

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

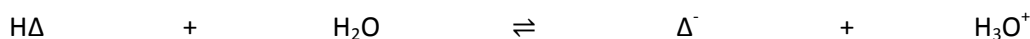
**B2.**

**α.**

1. Ο  $\pi$  δεσμός μπορεί να προκύψει με πλευρική επικάλυψη των αντίστοιχων ηλεκτρονιακών νεφών  $p$  τροχιακών, ενώ ο  $\sigma$  (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  $\pi$  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  $\sigma$  όχι.
3. Ο δεσμός  $\pi$  δημιουργείται μόνο εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός  $\sigma$  δεσμού.
4. Ο  $\sigma$  δεσμός είναι ισχυρότερος του  $\pi$ , 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 υπερσχύει η όξινη μορφή του δείκτη – κόκκινο χρώμα.

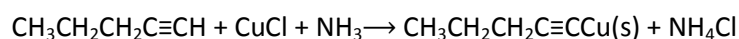
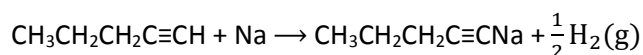
δ.

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

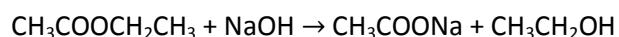
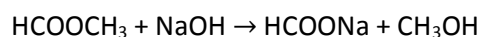
### ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

α. Το 1-πεντίνιο διακρίνεται από το 2-πεντίνιο γιατί μπορεί να αντιδράσει, είτε με  $\text{Na}$  εκλύοντας  $\text{H}_2$ , 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  $\text{CO}_2$ . (πχ. με όξινο διάλυμα  $\text{KMnO}_4$ ).

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  $C_\mu H_{2\mu+1}OH$ .

1° μέρος

$C_vH_{2v+1}OH$	+	Na	→	$C_vH_{2v+1}ONa$	+	$\frac{1}{2}H_2$
x				x		$\frac{x}{2}$

$C_\mu H_{2\mu+1}OH$	+	Na	→	$C_\mu H_{2\mu+1}ONa$	+	$\frac{1}{2}H_2$
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

$C_vH_{2v+1}OH$	+	$SOCl_2$	→	$C_vH_{2v+1}Cl$	+	$SO_2$	+	HCl
$C_\mu H_{2\mu+1}OH$	+	$SOCl_2$	→	$C_\mu H_{2\mu+1}Cl$	+	$SO_2$	+	HCl
$C_vH_{2v+1}Cl$	+	Mg	$\xrightarrow{\text{αιθέρας}}$	$C_vH_{2v+1}MgCl$				
$C_\mu H_{2\mu+1}Cl$	+	Mg	$\xrightarrow{\text{αιθέρας}}$	$C_\mu H_{2\mu+1}MgCl$				
$C_vH_{2v+1}MgCl$	+	$H_2O$	→	$C_vH_{2v+2}$	+	$Mg(OH)Cl$		
$C_\mu H_{2\mu+1}MgCl$	+	$H_2O$	→	$C_\mu H_{2\mu+2}$	+	$Mg(OH)Cl$		

Άρα  $\mu=v$ .

3° μέρος

$C_vH_{2v+1}OH$	+	$4I_2$	+	$4NaOH$	→	$CHI_3$	+	$C_{v-2}H_{2(v-2)+1}COONa$	+	$5NaI$	+	$5H_2O$
x						x						

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

$$\text{και } 3x+3y=0,6 \text{ mol}$$

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

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 <sub>4</sub> Cl)	Y1 (NaNO <sub>3</sub> )	Y2 (NH <sub>3</sub> )	Y4 (NaOH)

Δ2.

α.

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

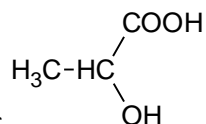
mol	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{HO} \end{array}$	+	NaOH	→	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\   \\ \text{CH}-\text{COONa} \\   \\ \text{HO} \end{array}$	+	H <sub>2</sub> O
	$x=5 \cdot 10^{-4}$		$5 \cdot 10^{-4}$				

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

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 CO<sub>2</sub>, 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  $\text{KMnO}_4$  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	$\text{NH}_4\text{Cl}$	→	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{Cl}^-$
	0,1		0,1		0,1

M	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{H}_2\text{O}$	⇌	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
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	$\text{NaOH}$	+	$\text{NH}_4\text{Cl}$	→	$\text{NaCl}$	+	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$
	$0,1 \cdot V_1$		$0,1 \cdot V_2$						

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει να περισσεύει  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , άρα  $V_1 < V_2$

mol	$\text{NaOH}$	+	$\text{NH}_4\text{Cl}$	→	$\text{NaCl}$	+	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$
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 <sub>3</sub>	+	H <sub>2</sub> O	⇌	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
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<sup>-</sup>]=10<sup>-4</sup>=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 <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
	c		c		c

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

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

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  $\text{NH}_4\text{Cl}$  είναι ίση με τη συγκέντρωση της  $\text{NH}_3$  και υπολογίζεται σε  $c=3,333 \cdot 10^{-2}\text{M}$ .

Μετά την αραιώση, οι αρχικές συγκεντρώσεις του  $\text{NH}_4\text{Cl}$  και της  $\text{NH}_3$  είναι ίσες.

M	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\rightarrow$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{Cl}^-$
	c		c		c

M	$\text{NH}_3$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{NH}_4^+$	+	$\text{OH}^-$
Αρχικά	c				c		-
Αντιδρούν/ Παράγονται	-x				+x		+x
Τελικά	c-x				c+x		x+y

M	$\text{H}_2\text{O}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_3\text{O}^+$	+	$\text{OH}^-$
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  $[\text{OH}^-]=10^{-6}=x+y \Rightarrow x = 9,9 \cdot 10^{-7}\text{M}$ .

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

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

Οι απαντήσεις των θεμάτων είναι της Ένωσης Ελλήνων Χημικών

Η αριθμητική λύση του Δ4 δείχνει πως οι προσεγγίσεις δεν ισχύουν για το ρυθμιστικό διάλυμα αν και στο τέλος των εκφωνήσεων αναφέρεται σαφώς πως ισχύουν.

Συνεπώς μόνο η λεκτική απάντηση δεν έρχεται σε αντίφαση με τα δεδομένα.