

**ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ 6/6/2014**

**ΕΞΕΤΑΖΟΜΕΝΟ ΜΑΘΗΜΑ: ΧΗΜΕΙΑ ΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗΣ**

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ Α

A1. →  $\gamma$

A2. →  $\beta$

A3. →  $\alpha$

A4. →  $\beta$

A5. →  $\beta$



νέο φροντιστήριο

## ΘΕΜΑ Β

**B1.** α. Λάθος, β. Λάθος, γ. Σωστό, δ. Σωστό, ε. Σωστό

**B2. α.** Οι σ (σίγμα) δεσμοί προκύπτουν με επικαλύψεις s-s, s-p και p-p ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο συνδεόμενων ατόμων ενώ οι π (πι) δεσμοί προκύπτουν με πλευρικές επικαλύψεις p-p ατομικών τροχιακών (των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι).

Οι π δεσμοί και είναι ασθενέστεροι των σ επειδή υπάρχει μικρότερη επικάλυψη ατομικών τροχιακών.

**β.** Έχουμε:  $E_{i1} < E_{i2} \ll E_{i3} < E_{i4}$ . Δηλαδή μετά την απομάκρυνση των δυο πρώτων ηλεκτρονίων ( $1^{οs}$  και  $2^{οs}$  ιοντισμός) προκύπτει κατιόν το οποίο έχει ηλεκτρονιακή δομή ευγενούς αερίου, η οποία έχει μεγάλη σταθερότητα. Γι' αυτό το λόγο η απομάκρυνση ενός επιπλέον ηλεκτρονίου ( $3^{οs}$  ιοντισμός) απαιτεί συγκριτικά πολύ μεγαλύτερο ποσό ενέργειας ( $E_{i3}$ ). Άρα έχουμε στοιχείο της 2<sup>ης</sup> ομάδας (II<sub>A</sub>) του Π.Π. με δύο ηλεκτρόνια στην εξωτερική του στιβάδα.



Για να επικρατήσει το χρώμα του HΔ (κόκκινο χρώμα), πρέπει:

$$pH < pK_{a\text{H}\Delta} - 1 \Leftrightarrow pH < 5 - 1 \Leftrightarrow pH < 4$$

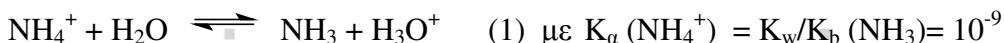
Για να επικρατήσει το χρώμα του Δ<sup>-</sup> (κίτρινο χρώμα), πρέπει:

$$pH > pK_{a\text{H}\Delta} + 1 \Leftrightarrow pH > 5 + 1 \Leftrightarrow pH > 6$$

Αφού το διάλυμα έχει pH=3, θα αποκτήσει κόκκινο χρώμα. Ακόμα,

$$pK_{a\text{H}\Delta} = 5 \Leftrightarrow K_{a\text{H}\Delta} = 10^{-5} \quad \text{και} \quad pH = 3 \Leftrightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-3}$$

$$K_{a\text{H}\Delta} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} \Leftrightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{K_{a\text{H}\Delta}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \Leftrightarrow \frac{[\Delta^-]}{[\text{H}\Delta]} = \frac{10^{-5}}{10^{-3}} = 10^{-2}$$



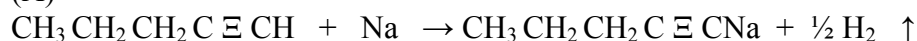
Με δεδομένο το pH=8 θα ισχύει  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ . Επειδή οι αρχικές συγκεντρώσεις είναι ίσες:  $C_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{A}^-} = C$  και  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$ , η ισορροπία (2) είναι περισσότερο μετατοπισμένη προς τα δεξιά, άρα

$$K_{b\text{A}^-} > 10^{-9} \Leftrightarrow \frac{K_w}{K_{a\text{HA}}} > 10^{-9} \Leftrightarrow \frac{10^{-14}}{K_{a\text{HA}}} > 10^{-9} \Leftrightarrow K_{a\text{HA}} < \frac{10^{-14}}{10^{-9}} \Leftrightarrow K_{a\text{HA}} < 10^{-5}$$

## ΘΕΜΑ Γ

Γ1.

(A)



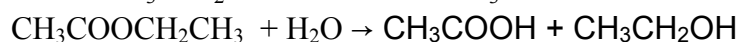
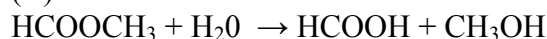
Άρα, από την εκκύση αέριου υδρογόνου (φουσαλίδες) αν υπάρχει είναι το 1- πεντίνιο  
αν δεν υπάρχει είναι το 2 – πεντίνιο

**B-τρόπος**

A) με  $\text{CuCl} / \text{NH}_3$  με καταβύθιση ιζήματος

B) με  $\text{AgNO}_3 / \text{NH}_3$  με καταβύθιση ιζήματος

(B)

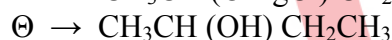
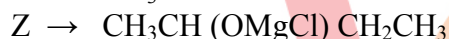
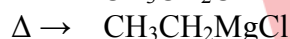


Στη συνέχεια με επίδραση  $\text{I}_2 / \text{NaOH}$  η μοναδική ένωση που δίνει κίτρινο ίζημα είναι η αιθανόλη οπότε η καταβύθιση του ιζήματος δηλώνει την ύπαρξη ή όχι



Κίτρινο ίζημα

Γ2.



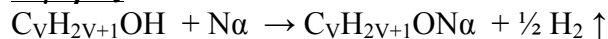
Γ3.

$\text{C}_v\text{H}_{2v+1}\text{OH}$  εστω  $x$  mol

$\text{C}_\mu\text{H}_{2\mu+1}\text{OH}$  εστω  $y$  mol

$$M_{\mu\gamma} = M_1 + M_2 \leftrightarrow 44,4 = x(14v + 18) + y(14\mu + 18) \quad (1)$$

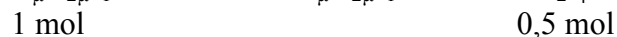
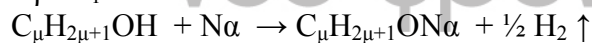
**1<sup>ο</sup> μέρος**



$x/3$

$n_1$

Άρα  $n_1 = x / 6$



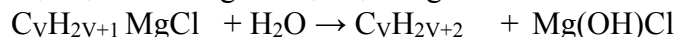
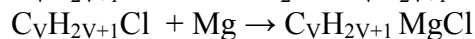
$y/3$

$n_2$

Άρα  $n_2 = x / 6$

$$\text{Αφού } n_{\text{hydro}} = 2,24 / 22,4 = 0,1 \text{ mol} \quad \text{τότε } x/6 + y/6 = 0,1 \leftrightarrow x + y = 0,6 \quad (2)$$

**2<sup>ο</sup> μέρος**



Μέτα από τις διαδοχικές αντιδράσεις, προκύπτει αλκάνιο, από την εκφώνηση προκύπτει μόνο μία ένωση άρα θα έχουν τον ίδιο αριθμό ανθράκων δηλ.  $\mu = v$  (3) καθώς και την ίδια μορφή αλυσίδας.

Από (1) και (3) προκύπτει

$$\mu = v$$

$$44,4 = x(14v + 18) + y(14\mu + 18) \leftrightarrow 44,4 = (x + y)(14v + 18)$$

Από την (2)  $x + y = 0,6$  προκύπτει

$$44,4 = 0,6 ( 14 v + 18 ) \quad \leftrightarrow \quad v = \mu = 4$$

Οι αλκοόλες είναι της μορφής

$C_4H_9OH$  δηλαδή

A)  $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

B)  $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$

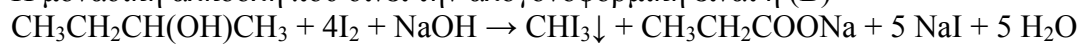
Γ)  $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$

Δ)  $CH_3CH(OH)CH_3$



### 3<sup>ο</sup> μέρος

Η μοναδική αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική είναι η (B)



1 mol

1 mol

x/3

0,05 mol

Άρα x = 0,15 mol

Και y = 0,45 mol

Άρα  $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$  με x = 0,15 mol

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$  με y = 0,45 mol

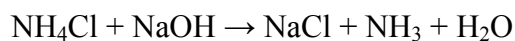
ΝΕΟ ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ

### ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

Δοχεία	1	2	3	4	5
pH	1	5	7	11	13
Διάλυμα	Y <sub>3</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>4</sub>





Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα ( $Y_6$ ) θα πρέπει το διάλυμα που θα προκύψει μετά την αντίδραση να περιέχει ένα συζυγές ζεύγος ασθενούς εξέως βάσης. Άρα στην παραπάνω αντίδραση θα πρέπει να βρίσκεται σε περίσσεια το  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ώστε μετά το τέλος της αντίδρασης το διάλυμα ( $Y_6$ ) να περιέχει την ασθενή βάση  $\text{NH}_3$  και το συζυγές της οξύ  $\text{NH}_4^+$ . Οπότε:

mol	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$				
Αρχικά	$0,1V_2$	$0,1V_1$	-	-	-
Αντιδρούν	$0,1V_1$	$0,1V_1$	-	-	-
Παράγονται	-	-	$0,1V_1$	$0,1V_1$	-
Τελικά	$0,1V_2 - 0,1V_1$	-	$0,1V_1$	$0,1V_1$	-

Μετά την αντίδραση ο όγκος του διαλύματος θα είναι  $V_{\text{ολ}} = V_1 + V_2$

$$C_{\text{NH}_3} = 0,1V_1 / (V_1 + V_2) = C_{\text{βάσης}}$$

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = (0,1V_2 - 0,1V_1) / (V_1 + V_2) = C'$$

M	$\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$		
Αρχικά	$C'$	-	-
Τελικά	-	$C'$	$C'$

$$C_{\text{NH}_4^+} = C' = C_{\text{οξέος}}$$

Επειδή έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα και τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις χρησιμοποιούμε την εξίσωση Henderson-Hasselbalch.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log C_{\text{βάσης}} / C_{\text{οξέος}}$$

Θα υπολογίσουμε την σταθερά ιοντισμού της  $\text{NH}_3$  από τα δεδομένα που έχουμε για το διάλυμα ( $Y_2$ ) στο οποίο έχει συγκέντρωση  $0,1\text{M}$ .

M	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$			
Αρχικά	$0,1$	-	-	-
Ιοντίζονται	$x$	-	-	-
Παράγονται	-	-	$x$	$x$

I.I	0,1-x	-	x	x
-----	-------	---	---	---

$$K_b^{NH_3} = [NH_4^+] \cdot [OH^-] / [NH_3] \Rightarrow K_b^{NH_3} = x^2 / 0,1-x$$

Επειδή τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις έχουμε ότι:  $0,1 - x$  περίπου  $0,1M$ .

$$\text{Άρα } K_b^{NH_3} = x^2 / 0,1$$

$$\text{Σε } \theta=25^\circ C : pH + pOH = 14 \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}M = x.$$

$$\text{Άρα } K_b^{NH_3} = 10^{-6} / 0,1 = 10^{-5}.$$

$$\text{Αφού } \theta=25^\circ C, K_a^{NH_4^+} = K_w / K_b^{NH_3} = 10^{-14} / 10^{-5} = 10^{-9} \text{ οπότε } pK_a(NH_4^+) = 9.$$

$$\begin{aligned} \text{Οπότε: } 9 &= 9 + \log C_{\text{βάσης}}/C_{\text{οξέος}} \Rightarrow \log C_{\text{βάσης}}/C_{\text{οξέος}} = 0 \Rightarrow \\ C_{\text{βάσης}}/C_{\text{οξέος}} &= 1 \Rightarrow C_{\text{βάσης}} = C_{\text{οξέος}} \Rightarrow 0,1V_1 = 0,1V_2 - 0,1V_1 \\ 0,2V_1 &= 0,1V_2 \Rightarrow V_1 / V_2 = 1/2 \end{aligned}$$

Δ4.

Με την αραιώση το pH του διαλύματος ( $Y_2$ ) ( $NH_3$   $0,1M$ ) από 11 θα γίνει 10 καθώς με την αραιώση το pH ενός διαλύματος τείνει στο ουδέτερο. Μετά την αραιώση η συγκέντρωση της  $NH_3$  ( $C_1$ ) θα είναι:

M	$NH_3$	+	$H_2O$	$\leftrightarrow$	$NH_4^+$	+	$H_2O$
Αρχικά	$C_1$	-	-	-	-	-	-
Ιοντίζονται	$\psi$	-	-	-	-	-	-
Παράγονται	-	-	-	-	$\psi$	-	$\psi$
I.I.	$C_1 - \psi$	-	-	-	$\psi$	-	$\psi$

$$K_b(NH_3) = \psi^2 / (C_1 - \psi) \quad (1)$$

Επειδή τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις έχουμε ότι  $C_1 - \psi$  περίπου ίσο σε  $C_1$ .

$$\text{Σε } \theta=25^\circ C \text{ έχουμε } pH + pOH = 14 \text{ οπότε } pOH = 14 - 10 = 4 \text{ οπότε } [OH^-] = 10^{-4}M = \psi \quad (2).$$

Οπότε από τις σχέσεις (1) και (2)  $10^{-5} = 10^{-8} / C_1$  άρα  $C_1 = 10^{-3}M$  που είναι η τελική συγκέντρωση της  $NH_3$  μετά την αραιώση.

Στην αραίωση ισχύει ότι  $n_{αρχ} = n_{τελ}$  οπότε  $C_{αρχ} = C_{τελ}$  άρα  $10^{-1}V = 10^{-3}V_{τελ}$  άρα  $V_{τελ} = 100V$ . Οπότε πρέπει να προσθέσουμε  $100V - V = 99V = xL$  νερού (3).

Με την αραίωση pH του διαλύματος ( $Y_4$ ) (NaOH 0,1M) από 13 θα γίνει 12 καθώς με την αραίωση το pH ενός διαλύματος τείνει στο ουδέτερο. Μετά την αραίωση για την συγκέντρωση του NaOH έχουμε:

Σε  $\theta = 25^{\circ}C$  έχουμε  $pH + pOH = 14$  οπότε  $pOH = 14 - 12 = 2$  οπότε  $[OH^-] = 10^{-2}M$ .

M	NaOH	→	Na <sup>+</sup>	+	OH <sup>-</sup>
Αρχικά	$10^{-2}$		-		-
Τελικά	-		$10^{-2}$		$10^{-2}$

Στην αραίωση ισχύει ότι  $n_{αρχ} = n_{τελ}$  οπότε  $C_{αρχ} = C_{τελ}$  άρα  $10^{-1}V = 10^{-2}V_{τελ}$  άρα  $V_{τελ} = 10V$ . Οπότε πρέπει να προσθέσουμε  $10V - V = 9V = \psi L$  νερού (4).

Το διάλυμα ( $Y_6$ ) είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα (περιέχει  $NH_3/NH_4Cl$ ). Μια από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ρυθμιστικών διαλυμάτων είναι ότι διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό όταν αραιωθούν σε λογικά πλαίσια. Για να μεταβληθεί το pH του ρυθμιστικού διαλύματος κατά μια μονάδα θα πρέπει να προσθέσουμε πολύ μεγαλύτερη ποσότητα νερού ( $\omega L$ ) από εκείνη που απαιτείται για να μεταβάλλουμε κατά μία μονάδα το pH των δύο άλλων διαλυμάτων. Ακόμα και αν προσθέσουμε μεγαλύτερο όγκο από τον εκατονταπλάσιο όπως στην περίπτωση του ( $Y_2$ ) ( $xL$ ) το pH του διαλύματος δεν θα αλλάξει γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και με την εξίσωση των Henderson-Hasselbalch:  $pH = pKa + \log C_{βάσης}/C_{οξέος}$ .

Με αυτό το σκεπτικό και με την βοήθεια των σχέσεων (3) και (4) έχουμε ότι:  $\omega L > xL > \psi L$ .

ΝΕΟ ΦΡΟΝΤΙΣΤΗΡΙΟ