



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

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

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.

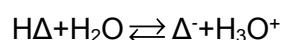
α. Βλέπε σχολικό βιβλίο σελ. 190-191

β. Το στοιχείο ανήκει στην II_A ομάδα του περιοδικού πίνακα (αλκαλική γαία) διότι η E_{i3} είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την E_{i2}. Αυτό συμβαίνει γιατί κατά την απόσπαση του δεύτερου ηλεκτρονίου από το άτομο του στοιχείου δημιουργείται δομή ευγενούς αερίου η οποία είναι ιδιαίτερα σταθερή.

Άρα το στοιχείο έχει δύο ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα.

γ. Εφόσον το pH του διαλύματος είναι 3 συμπεραίνουμε ότι η [H₃O⁺]=10⁻³M

Για το δείκτη ΗΔ έχουμε:



Για την K_a του δείκτη ισχύει: $K_a = \frac{[\Delta^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}\Delta]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Rightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} \Rightarrow$

$$\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = 10^{-2} \quad \text{ή} \quad \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{1}{100}$$

Το διάλυμα θα αποκτήσει **κόκκινο** χρώμα αφού η συγκέντρωση της όξινης μορφής του δείκτη είναι 100 φορές μεγαλύτερη από τη συγκέντρωση της βασικής του μορφής.

δ. Στο διάλυμα έχουμε τις παρακάτω αντιδράσεις:



Εφόσον το διάλυμα έχει pH=8 συμπεραίνουμε ότι το A⁻ θα αντιδρά και αυτό με το νερό διαφορετικά το διάλυμα θα ήταν όξινο λόγω των H₃O⁺ που προκύπτουν από την (2). Έτσι έχουμε:



Από την (1) φαίνεται ότι το NH₄⁺ και το A⁻ έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις και αφού pH=8 έχουμε: [H₃O⁺] < [OH⁻]. Οπότε:

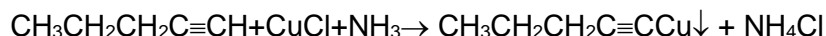
$$K_a(\text{NH}_4^+) < K_b(\text{A}^-) \Rightarrow \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} < \frac{K_w}{K_a(\text{HA})} \Rightarrow K_b(\text{NH}_3) > K_a(\text{HA})$$

Συνεπώς η $K_{\text{aHA}} < 10^{-5}$

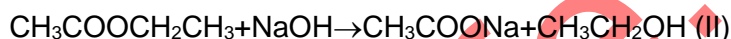
ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

α. Με επίδραση αμμωνιακού διαλύματος χλωριούχου υποχαλκού θα αντιδράσει μόνο το 1-πεντίνιο και θα σχηματιστεί ίζημα.



β. Με επίδραση διαλύματος NaOH θα έχουμε αντίδραση σαπωνοποίησης και από τους δύο εστέρες.



Αν στα προϊόντα της σαπωνοποίησης επιδράσουμε περίσσεια όξινου διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου για την (I) έχουμε:

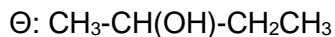
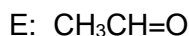
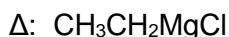
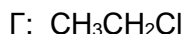
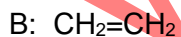
$10\text{HCOONa} + 4\text{KMnO}_4 + 11\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 10\text{CO}_2 + 4\text{MnSO}_4 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 16\text{H}_2\text{O}$. Το παραγόμενο διοξείδιο του άνθρακα θα θολώσει διάλυμα ασβεστόνευρου λόγω σχηματισμού λευκού ιζήματος ανθρακικού ασβεστίου.



Στην (II) η πλήρης οξείδωση των προϊόντων δεν οδηγεί σε σχηματισμό CO_2 .

Γ2.

Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ είναι:



Γ3.

Έστω $C_nH_{2n+1}OH$ (A) η μια αλκοόλη και $C_kH_{2k+1}OH$ (B) η άλλη και έστω ότι στο μίγμα έχουμε α mol A και β mol B.

Από τη μάζα του μίγματος θα έχουμε:

$$m_A + m_B = m_{\text{μίγματος}}$$

ή

$$\alpha M_{rA} + \beta M_{rB} = m_{\text{μίγματος}}$$

ή

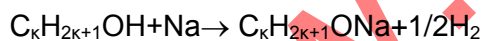
$$\alpha(14n+18) + \beta(14k+18) = 44,4 \quad (1)$$

1ο Μέρος

Με Na αντιδρούν και οι δύο αλκοόλες:



$$\text{mol} \quad \alpha/3 \quad \quad \quad \alpha/6$$



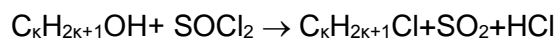
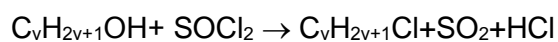
$$\text{mol} \quad \beta/3 \quad \quad \quad \beta/6$$

Για το αέριο υδρογόνο που ελευθερώνεται θα ισχύει:

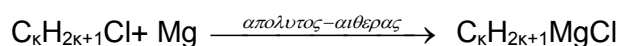
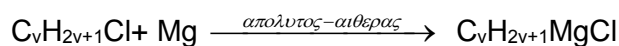
$$\frac{\alpha}{6} + \frac{\beta}{6} = \frac{V}{V_m} \Rightarrow \frac{\alpha + \beta}{6} = \frac{2,24}{22,4} \Rightarrow \frac{\alpha + \beta}{6} = 0,1 \Rightarrow \alpha + \beta = 0,6 \quad (2)$$

2ο Μέρος

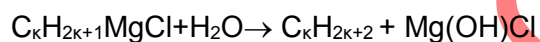
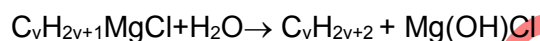
Με το SOCl_2 αντιδρούν και οι δύο αλκοόλες και δίνουν τα αντίστοιχα αλκυλαλογονίδια:



Στη συνέχεια με επίδραση Mg σε απόλυτο αιθέρα θα σχηματιστούν τα αντίστοιχα αντιδραστήρια Grignard:



Τέλος με προσθήκη νερού:



Με δεδομένο ότι προκύπτει ένα μόνο οργανικό προϊόν συμπεραίνουμε ότι $\kappa = \nu$ (3)

Από τις σχέσεις (1), (2) και (3) θα έχουμε:

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

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

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

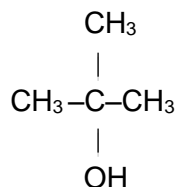
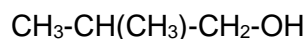
$$14\nu + 18 = \frac{44,4}{0,6}$$

$$14\nu + 18 = 74$$

$$14\nu = 56$$

$$\boxed{\nu = 4}$$

Άρα ο κοινός μοριακός τύπος των δύο αλκοολών είναι C_4H_9OH στον οποίο αντιστοιχούν 4 ισομερή:



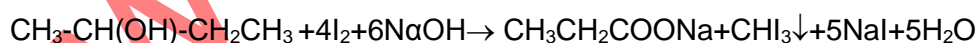
3ο Μέρος

Επειδή με επίδραση $I_2/NaOH$ έχουμε σχηματισμό κίτρινου ιζήματος συμπεραίνουμε ότι η μία από τις αλκοόλες, έστω η (Α), θα είναι η 2-βουτανόλη αφού είναι η μοναδική από τις παραπάνω που δίνει την αλογονοφορμική.

Εφόσον στο 2ο μέρος και οι δύο αλκοόλες μετατρέπονται τελικά στο ίδιο αλκάνιο θα έχουν την ίδια ανθρακική αλυσίδα.

Αφού η 2-βουτανόλη έχει ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα συμπεραίνουμε ότι η αλκοόλη Β θα είναι η 1-βουτανόλη, η οποία είναι η μοναδική από τα υπόλοιπα ισομερή που έχει ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα.

Από την αλογονοφορμική αντίδραση της 2-βουτανόλης θα υπολογίσουμε τα mol της:



$$n \text{ (αρχ)} \quad \alpha/3$$

$$n \text{ (τελ)} \quad \alpha/3$$

Από το ιωδοφόρμιο έχουμε:

$$\frac{\alpha}{3} = 0,05 \Rightarrow \alpha = 0,15 \text{ mol}$$

Από τη σχέση (2) υπολογίζουμε και τα mol του Β:

$$\beta = 0,6 - \alpha \Rightarrow \boxed{\beta = 0,45 \text{ mol}}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

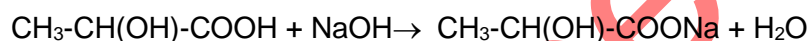
Η σωστή αντιστοίχιση δίνεται από τον παρακάτω πίνακα:

Δοχείο 1	Υ3 (HCl)
Δοχείο 2	Υ5 (NH ₄ Cl)
Δοχείο 3	Υ1 (NaNO ₃)
Δοχείο 4	Υ2 (NH ₃)
Δοχείο 5	Υ4 (NaOH)

Δ2.

α.

Κατά την ογκομέτρηση του γαλακτικού οξέος από το NaOH έχουμε:



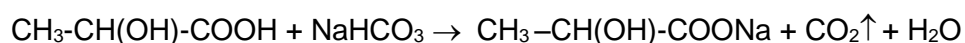
Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε $n_{\alpha\xi} = n_{\beta}$ δηλαδή:

$$C_{\alpha\xi} V_{\alpha\xi} = C_{\beta} V_{\beta} \Rightarrow C_{\alpha\xi} \cdot 10 = 0,15 \Rightarrow C_{\alpha\xi} = 0,05\text{M}$$

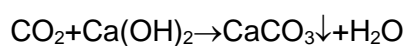
β.

Ενδεικτικά, προτείνονται οι παρακάτω εργαστηριακές δοκιμασίες:

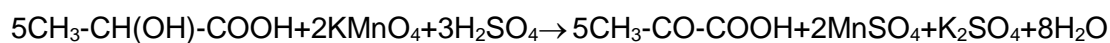
Για την ανίχνευση της καρβοξυλομάδας θα χρησιμοποιήσουμε NaHCO₃:



Κατόπιν διαβιβάζοντας το CO₂ σε διάλυμα ασβεστόνευρου θα έχουμε καταβύθιση λευκού ιζήματος CaCO₃:



Για την ανίχνευση της υδροξυλομάδας θα χρησιμοποιήσουμε μικρή ποσότητα όξινου (με H₂SO₄) διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου:



Θα παρατηρήσουμε αποχρωματισμό του ερυθροιώδους διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου.

Δ3

Έστω V₁L διαλύματος NaOH (Y4) και V₂ L διαλύματος NH₄Cl (Y5).

Οι δύο ουσίες θα αντιδράσουν. Για τα mol τους έχουμε:

$$\text{NaOH: } n_1 = C_1 V_1 = 0,1 V_1 \text{ mol} \quad \text{NH}_4\text{Cl: } n_2 = C_2 V_2 = 0,1 V_2 \text{ mol}$$

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να περισσέψει NH₄Cl.

	NaOH	+	NH ₄ Cl	→	NH ₃	+	NaCl	+	H ₂ O
mol (αρχ)	0,1V ₁		0,1V ₂						
mol (αντ)	0,1V ₁		0,1V ₁						
mol (παρ)	-		-		0,1V ₁		0,1V ₁		
mol (τελ)	-		0,1V ₂ -0,1V ₁		0,1V ₁		0,1V ₁		

Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό NH₃/NH₄⁺ με

$$C_{\alpha\xi} = \frac{0,1V_2 - 0,1V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{και} \quad C_{\beta} = \frac{0,1V_1}{V_1 + V_2}$$

Υπολογίζουμε την K_a του NH₄⁺ από το διάλυμα Y2:

	NH ₃	+	H ₂ O	⇌	NH ₄ ⁺	+	OH ⁻
C (αρχ)	0,1		-		-		-
C (ιον)	x		-		-		-
C (παρ)	-		-		x		x
C (ΙΣ)	0,1-x		-		x		x

$$pH = 11 \Rightarrow pOH = 14 - 11 = 3 \Rightarrow x = 10^{-3} M$$

$$\text{Έχουμε: } K_b = \frac{x^2}{C-x} \approx \frac{x^2}{C} = \frac{(10^{-3})^2}{0,1} = \frac{10^{-6}}{10^{-1}} = 10^{-5}$$

Για το NH_4^+ που είναι το συζυγές οξύ της NH_3 έχουμε:

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

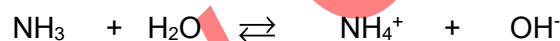
Εφόσον ισχύουν οι προσεγγίσεις θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Henderson-Hasselbach:

$$pH = pK_a + \log \frac{C_\beta}{C_{\alpha\xi}} \Rightarrow 9 = 9 + \log \frac{C_\beta}{C_{\alpha\xi}} \Rightarrow C_{\alpha\xi} = C_\beta$$

$$\text{Οπότε: } \frac{0,1V_2 - 0,1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1V_1}{V_1 + V_2} \Rightarrow 0,1V_2 - 0,1V_1 = 0,1V_1 \Rightarrow 0,2V_1 = 0,1V_2 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2}$$

Δ4

Διάλυμα Υ2:



Κατά την αραιώση του διαλύματος NH_3 ελαττώνεται η συγκέντρωση.

Έχουμε: $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C}$ οπότε η $[OH^-]$ μειώνεται και το pH ελαττώνεται.

Άρα $pH_2 = 11 - 1 = 10$.

Από την αραιώση έχουμε:

$$C_{\alphaρχ} V = C_2 (V + x) \quad (1)$$

Στο αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

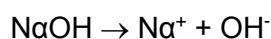
	NH_3	$+ H_2O$	\rightleftharpoons	NH_4^+	$+ OH^-$
C (αρχ)	C_2	-		-	-
C (ιον)	λ_1	-		-	-
C (παρ)	-	-		λ_1	λ_1
C (ΙΣ)	$C_2 - \lambda_1$	-		λ_1	λ_1

$$pH_2 = 10 \Rightarrow pOH_2 = 14 - 10 = 4 \Rightarrow \lambda_1 = 10^{-4} M$$

$$K_b = \frac{\lambda_1^2}{C_2 - \lambda_1} \approx \frac{\lambda_1^2}{C_2} = \frac{(10^{-4})^2}{C_2} = \frac{10^{-8}}{C_2} \Rightarrow C_2 = \frac{10^{-8}}{10^{-5}} = 10^{-3} M$$

$$\text{Από την (1) έχουμε: } 0,1V = 10^{-3}(V+x) \Rightarrow 100V = V+x \Rightarrow x = 99V \text{ L H}_2\text{O}$$

Διάλυμα Υ4:



Κατά την αραιώση του διαλύματος NaOH ελαττώνεται η συγκέντρωση, άρα και η $[OH^-]$ οπότε το pH μειώνεται.

$$\text{Άρα } pH_4 = 13 - 1 = 12.$$

	NaOH	\rightarrow	Na ⁺	+	OH ⁻
C (αρχ)	C ₄		-		-
C (τελ)	-		C ₄		C ₄

$$pH = 12 \Rightarrow pOH = 14 - 12 = 2 \Rightarrow [OH^-] = C_4 = 10^{-2} M$$

$$\text{Από την αραιώση έχουμε: } C_{αρχ} V = C_4 (V + y)$$

$$\text{Έχουμε: } 0,1V = 10^{-2}(V + y) \Rightarrow 10V = V + y \Rightarrow y = 9V \text{ L H}_2\text{O}$$

Διάλυμα Υ6:

Το διάλυμα Υ6 είναι ρυθμιστικό και για αραιώσεις σε κάποια όρια το pH του διατηρείται πρακτικά σταθερό.

Για να μεταβληθεί το pH κατά μια μονάδα πρέπει να ξεπεραστούν τα παραπάνω όρια δηλαδή να προστεθεί πολύ μεγάλος όγκος νερού.

$$\text{Συμπερασματικά έχουμε: } y < x < \omega$$

Παρατήρηση

Για τον ακριβή υπολογισμό του όγκου του νερού μπορούμε να ακολουθήσουμε και την παρακάτω διαδικασία:

Στο ρυθμιστικό Υ6 τα συστατικά του έχουν τις εξής συγκεντρώσεις:

$$NH_4Cl : C_{o\xi} = \frac{0,1V_2 - 0,1V_1}{V_1 + V_2} \text{ και αφού } \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{2} \text{ τελικά } C_{o\xi} = \frac{0,2V_1 - 0,1V_1}{3V_1} \Rightarrow$$

$$C_{o\xi} = \frac{1}{30} M$$

$$NH_3 : C_{\beta} = \frac{0,1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1V_1}{3V_1} \Rightarrow C_{\beta} = \frac{1}{30} M$$

Με την αραιώση του ρυθμιστικού το pH ελαττώνεται κατά μία μονάδα.

$$\text{Οπότε } pH_6 = 9 - 1 = 8$$

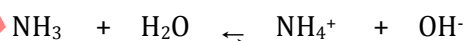
Στο αραιωμένο διάλυμα οι νέες συγκεντρώσεις είναι:

$$NH_4Cl : C_{o\xi} V = C'_{o\xi} V' \text{ όπου } V' = V + \omega$$

$$C'_{o\xi} = \frac{C_{o\xi} V}{V'} = \frac{\frac{1}{30} V}{V'} \Rightarrow C'_{o\xi} = \frac{V}{30V'} M$$

$$NH_3 : C_{\beta} V = C'_{\beta} V'$$

$$C'_{\beta} = \frac{C_{\beta} V}{V'} = \frac{\frac{1}{30} V}{V'} \Rightarrow C'_{\beta} = \frac{V}{30V'} M$$



$$pH_6 = 8. \text{ Άρα } pOH_6 = 6. \text{ Συνεπώς } \lambda = 10^{-6} M$$

Λόγω μεγάλης αραιώσης δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις

$$kb = \frac{(C'_{o\xi} + \lambda)\lambda}{C'_{\beta} - \lambda} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{(C'_{o\xi} + 10^{-6})10^{-6}}{C'_{\beta} - 10^{-6}} \Rightarrow 10 = \frac{C'_{o\xi} + 10^{-6}}{C'_{\beta} - 10^{-6}} \Rightarrow C'_{o\xi} + 10^{-6} = 10C'_{\beta} - 10 \cdot 10^{-6} \Rightarrow$$

$$10^{-6} + 10 \cdot 10^{-6} = 10C'_{\beta} - C'_{o\xi} \Rightarrow 11 \cdot 10^{-6} = 10 \frac{V}{30V'} - \frac{V}{30V'} \Rightarrow 11 \cdot 10^{-6} = \frac{9V}{30V'} \Rightarrow V' = \frac{3}{11} 10^5 V \Rightarrow$$

$$V + \omega = \frac{3}{11} 10^5 V \Rightarrow \omega = \frac{3}{11} 10^5 V - V \Rightarrow \omega = \left(\frac{3}{11} 10^5 - 1\right) V \Rightarrow \omega \approx \frac{3}{11} 10^5 V \text{ L } H_2O$$