

Απαντήσεις
Χημεία Θετικής Κατεύθυνσης
6/6/2014

Θέμα Α.

- A1. Γ
- A2. Β
- A3. Α
- A4. Β
- A1. Β

Θέμα Β

B1.

- α. Λάθος
- β. Λάθος
- γ. Σωστό
- δ. Σωστό
- ε. Σωστό

B2.

α. Ο δεσμός σ είναι ισχυρότερος από τον π καθώς έχει μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών.

Ο π δεσμός σχηματίζεται πλευρική αλληλεπικάλυψη p τροχιακών σε αντίθεση με τον σ που σχηματίζεται με μετωπική αλληλεπικάλυψη p τροχιακών, καθώς και με αλληλεπικαλύψεις άλλων τροχιακών, όπως $s - s$ και $s - p$.

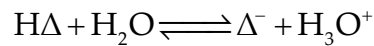
B3.

Είναι $E_{i1} < E_{i2} \ll E_{i3} < E_{i4}$.

Βλέπουμε ότι το στοιχείο χάνει 2 ηλεκτρόνια και αποκτά δομή ευγενούς αερίου, όπου για να «σπάσει» απαιτεί πολύ μεγάλα ποσά ενέργειας ($E_{i2} \ll E_{i3}$) άρα το στοιχείο έχει 2 ηλεκτρόνια στην εξωτερική στιβάδα και ανήκει στην ΙΙΑ ή αλλιώς στην δεύτερη ομάδα.

B3.

Είναι:



Και $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}\text{M}$, αφού το $\text{pH} = 3$.

Άρα:

$$k_a = \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} [\text{H}_3\text{O}^+] \Leftrightarrow$$

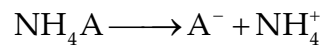
$$10^{-5} = \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} 10^{-3} \Leftrightarrow$$

$$\frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = 10^{-2}$$

Το διάλυμα θα αποκτήσει κόκκινο χρώμα καθώς επικρατεί η όξινη μορφή, που έχει κόκκινο χρώμα.

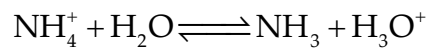
B4.

Είναι:

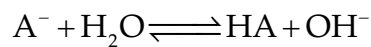


Και τα δύο ιόντα αντιδρούν με το νερό, καθώς προέρχονται από ασθενής ηλεκτρολύτες.

Οπότε:



Με $k_{\text{aNH}_4^+}$



Με k_{bA^-}

Αφού το διάλυμα έχει $\text{pH} = 8$, τότε υπερισχύει η δεύτερη αντίδραση, οπότε:

$$k_{\text{bA}^-} > k_{\text{aNH}_4^+} \Leftrightarrow$$

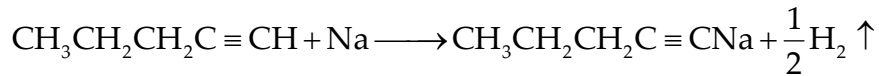
$$k_{\text{aHA}} < k_{\text{bNH}_3} \Leftrightarrow$$

$$k_{\text{aHA}} < 10^{-5}$$

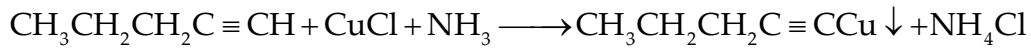
Θέμα Γ

Γ1.

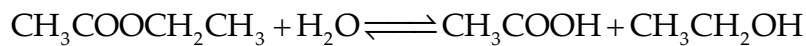
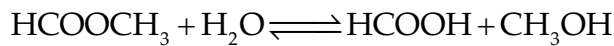
α. Στα δύο δοχεία θα προσθέσουμε στέρεο Na, οπότε θα παρατηρηθεί αφρισμός (έκλυση αερίου υδρογόνου) μόνο στο δοχείο που περιέχει το 1 πεντίνιο.



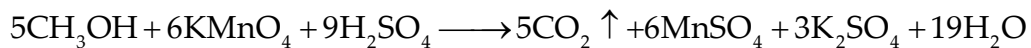
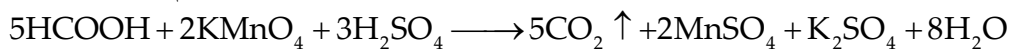
Εναλλακτικά μπορούμε να προσθέσουμε αμμωνιακό διάλυμα CuCl, οπότε στο δοχείο που περιέχει το 1 πεντίνιο θα καθιζήσει έγχρωμο ίζημα.



β. Θα προκαλέσουμε υδρόλυση των δύο εστέρων:

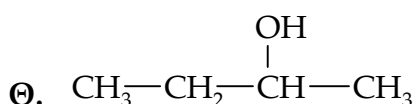
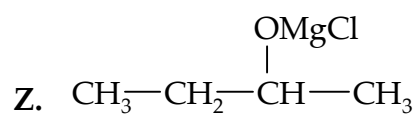
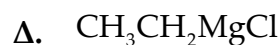
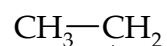
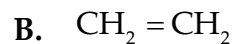


Στο πρώτο δοχείο προσθήκη οξεισμένου με H_2SO_4 διάλυμα KMnO_4 (ή οξεισμένου με H_2SO_4 διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) θα οξειδώσει και τις δύο οργανικές ενώσεις προς διοξείδιο του άνθρακα, οπότε θα παρατηρηθεί έκλυση αερίου, πράγμα που δεν θα συμβεί στο δεύτερο δοχείο.



Εναλλακτικά στην ταυτοποίηση μπορούμε να προχωρήσουμε προσθέτοντας I_2 σε NaOH, οπότε θα σχηματιστεί κίτρινο ίζημα CHI_3 στο δεύτερο δοχείο, καθώς μόνο η αιθανόλη θα δώσει την ιωδοφορμική.

Γ2.



Γ3.

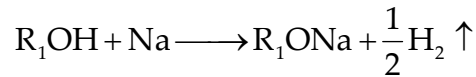
Αφού η μάζα του μίγματος είναι 44,4 gr τότε έχουμε την πρώτη σχέση:

$$m_1 + m_2 = 44,4 \Leftrightarrow$$

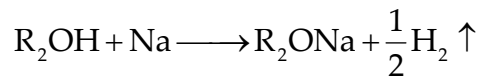
$$n_1 Mr_1 + n_2 Mr_2 = 44,4 \Leftrightarrow$$

$$n_1 (14\nu + 18) + n_2 (14\mu + 18) = 44,4$$

Στο 1^ο μέρος προσθέτουμε Na και δεδομένου ότι το μίγμα χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη οπότε θα είναι:



$$\frac{n_1}{3} \qquad \qquad \qquad \frac{n_1}{6}$$



$$\frac{n_2}{3} \qquad \qquad \qquad \frac{n_2}{6}$$

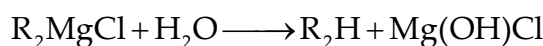
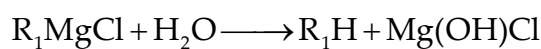
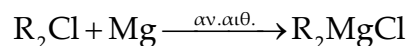
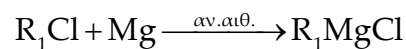
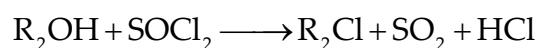
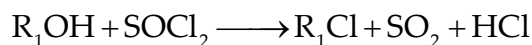
Εκλύονται 2,24 L αερίου STP, οπότε είναι:

$$\frac{n_1}{6} + \frac{n_2}{6} = \frac{2,24L}{22,4L/mol} \Leftrightarrow$$

$$\frac{n_1}{6} + \frac{n_2}{6} = 0,1 \text{ mol} \Leftrightarrow$$

$$n_1 + n_2 = 0,6 \text{ mol}$$

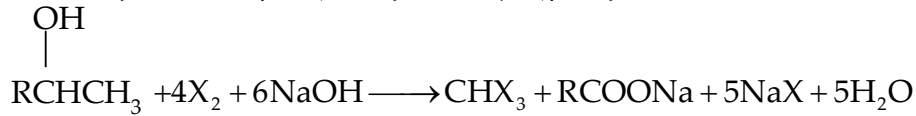
Στο 2^ο μέρος έχουμε την πραγματοποίηση την παρακάτω αντιδράσεων:



Αφού έχουμε μόνο ένα οργανικό προϊόν τότε προκύπτει ότι $R_1 = R_2$ και άρα $\nu = \mu$.

Στο 3^ο μέρος έχουμε ιωδοφορμική αντίδραση οπότε είτε αντιδράει μόνο η μια αλκοόλη, είτε και οι δύο.

Αφού κατά τη στοιχειομετρία της ιωδοφορμικής:



η αναλογία της αλκοόλης με το ιωδοφόρμιο είναι 1 – 1 τότε:

Α' περίπτωση:

Αντιδρούν και οι δύο αλκοόλες.

Τότε θα είναι:

$$\frac{n_1}{3} + \frac{n_2}{3} = 0,05 \text{ mol} \Leftrightarrow$$

$$n_1 + n_2 = 0,15 \text{ mol}$$

Που είναι άτοπο, καθώς το άθροισμα των moles των δύο αλκοολών το υπολογίσαμε ίσο με 0,6 moles.

Από αυτό προκύπτει ότι αντιδρά μόνο η μία αλκοόλη, οπότε θα είναι:

$$\frac{n_1}{3} = 0,05 \text{ mol} \Leftrightarrow$$

$$n_1 = 0,15 \text{ mol}$$

και

$$n_2 = (0,6 - 0,15) = 0,45 \text{ mol}$$

Από όλα τα παραπάνω προκύπτει ότι:

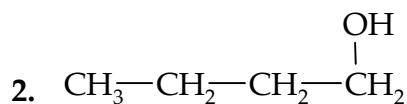
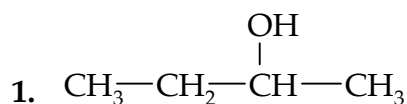
$$n_1(14v + 18) + n_2(14v + 18) = 44,4 \Leftrightarrow$$

$$(14v + 18) \cdot (n_1 + n_2) = 44,4 \Leftrightarrow$$

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

$$v = 4$$

Δεδομένου ότι $R_1 = R_2$ και του ότι η μια από τις δύο αλκοόλες δίνει την αλογονοφορμική τότε οι συντακτικοί τύποι των δύο αλκοολών θα είναι:



Θέμα Δ.

Δ1.

Δοχείο	1	2	3	4	5
pH	1	5	7	11	13
	HCl	NH ₄ Cl	NaNO ₃	NH ₃	NaOH

Δ2.

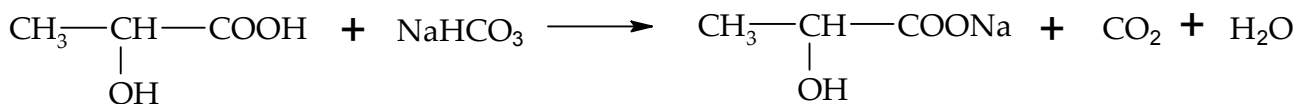
A. Στο ισοδύναμο σημείο θα έχουμε:

$$C_{\text{οξ}} V_{\text{οξ}} = C_{\text{βασ}} V_{\text{βασ}} \Leftrightarrow$$

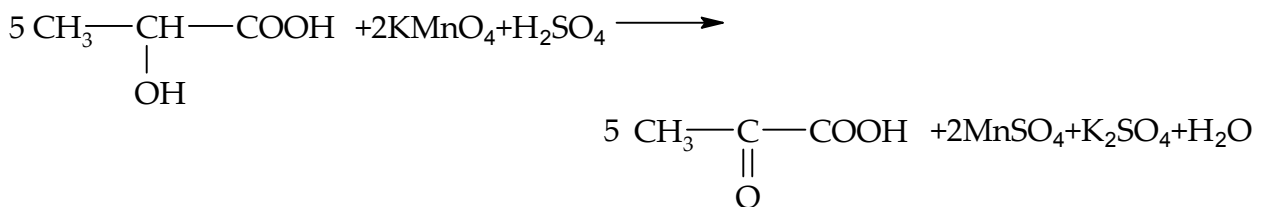
$$C_{\text{οξ}} = \frac{C_{\text{βασ}} V_{\text{βασ}}}{V_{\text{οξ}}} \Leftrightarrow$$

$$C_{\text{οξ}} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,005 \text{ L}}{0,01 \text{ L}} = 0,05 \text{ M}$$

B. Η ανίχνευση της καρβοξυλομάδας μπορεί να γίνει με προσθήκη NaHCO₃ :



Η ανίχνευση της υδροξυλομάδας μπορεί να γίνει με οξείδωση από διάλυμα KMnO₄ οξινισμένο με H₂SO₄ :



Δ3.

Από το ερώτημα Δ1 υπολογίζουμε την k_b της αμμωνίας.

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
<i>Αρχικά</i>	0,1		
<i>Ιονίζονται/Παράγονται</i>	x	x	x
<i>Ι.Ι.</i>	0,1 - x	x	x

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Leftrightarrow$$

$$k_b = \frac{x^2}{0,1} \Leftrightarrow \quad \text{αφού } \text{pH}=11, \text{ τότε και } x = [\text{OH}^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$k_b = \frac{(10^{-3})^2}{0,1} \Leftrightarrow$$

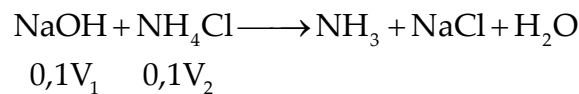
$$k_b = 10^{-5}$$

Έστω ότι λαμβάνουμε V_1 L από το διάλυμα NaOH και V_2 L από το διάλυμα NH_4Cl .

Τα προκύπτοντα moles θα είναι:

$$n_{\text{NaOH}} = C \cdot V_{\text{NaOH}} = 0,1V_1$$

$$n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = C \cdot V_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 0,1V_2$$



Στην περίπτωση που έχω στοιχειομετρία $V_1 = V_2$ και στο διάλυμα θα έχω μόνο αμμωνία και NaCl, που δεν μου επηρεάζει το pH, και θα είναι:

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0,1V_1}{2V_1} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
<i>Αρχικά</i>	c		
<i>Ιονίζονται/Παράγονται</i>	x	x	x
<i>I.I.</i>	c - x	x	x

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Leftrightarrow$$

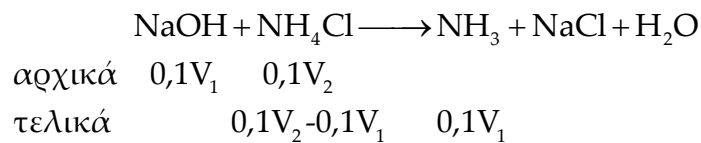
$$10^{-5} = \frac{x^2}{5 \cdot 10^{-2}} \Leftrightarrow$$

$$x = \sqrt{5 \cdot 10^{-3,5}} > 10^{-5}$$

αφού το pH του τελικού διαλύματος είναι 9 και άρα το pOH = 5

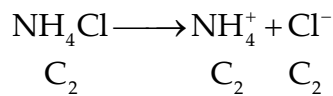
Άρα συμπεραίνω ότι περισσεύει το χλωριούχο αμμώνιο και ότι σε έλλειμμα είναι το NaOH, εξάλλου μου δίνεται ως δεδομένο ότι το Υ6 είναι ρυθμιστικό, οπότε εξορισμού πρέπει να περισσεύει το χλωριούχο αμμώνιο.

Οπότε έχουμε:



$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0,1V_1}{V_1 + V_2} = C_1$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{0,1V_2 - 0,1V_1}{V_1 + V_2} = C_2$$



	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
<i>Αρχικά</i>	C ₁	C ₂	
<i>Ιονίζονται/Παράγονται</i>	x	x	x
<i>I.I.</i>	C ₁ - x	C ₂ - x	x

Αφού pH = 9, τότε και $[\text{OH}^-] = 10^{-5} \text{M}$

$$k_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Leftrightarrow$$

$$10^{-5} = \frac{C_2 \cdot 10^{-5}}{C_1} \Leftrightarrow \quad \text{αφού ισχύουν οι προσεγγίσεις}$$

$$C_2 = C_1 \Leftrightarrow$$

$$\frac{0,1V_2 - 0,1V_1}{V_1 + V_2} = \frac{0,1V_1}{V_1 + V_2} \Leftrightarrow$$

$$0,1V_2 - 0,1V_1 = 0,1V_1 \Leftrightarrow$$

$$V_2 = 2V_1$$

Δ4.

Η ζητούμενη κατάταξη είναι η ακόλουθη: $\omega > x > y$
 Ακολουθεί η αιτιολόγηση:

Τα ω L είναι και τα περισσότερα διότι αναφέρονται στο ρυθμιστικό διάλυμα, που ως γνωστόν διατηρούν το pH τους σταθερό με την αραίωση. Με συνεχή αραίωση, όμως, μπορεί να φτάσουμε στο σημείο όπου οι προσεγγίσεις δεν είναι δυνατόν να ληφθούν. Καθώς τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις, υποθέτουμε ότι η ποσότητα ω νερού που προσθέτουμε είναι πραγματικά μεγάλη και σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες x και y .

Από το ερώτημα Δ1 το pH του διαλύματος NaOH είναι 13, οπότε όταν μεταβληθεί κατά μια μονάδα θα αποκτήσει τη τιμή 12, και άρα στους 25° C $[\text{OH}^-] = 10^{-2} \text{M}$, οπότε και η συγκέντρωσή του θα είναι 0,01 M.

Έτσι, αν αραιώσαμε V L διαλύματος NaOH θα είναι:

$$C_1V = C_2V_2 \Leftrightarrow$$

$$V_2 = \frac{C_1V_1}{C_2} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot V}{0,01 \text{ mol/L}} = 10V$$

Οπότε ο όγκος του νερού που προσθέσαμε θα είναι $9V = y$.

Από το ερώτημα Δ1 το pH του διαλύματος NH_3 είναι 11, οπότε όταν μεταβληθεί κατά μια μονάδα θα αποκτήσει τη τιμή 10 ή στους 25° C, $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{M}$.

	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$		
<i>Αρχικά</i>	c		
<i>Ιονίζονται/Παράγονται</i>	x	x	x
<i>I.I.</i>	c - x	x	x

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \Leftrightarrow$$

$$10^{-5} = \frac{x^2}{C} \Leftrightarrow$$

$$10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2}{C} \Leftrightarrow$$

$$C = 10^{-3} \text{ M}$$

Έτσι, αν αραιώσαμε V L διαλύματος NaOH θα είναι:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \Leftrightarrow$$

$$V_2 = \frac{C_1 V_1}{C_2} = \frac{0,1 \text{ mol/L} \cdot V}{0,001 \text{ mol/L}} = 100V$$

Οπότε ο όγκος του νερού που προσθέσαμε θα είναι $99V = x$.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι $x > y$.