονοφορμική αντίδραση.



Εναλλακτικά, μόνο τα προϊόντα σαπωνοποίησης του μεθανικού μεθυλεστέρα, με οξείδωση εκλύουν CO_2 . (πχ. με όξινο διάλυμα KMnO_4).

Γ2.

(Α)	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
(Β)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
(Γ)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
(Δ)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{MgCl} \end{array}$
(Ε)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$
(Ζ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC} \\ \\ \text{OMgCl} \end{array}$
(Θ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

Γ3. Έστω 3x τα mol της αλκοόλης C_vH_{2v+1}OH και 3y τα mol της αλκοόλης C_μH_{2μ+1}OH.

1° μέρος

C _v H _{2v+1} OH	+	Na	→	C _v H _{2v+1} ONa	+	$\frac{1}{2}$ H ₂
x				x		$\frac{x}{2}$

C _μ H _{2μ+1} OH	+	Na	→	C _μ H _{2μ+1} ONa	+	$\frac{1}{2}$ H ₂
y				y		$\frac{y}{2}$

$$\frac{x}{2} + \frac{y}{2} = \frac{2,24}{22,4} = 0,1 \text{ mol} \Rightarrow x + y = 0,2 \text{ mol}$$

2° μέρος

C _v H _{2v+1} OH	+	SOCl ₂	→	C _v H _{2v+1} Cl	+	SO ₂	+	HCl
C _μ H _{2μ+1} OH	+	SOCl ₂	→	C _μ H _{2μ+1} Cl	+	SO ₂	+	HCl
C _v H _{2v+1} Cl	+	Mg	$\xrightarrow{\text{αιθέρας}}$	C _v H _{2v+1} MgCl				
C _μ H _{2μ+1} Cl	+	Mg	$\xrightarrow{\text{αιθέρας}}$	C _μ H _{2μ+1} MgCl				
C _v H _{2v+1} MgCl	+	H ₂ O	→	C _v H _{2v+2}	+	Mg(OH)Cl		
C _μ H _{2μ+1} MgCl	+	H ₂ O	→	C _μ H _{2μ+2}	+	Mg(OH)Cl		

Άρα μ=v.

3° μέρος

C _v H _{2v+1} OH	+	4I ₂	+	4NaOH	→	CHI ₃	+	C _{v-2} H _{2(v-2)+1} COONa	+	5NaI	+	5H ₂ O
x						x						

$$x = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{και } 3x + 3y = 0,6 \text{ mol}$$

$$0,6 \text{ mol} = \frac{44,4 \text{ g}}{14v + 2} \Rightarrow v = 4$$

Άρα

A:	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	0,15mol
B:	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0,45mol

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

Δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	5	7	11	13
Διάλυμα	Y3 (HCl)	Y5 (NH ₄ Cl)	Y1 (NaNO ₃)	Y2 (NH ₃)	Y4 (NaOH)

Δ2.

α.

$$n_{\text{NaOH}} = c \cdot V = 0,1\text{M} \cdot 5 \cdot 10^{-3}\text{L} = 5 \cdot 10^{-4}\text{mol}$$

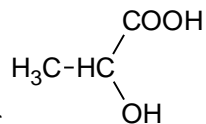
mol	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	+	NaOH	→	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{COONa} \\ \\ \text{HO} \end{array}$	+	H ₂ O
	$x=5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$				

$$\text{Άρα} \left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{HO} \end{array} \right] = 5 \cdot 10^{-2}\text{M}$$

β.

i) Μπορούμε να αναγνωρίσουμε την ύπαρξη της καρβοξυλομάδας ενός οξέος, αν χρησιμοποιήσουμε κάποιο δείκτη. Αν προσθέσουμε, για παράδειγμα, στην ένωση που έχουμε «βάμμα του ηλιοτροπίου», το οποίο είναι κυανό, και παρατηρήσουμε ότι ο δείκτης αλλάζει χρώμα και γίνεται κόκκινος, τότε συμπεράνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Επίσης μπορούμε να προσθέσουμε στην ένωση διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Αν γίνει αντίδραση και παραχθεί CO₂, τότε η «άγνωστη» ένωση είναι οξύ.

ii) Η υδροξυλομάδα του γαλακτικού οξέος αντιστοιχεί σε μια δευτεροταγή αλκοόλη της



μορφής. Άρα θα προκαλεί τον αποχρωματισμό του ρόδινου χρώματος του διαλύματος KMnO_4 ή εναλλακτικά με την επίδραση διαλύματος $\text{I}_2 + \text{NaOH}$ η οποία προκαλεί σχηματισμό κίτρινου ιζήματος (που είναι το ιωδοφόρμιο), καθώς οι αλκοόλες αυτής της μορφής δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση.

Δ3.

Στο διάλυμα Υ5 έχουμε:

M	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
	0,1		0,1		0,1

M	NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
Αρχικά	0,1				-		-
Αντιδρούν/ Παράγονται	-x				+x		+x
Τελικά	0,1-x				x		x

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow 5 = -\log x \Rightarrow x = 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{x^2}{0,1-x} \cong \frac{x^2}{0,1} = \frac{10^{-10}}{0,1} = 10^{-9}$$

$$(K_a/c = 10^{-9}/0,1 = 10^{-8} \leq 10^{-2})$$

$$\text{και } K_b = \frac{K_w}{K_a} = 10^{-5}$$

Έστω V_1 ο όγκος του Υ4 και V_2 ο όγκος του Υ5.

Θα πραγματοποιηθεί η αντίδραση:

mol	NaOH	+	NH_4Cl	→	NaCl	+	NH_3	+	H_2O
	$0,1 \cdot V_1$		$0,1 \cdot V_2$						

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει να περισσεύει NH_4Cl , άρα $V_1 < V_2$

mol	NaOH	+	NH_4Cl	→	NaCl	+	NH_3	+	H_2O
Αρχικά	$0,1 \cdot V_1$		$0,1 \cdot V_2$						
Αντιδρούν/ Παράγονται	$-0,1 \cdot V_1$		$-0,1 \cdot V_1$		$+0,1 \cdot V_1$		$+0,1 \cdot V_1$		
Τελικά	-		$0,1(V_2 - V_1)$		$0,1 \cdot V_1$		$0,1 \cdot V_1$		

Οπότε από τη σχέση Η.Η.:

$$pH = pK_a + \log \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \Rightarrow$$

$$9 = 9 + \log \frac{0,1 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \Rightarrow$$

$$\frac{0,1 \cdot V_1}{0,1 \cdot (V_2 - V_1)} = 1 \Rightarrow$$

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

Δ4. Με την προσθήκη νερού το pH των διαλυμάτων θα μειώνεται, προσεγγίζοντας την τιμή που έχει το καθαρό νερό δηλαδή 7.

i) Άρα για το διάλυμα Y2 θα έχουμε

M	NH ₃	+	H ₂ O	⇌	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
Αρχικά	c				-		-
Αντιδρούν/ Παράγονται	-x				+x		+x
Τελικά	c-x				x		x

Το pH του διαλύματος Y2 από 11 θα πρέπει να μειωθεί και να αποκτήσει τιμή 10. Άρα pOH=4 και [OH⁻]=10⁻⁴=x.

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c-x} \cong \frac{x^2}{c} = \frac{10^{-8}}{c} \Rightarrow c = 10^{-3}M$$

$$0,1V = 10^{-3} \cdot (V + x) \Rightarrow x = 99V$$

ii) Άρα για το διάλυμα Y4 θα έχουμε

M	NaOH	→	Na ⁺	+	OH ⁻
	c		c		c

Το pH του διαλύματος Y4 θα πρέπει να μειωθεί από 13 και να αποκτήσει τιμή 12. Άρα pOH=2 και [OH⁻]=10⁻²M.

$$0,1V = 10^{-2} \cdot (V + y) \Rightarrow y = 9V$$

iii) Το διάλυμα Y6 είναι ρυθμιστικό, άρα η ποσότητα του νερού που θα πρέπει να προστεθεί για να απολέσει τη ρυθμιστική του ικανότητα και να μειώσει την τιμή του pH του κατά μια μονάδα θα πρέπει να είναι πολύ μεγαλύτερη από 99V.

Εναλλακτικά,

Από το ερώτημα Δ3, η συγκέντρωση του NH_4Cl είναι ίση με τη συγκέντρωση της NH_3 και υπολογίζεται σε $c=3,333 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Μετά την αραιώση, οι αρχικές συγκεντρώσεις του NH_4Cl και της NH_3 είναι ίσες.

M	NH_4Cl	\rightarrow	NH_4^+	+	Cl^-
	c		c		c

M	NH_3	+	H_2O	\rightleftharpoons	NH_4^+	+	OH^-
Αρχικά	c				c		-
Αντιδρούν/ Παράγονται	-x				+x		+x
Τελικά	c-x				c+x		x+y

M	H_2O	+	H_2O	\rightleftharpoons	H_3O^+	+	OH^-
Αρχικά					-		-
Αντιδρούν/ Παράγονται					+y		+y
Τελικά					y		x+y

Το pH του διαλύματος Υ6 θα πρέπει να μειωθεί από 9 και να αποκτήσει τιμή 8. Άρα $\text{pOH}=6$, $[\text{H}_3\text{O}^+]=10^{-8}=\gamma$ και $[\text{OH}^-]=10^{-6}=\text{x}+\gamma \Rightarrow \text{x} = 9,9 \cdot 10^{-7}\text{M}$.

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{(c+x)(x+y)}{c-x} = \frac{(c+9,9 \cdot 10^{-7}) \cdot 10^{-6}}{c-9,9 \cdot 10^{-7}} \Rightarrow c = 1,21 \cdot 10^{-6}\text{M}$$

$$3,333 \cdot 10^{-2} \cdot V = 1,21 \cdot 10^{-6} \cdot (V + \omega) \Rightarrow \omega = 27547 \cdot V$$