

ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΠΟΛΙΤΙΣΜΟΥ
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΑΝΩΤΕΡΗΣ ΚΑΙ ΑΝΩΤΑΤΗΣ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗΣ
ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΑ ΑΝΩΤΕΡΑ ΚΑΙ ΑΝΩΤΑΤΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΑ ΙΔΡΥΜΑΤΑ

Μάθημα: ΧΗΜΕΙΑ

Ημερομηνία: Σάββατο, 22 Ιουνίου 2002

7.30 π.μ. - 10.30 π.μ.

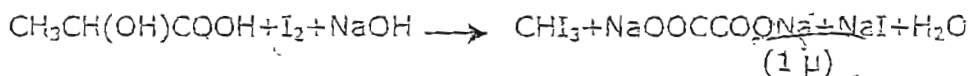
ΛΥΣΕΙΣ

Ερώτηση 1

1.(α) Σε δείγματα των δύο οξέων, προσθέτουμε $I_2/NaOH$.

Μόνο στο γαλακτικό οξύ θα παρατηρηθεί κίτρινο ίζημα.

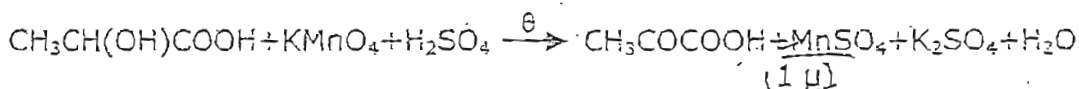
(0,5 μ)



(1 μ)

(β) Σε δείγματα των δύο οξέων, προσθέτουμε $KMnO_4/H^+$ και θερμαίνουμε. Μόνο στο γαλακτικό οξύ θα παρατηρηθεί αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος.

(0,5 μ)

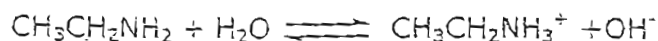


(1 μ)

Ερώτηση 2

Η αιθυλαμίνη, λόγω του αδέσμευτου ζεύγους ηλεκτρονίων στο άτομο του αζώτου, μπορεί να προσλάβει ένα κατιόν υδρογόνου από ένα μόριο νερού και να ελευθερώσει ένα ανιόν υδροξυλίου. Έτσι το pH του υδατικού διαλύματος είναι μεγαλύτερο του 7.

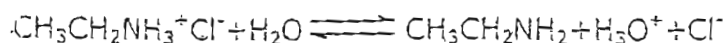
(0,5 μ)



(1 μ)

Αντίθετα, το χλωριούχο αιθυλαμμώνιο, ως άλας ασθενούς βάσης και ισχυρού οξέος, υδρολύεται και ελευθερώνει κατιόντα υδρογόνου. Έτσι το υδατικό του διάλυμα έχει pH μικρότερο του 7.

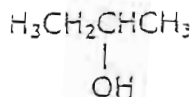
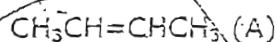
(0,5 μ)



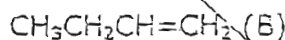
(1 μ)

Ερώτηση 3

οξή (0,5 μ)

 $\text{H}_2\text{SO}_4/\epsilon$ 

(1 μ)



(1 μ)

Η ένωση A έχει δύο ισομερή, cis και trans, έτσι συνολικά παράγονται τρεις ενώσεις, οι οποίες έχουν όλες τον ίδιο μοριακό τύπο.

(0,5 μ)

Ερώτηση 4

Σε στερεό ανθρακικό ασβέστιο προσθέτουμε υδατικό διάλυμα φαινόλης. Δεν παρατηρούμε καμιά μεταβολή.

(1 μ)

Σε άλλο δείγμα στερεού ανθρακικού ασβεστίου, προσθέτουμε υδατικό διάλυμα αιθανικού οξέος. Παρατηρούμε αφρισμό.

(1 μ)

Εφόσον η φαινόλη δεν εκτοπίζει διοξείδιο του άνθρακα από τα ανθρακικά άλατα, ενώ το αιθανικό οξύ το εκτοπίζει, συνάγεται ότι η φαινόλη είναι ασθενέστερο οξύ από το αιθανικό οξύ.

(1 μ)

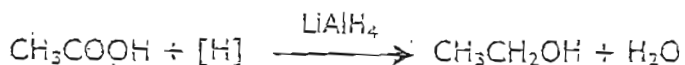
Ερώτηση 5

Θα θερμάνει το δείγμα με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (0,5 μ). Στη συνέχεια, θα πραγματοποιήσει απόσταξη και θα συλλέξει το απόσταγμα, το οποίο θα είναι η αιθανόλη. (0,5 μ)

Σε δείγμα του αποστάγματος, θα προσθέσει αντιδραστήριο Lucas (0,5 μ) και σε άλλο δείγμα I_2/NaOH (0,5 μ)

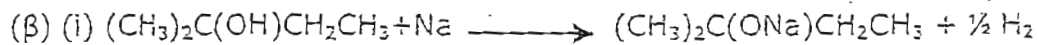
Αν με το αντιδραστήριο Lucas δεν παρατηρηθεί αλλαγή (0,5 μ), ενώ με το I_2/NaOH σχηματιστεί κίτρινο ίζημα, (0,5 μ) το απόσταγμα είναι η αιθανόλη.

Ερώτηση 6



(3x1 μ)

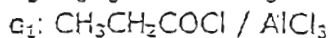
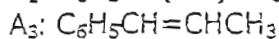
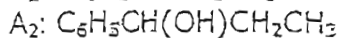
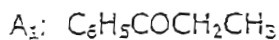
Ερώτηση 7



(1 μ)

(ii) Το χρώμα της φαινολοφθαλείνης θα γίνει κόκκινο. (0,5 μ) Το άλας της αλκοόλης, που είναι το οργανικό προϊόν της αντίδρασης, είναι υδρολυτικώς βασικό, αφού προέρχεται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση, έτσι σε υδατικό διάλυμα ελευθερώνει ανιόντα υδροξυλίου. (0,5 μ)

Ερώτηση 8



(4x0,75 μ)

Ερώτηση 9

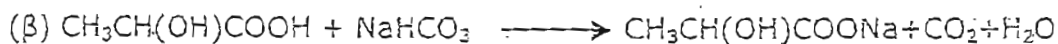
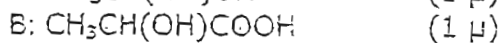
Το σημείο ζέσεως της προπανάλης είναι χαμηλότερο από αυτό της προπανόλης -1 (1 μ). Μεταξύ των μορίων της προπανόλης -1 αναπτύσσονται δεσμοί υδρογόνου, ενώ μεταξύ των μορίων της προπανάλης, ασκούνται μόνο δυνάμεις Van der Waals.

(1 μ)

Επομένως, οι διαμοριακές δυνάμεις είναι ισχυρότερες στην περίπτωση της προπανόλης -1, με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη ενέργεια για να υπερνικηθούν.

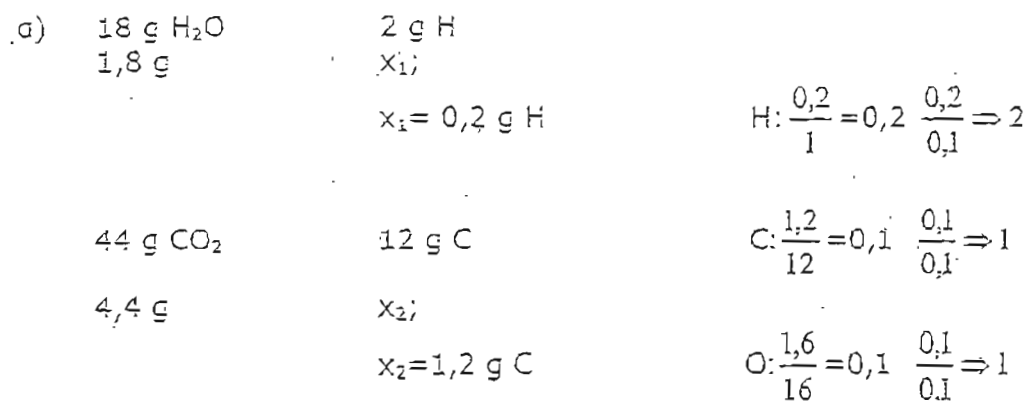
(1 μ)

Ερώτηση 10



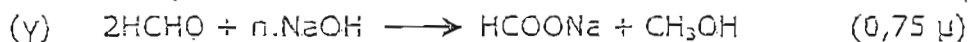
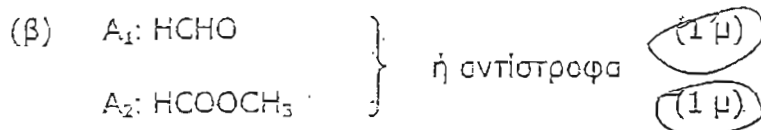
(1 μ)

Ερώτηση 11

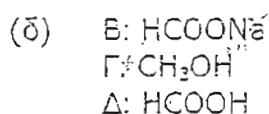
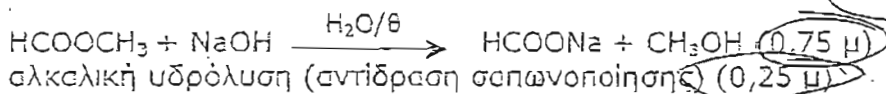


$$[3 - (0,2 + 1,2)] \text{ g} = 1,6 \text{ g O}$$

Ωστε:



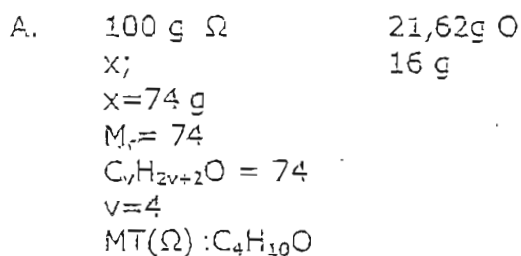
αντίδραση αυτοοξειδοαναγωγής (αντίδραση Cannizzaro) (0,25 μ)



(3x0,5 μ)

(ε) Προσθήκη 2,4 - δινιτροφαινυλδραζίνης θα δώσει πορτοκαλοκίτρινο ίζημα μόνο με την A_1 . (0,5 μ)

Ερώτηση 12



(1 μ)

(β) ΣΤ(Ω) : $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ (1 μ)

(γ) Χ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Ψ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

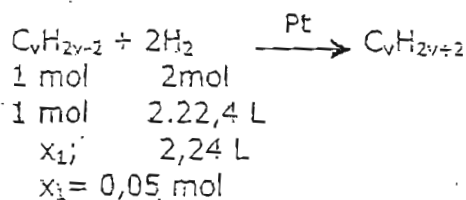
Ζ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

x_1 : $\text{n.H}_2\text{SO}_4 / \theta$

x_2 : $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+/\theta$

(5x0,5 μ)

8. Ο υδρογονάνθρακας Χ, αφού αντιδρά με Br_2/CCl_4 σε αναλογία mole 1:2, έχει 2π-δεσμούς. Αφού δίνει εμφανές αποτέλεσμα με αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού (I), είναι αλκίνιο -1. (0,5 μ)



(0,5 μ)

0,05 mol 3,4 g Χ
1 mol x_2 ;
 $x_2 = 68 \text{ g}$

$M_r = 68$

$\text{C}_v\text{H}_{2v-2} = 68$

$14v = 70$

$v = 5$

(1 μ)

Η Χ έχει το χαμηλότερο σ.ζ. από τα ισομερή της ίδιας ομόλογης σειράς, άρα έχει διακλάδωση. (0,5 μ)

ΣΤ(Χ) : $\text{CH}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ (1 μ)

Ερώτηση 13

(α) 2,4 - δινιτροφαινυλϋδραζίνη

Η ένωση Α είναι καρβονυλική/
πορτοκαλοκίτρινο ίζημα (1 μ)

αντιδραστήριο Tollens

Η ένωση Α έχει ισχυρώς αναγωγικές
ιδιότητες/

κάτοπτρο αργύρου

ή Η ένωση Α έχει σκετυλενικό
υδρογόνο/

λευκοκίτρινο ίζημα (1 μ)

I_2/NaOH

Η ένωση Α περιέχει την ομάδα $\text{CH}_3\text{CO}-$
ή την ομάδα $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ /
κίτρινο ίζημα (1 μ)

$\text{KMnO}_4/\text{H}^+/\text{e}$

- Η ένωση Γ έχει αναγωγικές ιδιότητες/ αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος (1 μ)

π. HCl/ZnCl_2

- Αν η ένωση Γ είναι αλκοόλη, είναι 1° αλκοόλη (0,5 μ)

(β) Η Α είναι καρβονυλική ένωση με αναγωγικές ιδιότητες και περιέχει την ομάδα $\text{CH}_3\text{CO}-$. Επομένως: ΣΤ(Α): CH_3CHO (0,5 μ)

Η Δ είναι άκυκλη κορεσμένη 1° αμίνη, διότι με την επίδραση του νιτρώδους οξέος ελευθερώνει άζωτο και σχηματίζει τη Γ που είναι αλκοόλη. Επίσης έχει μόνο μια χαρακτηριστική ομάδα στο μόριό της.

(0,25 μ)

$\text{C}_v\text{H}_{2v+3}\text{N}$

$(14v+17) \text{ g}$

$12v \text{ g C}$

100 g

$61,02 \text{ g}$

$v=3$

ΜΤ (Δ) : $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

(0,25 μ)

Αφού η Δ δίνει 1° αλκοόλη, έχει την αμινομάδα στο πρώτο άτομο άνθρακα.

(0,25 μ)

ΣΤ(Δ) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

(0,5 μ)

ΣΤ(Γ) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(0,5 μ)

Επομένως η Β είναι αλδεΐδη με 3 άτομα άνθρακα.

(0,25 μ)

ΣΤ (Β) : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

(0,5 μ)

Άρα η Χ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$

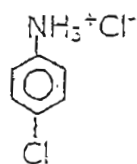
(0,5 μ)

Ερώτηση 14

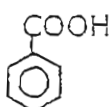
Α.

α) Στάδιο 2 :

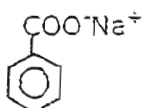
υδατική στιβάδα



οργανική στιβάδα

Στάδιο 4 :

υδατική στιβάδα



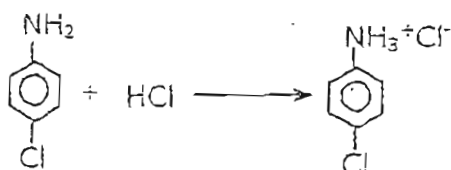
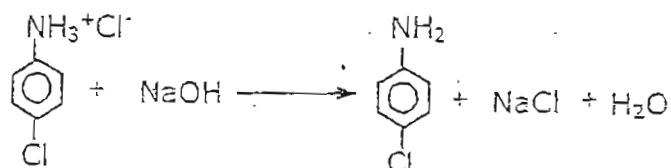
οργανική στιβάδα

ο οργανικός διαλύτης

(4x0,5 μ)

- β) βενζοϊκό οξύ - στάδιο 5
4- χλωροανιλίνη - στάδιο 3

(2x0,5 μ)

γ) Στάδιο 2Στάδιο 3Στάδιο 4Στάδιο 5

(4x0,5 μ)

Με το γενικό δείκτη, κόκκινο χρώμα.

Με το διάλυμα ανθρακικού νατρίου, έντονο αφρισμό.

(2x0,5 μ)

) Να τοποθετήσει τον ψυκτήρα σε κατακόρυφη θέση.

(1 μ)

) Στη συσκευή που χρησιμοποίησε ο μαθητής, το προϊόν του πρώτου σταδίου της οξειδωσης αποστάζει, αφού έχει χαμηλότερο σ.ζ. από τα υπόλοιπα συστατικά του μείγματος, και δεν παραμένει σε επαφή με το οξειδωτικό μείγμα.

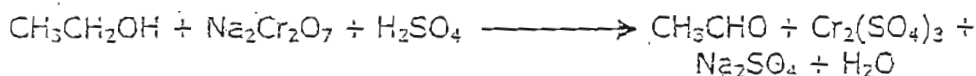
(1 μ)

Στην προτεινόμενη συσκευή, το προϊόν παραμένει σε επαφή με το οξειδωτικό μείγμα, αφού δεν μπορεί να διαφύγει και οξειδώνεται περαιτέρω προς οξικό οξύ.

(0,5 μ)

Από πορτοκαλόχρωμο διάλυμα σε πράσινο διάλυμα.

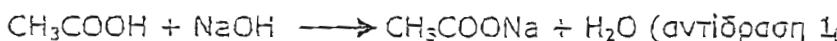
(0,5 μ)



(1 μ)

ώτηση 15

Ογκομέτρηση με NaOH

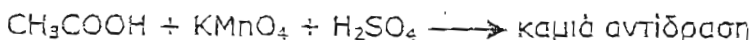


(0,5 μ)

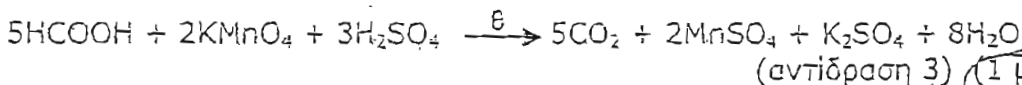


(0,5 μ)

Ογκομέτρηση με KMnO₄



(0,25 μ)



(αντίδραση 3) (1 μ)

1000 mL

0,02 mol KMnO₄

15 mL

x;

x = 3 · 10⁻⁴ mol KMnO₄ απαιτούνται για πλήρη αντίδραση με το HCOOH

(0,25 μ)

5 mol HCOOH : 2 mol KMnO₄ (αντίδραση 3)

x; 3 · 10⁻⁴ mol

x = 7,5 · 10⁻⁴ mol HCOOH περιέχονται σε 25 mL του διαλύματος Α.

(0,5 μ)

1000 mL

0,2 mol NaOH

50 mL

x;

x = 0,01 mol NaOH απαιτούνται για πλήρη αντίδραση με 25 mL του διαλύματος Α.

(0,5 μ)

1 mol HCOOH : 1 mol NaOH (αντίδραση 2)

(0,25 μ)

Επομένως, για την αντίδραση με το HCOOH απαιτούνται 7,5 · 10⁻⁴ mol NaOH

(0,25 μ)

Άρα, $(0,01 - 7,5 \cdot 10^{-4}) \text{ mol} = 9,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol NaOH}$ απαιτήθηκαν για την αντίδραση με το CH_3COOH . (0,25 μ)

1 mol CH_3COOH : 1 mol NaOH (αντίδραση 1) (0,25 μ)

Επομένως:

Σε 25 mL διαλύματος A $9,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol CH}_3\text{COOH}$

1000 mL x;

$x = 0,37 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$

(0,5 μ)

(β) Κατά την ογκομέτρηση με το KMnO_4 προστέθηκε στην κωνική φιάλη περίσσεια διαλύματος θειικού οξέος, διότι το KMnO_4 ανάγεται πλήρως σε MnSO_4 μόνο σε ισχυρώς όξινο περιβάλλον, (0,5 μ) επομένως η περίσσεια του θειικού οξέος είναι απαραίτητη για τον ποσοτικό προσδιορισμό κατά την ογκομέτρηση με το KMnO_4 .

(0,5 μ)

(γ) (i) Θα είχε ως αποτέλεσμα θετικό σφάλμα (1 μ). Επειδή στην κωνική φιάλη θα υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα του διαλύματος A, (0,25 μ) θα χρειαστεί μεγαλύτερη ποσότητα NaOH από την πραγματική για πλήρη εξουδετέρωση. (0,25 μ) Επομένως, αφού αφαιρεθεί η ποσότητα που απαιτείται για την αντίδραση με το HCOOH , (0,5 μ) θα βρεθεί μεγαλύτερη ποσότητα CH_3COOH από την πραγματική.

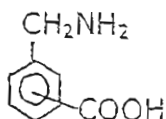
(ii) Θα είχε ως αποτέλεσμα αρνητικό σφάλμα (1 μ). Επειδή η προχοϊδα δεν ξεπλύθηκε με το διάλυμα KMnO_4 , το διάλυμα αραιώθηκε (0,25 μ) άρα καταναλώθηκε μεγαλύτερος όγκος από τον πραγματικό για την αντίδραση με το HCOOH (0,25 μ). Επομένως, κατά τον υπολογισμό, η ποσότητα του HCOOH βρέθηκε μεγαλύτερη (0,25 μ) άρα η ποσότητα του CH_3COOH μικρότερη από την πραγματική (0,25 μ).

Ερώτηση 16

Η ένωση X:

Περιέχει - COOH , αφού δίνει αφρισμό με το Na_2CO_3 . (0,25 μ)

Έχει - NH_2 σε πλευρική αλυσίδα, αφού με νιτρώδες οξύ στους 0°C δίνει αέριο άζωτο. (0,5 μ)



Για την Ψ:

100 g 22,951 g N

122 g x;

$x = 28 \text{ g}$

(0,25 μ)

Επομένως υπάρχουν 2 άτομα αζώτου στο μόριο της Ψ.

(0,75 μ)

Η Ψ δεν περιέχει οξυγόνο. Άρα δεν έχει την ομάδα $-\text{CONH}_2$.

(0,5 μ)

Δίνει αέριο άζωτο με νιτρώδες οξύ στους 0°C και επίσης σχηματίζει αζώχρωμα με $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^-$, άρα έχει μια αμινομάδα σε πλευρική αλυσίδα και μια στον πυρήνα.

(0,75 μ)

Αφού έχει μόνο δύο μονοχλωροπαράγωγα του πυρήνα, οι δύο υποκαταστάτες είναι σε θέση πάρα-.

(0,25 μ)

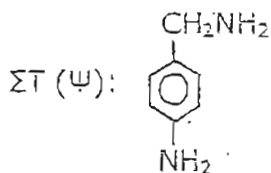
Ο ΓΜΤ της Ψ είναι $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_x(\text{NH}_2)_2$

(1 μ)

Επιπλέον είναι γνωστό ότι η Ψ έχει μοριακή μάζα ίση με 122.

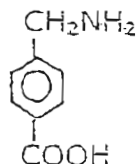
$$\begin{aligned} \text{Ώστε } 76 + 14x + 32 &= 122 \\ \text{και } x &= 1 \end{aligned}$$

(0,75 μ)



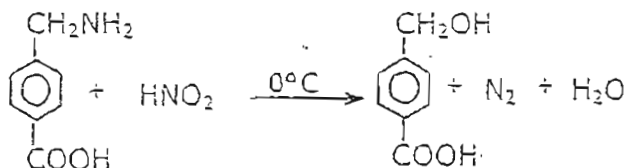
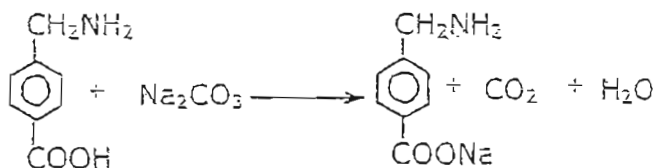
(1 μ)

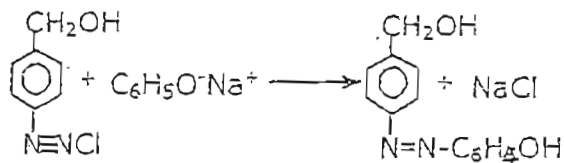
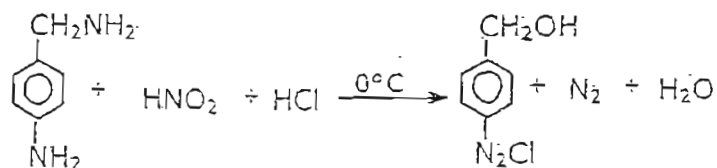
Επομένως ΣΤ (X):



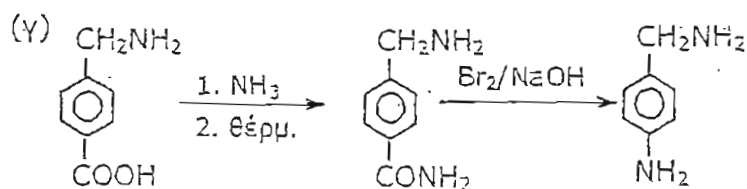
(1 μ)

(β)





(4x1 μ)



(2 μ)

ΕΡΩΤΗΣΗ 17

(α)

1000 mL 2 mol NaOH
12,5 mL x_1 ;

$x_1 = 0,025 \text{ mol NaOH}$ απαιτήθηκαν για πλήρη αντίδραση με το X.

(0,25 μ)

Αφού το X είναι μονοκαρβοξυλικό οξύ, στο δείγμα υπήρχαν 0,025 mol του X.

0,025 mol X 2,5 g
1 mol x_2 ;
 $x_2 = 100 \text{ g}$

$M_r(X) = 100$

(1 μ)

Το X αντιδρά με βρώμιο σε αναλογία moles 1:1, επομένως έχει ένα διπλό δεσμό.

ΓΜΤ: $\text{C}_v\text{H}_{2v-1}\text{COOH}$

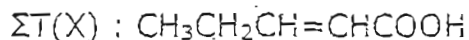
$\text{C}_v\text{H}_{2v-1}\text{COOH} = 100$

$v = 4$

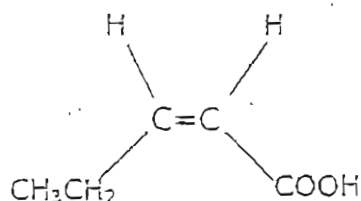
ΜΤ(X) : $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$

(1 μ)

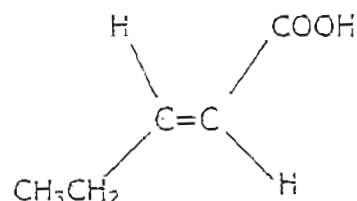
Η ένωση X, με θέρμανση με KMnO_3/H^+ υφίσταται οξειδωτική διάσπαση και δίνει προπανικό οξύ και οξαλικό οξύ αρχικά (0,5 μ) το οποίο στη συνέχεια οξειδώνεται προς διοξείδιο του άνθρακα. (0,5 μ)



(β)



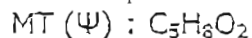
cis-πεντεν-2-ικό οξύ



trans-πεντεν-2-ικό οξύ

(1 μ)

(γ) Η ένωση X είναι ισομερής με την Ψ, άρα



Η Ψ δίνει δύο οργανικά προϊόντα όταν θερμανθεί με υδατικό διάλυμα NaOH , άρα είναι εστέρας. Έχει επίσης ένα διπλό δεσμό. (0,25 μ)

Το μη πτητικό προϊόν της απόσταξης είναι το άλας του οξέος, το οποίο με επίδραση αραιού διαλύματος θειικού οξέος δίνει το αντίστοιχο οξύ Z. (0,5 μ)

Αφού η Z προέρχεται από την Ψ και αντιδρά με υδρογόνο, έχει ένα διπλό δεσμό. (0,25 μ)

1 mol Z	1 mol H_2
0,215 g	56 mL
x;	22400 mL

$M_r = 86$

$\text{C}_v\text{H}_{2v-1}\text{COOH} = 86$

$v = 3$

Επομένως η Z έχει 4 άτομα άνθρακα. (1 μ)

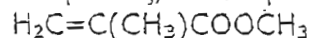
Αφού η Z έχει το χαμηλότερο σ.ζ., έχει διακλάδωση. (0,25 μ)

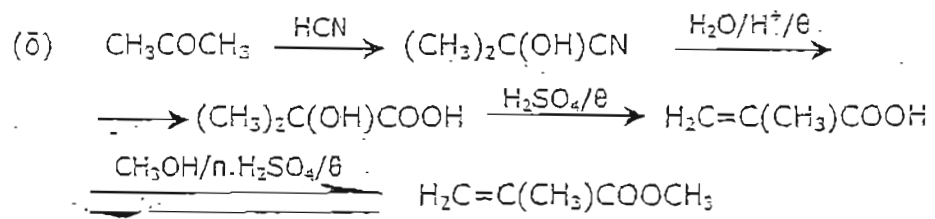
Άρα ο συντακτικός τύπος της Z είναι:



Ο εστέρας Ψ έχει 5 άτομα άνθρακα. Αφού το οξύ Z έχει 4 άτομα άνθρακα, η αλκοόλη έχει 1, άρα είναι η CH_3OH . (0,5 μ)

Επομένως, ο εστέρας Ψ έχει συντακτικό τύπο:





(4x0,5 μ)

----- ΤΕΛΟΣ -----