

ΧΗΜΕΙΑ ΟΜΑΔΑΣ ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΥ ΘΕΤΙΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**8^ο ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ ΣΤΑ ΚΕΦΑΛΑΙΑ
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΕΣ ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

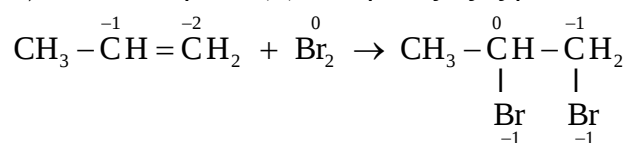
Θέμα Α

A1. β A2. α A3. γ A4. β A5. β

Θέμα Β

B1.

α) Στην αντίδραση (II) έχουμε τις εξής μεταβολές ΑΟ:



Οι άνθρακες 1 και 2 του προπενίου οξειδώνονται ενώ τα άτομα του Br ανάγονται γιατί ο αριθμός οξειδωσής τους μειώνεται από 0 σε -1, επομένως το προπένιο δρα ως αναγωγικό σώμα.

Παρατήρηση:

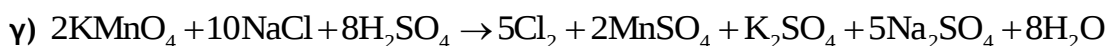
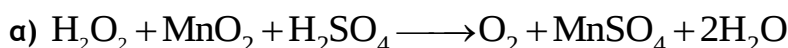
Στην αντίδραση (III) ο C-2 οξειδώνεται (από ΑΟ=-1 πάει σε ΑΟ=0) και ο C-1 ανάγεται (από ΑΟ=-2 πάει σε ΑΟ=-3), που σημαίνει ότι το προπένιο δρα ταυτόχρονα και ως αναγωγικό και ως οξειδωτικό, ενώ το HBr δεν δρα οξειδοαναγωγικά.

β) Οι υβριδισμοί ατόμων του C για κάθε ένα άτομο $\overset{1}{\text{C}}$, $\overset{2}{\text{C}}$, $\overset{3}{\text{C}}$ στην αντίδραση (III)

είναι: $\overset{\text{sp}^3}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{\text{sp}^2}{\text{C}}\text{H} = \overset{\text{sp}^2}{\text{C}}\text{H}_2 + \text{HBr} \rightarrow \overset{\text{sp}^3}{\text{C}}\text{H}_3 - \overset{\text{sp}^3}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}\text{H} - \overset{\text{sp}^3}{\text{C}}\text{H}_3$ (III). Επομένως, ο

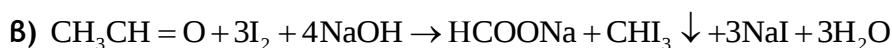
υβριδισμός του ατόμου $\overset{1}{\text{C}}$ παρέμεινε sp^3 και των ατόμων $\overset{2}{\text{C}}$, $\overset{3}{\text{C}}$ μεταβλήθηκε από sp^2 σε sp^3 .

B2.

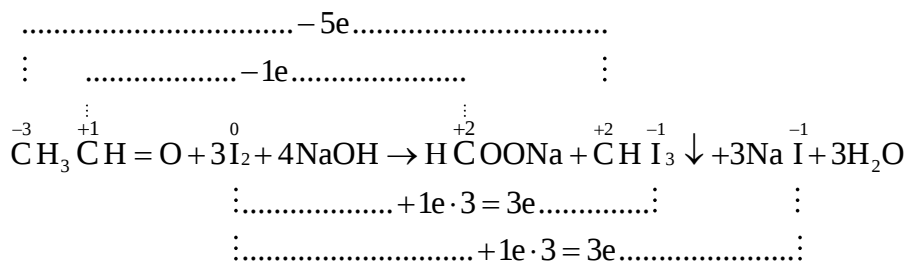


B3.

α) Η μόνη μονοσθενής αλδεΐδη που δίνει την αλογονοφορμική είναι η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$.



Για την αντίδραση αυτή έχουμε:



Η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική, αφού έχουμε μεταβολές ΑΟ.

Ειδικότερα, το I_2 είναι το οξειδωτικό σώμα, γιατί ανάγεται από 0 σε -1 και η $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ είναι το αναγωγικό σώμα γιατί οξειδώθηκαν τόσο ο μεθυλικός (από -3 σε +2), όσο και ο καρβονυλικός άνθρακας (από +1 σε +2).

B4.

α. Το αλκένιο πρέπει να έχει όμοιους υποκαταστάτες εκατέρωθεν του διπλού δεσμού για να λαμβάνεται ένα μόνο προϊόν. Επίσης ο διπλός δεσμός πρέπει να είναι σε τέτοια θέση ώστε η υδροξυλομάδα να πάει στην θέση 2 (για το αιθένιο πάει στη θέση 1) για να δίνει η παραγόμενη αλκοόλη την ιωδοφορμική. Οι προϋποθέσεις αυτές πληρούνται μόνο από το αιθένιο και το 2-βουτένιο. Το αιθένιο απορρίπτεται γιατί μετά την αλογονοφορμική θα παίρναμε HCOONa που θα αποχρωμάτιζε το διάλυμα του KMnO_4 επειδή οξειδώνεται.

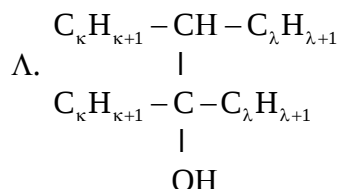
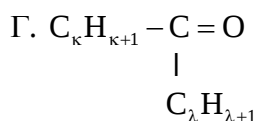
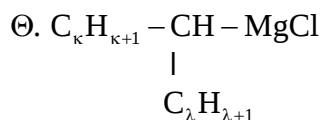
Επομένως, (Α): $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$, (Β): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$.

β. Το προϊόν της προσθήκης H_2O στο αλκένιο Γ είναι κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη, η οποία οξειδώνεται πλήρως. Αν η αλκοόλη είναι δευτεροταγής το προϊόν της πλήρους οξειδωσής της είναι κετόνη που έχει μικρότερη μάζα από την αλκοόλη (κατά 2g/mol). Αν η αλκοόλη είναι πρωτοταγής το προϊόν της πλήρους οξειδωσής της είναι οξύ που έχει μεγαλύτερη μάζα από την αλκοόλη (κατά 14g/mol). Άρα η αλκοόλη που παράγεται από την ενυδάτωση του αλκενίου Γ είναι πρωτοταγής. Όμως, λόγω του κανόνα του Markovnikov, η μοναδική πρωτοταγής αλκοόλη που προκύπτει από ένα αλκένιο είναι η $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Άρα το αλκένιο Γ είναι το $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

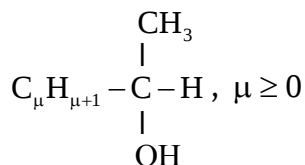
Θέμα Γ

Γ1.

α) Η ένωση Α είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκυλαλογονίδιο (δεν είναι τριτοταγής γιατί η αλκοόλη Β οξειδώνεται). Επίσης, από την πορεία $\Delta \rightarrow \text{E} \rightarrow \text{Z} \rightarrow \Gamma$, προκύπτει ότι το Δ είναι αλκένιο. Αν το Δ έχει 3 ή περισσότερα άτομα άνθρακα τότε το Γ είναι κετόνη που σημαίνει ότι από τη πορεία $\Theta \xrightarrow{\Gamma} \text{K} \rightarrow \Lambda$, η Λ θα είναι τριτοταγής αλκοόλη και επομένως δεν θα δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Ως εκ τούτου, για τις ενώσεις Θ, Γ και Λ έχουμε:



Δεδομένου ότι η Λ δίνει την αλογονοφορμική, άρα έχει τη μορφή



συμπεραίνεται ότι $\kappa=0$ και $\lambda=1$ ή $\kappa=1$ και $\lambda=0$, οπότε οι ζητούμενες ενώσεις είναι οι:

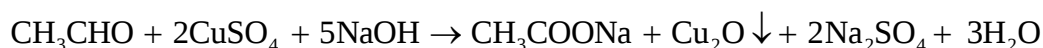
A: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Γ: CH_3CHO , Δ: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$,

E: $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$, Z: $\text{CH} \equiv \text{CH}$, Θ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgCl}$,

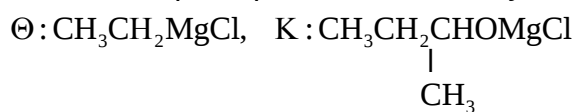
K: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOMgCl}$, Λ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

B)

i. Την αντίδραση με διάλυμα Fehling τη δίνει η Γ: CH_3CHO



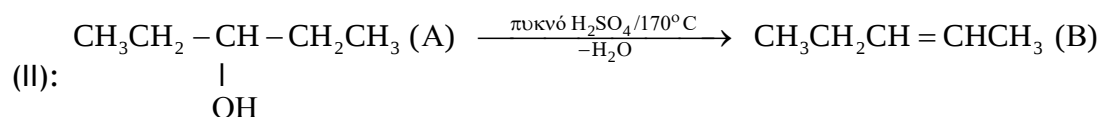
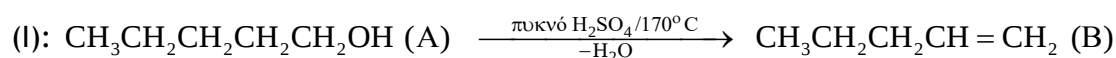
ii. Βασικό χαρακτήρα έχουν οι ενώσεις:

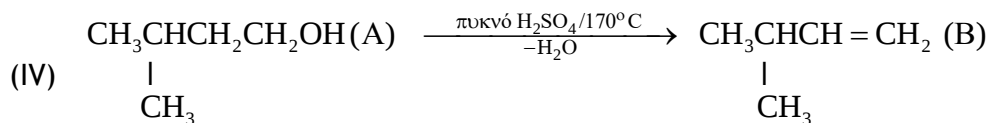
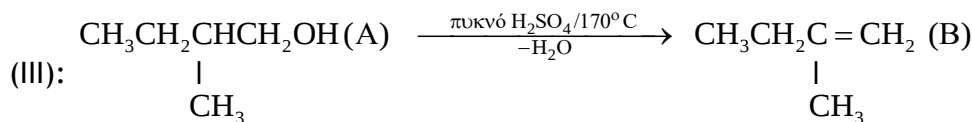


Γ2.

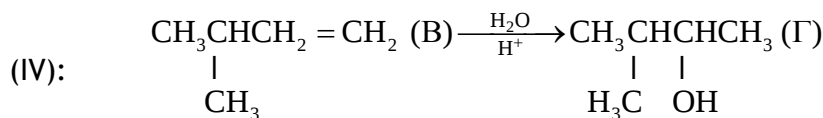
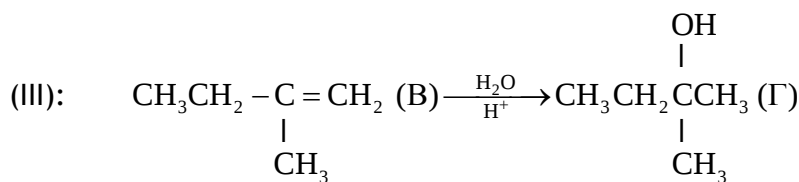
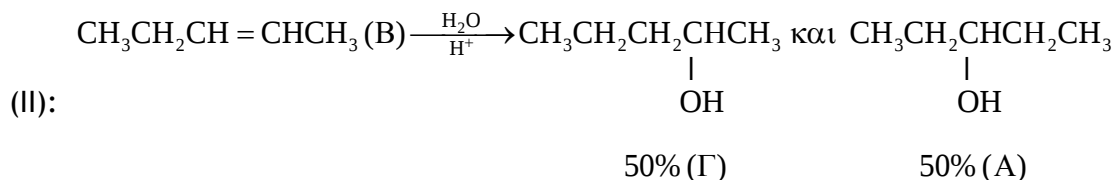
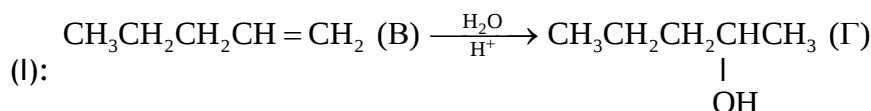
α,β)

Ο Μοριακός Τύπος της αλκοόλης Α αντιστοιχεί σε 8 ισομερή. Από αυτά, δίνουν ένα μόνο αλκένιο εκείνα που αφενός αφυδατώνονται και αφετέρου έχουν την υδροξυλομάδα είτε σε ακραία θέση είτε σε συμμετρική ως προς τις αλκυλομάδες θέση. Ως εκ τούτου, προκύπτουν οι εξής τέσσερις περιπτώσεις (I), (II), (III), (IV):

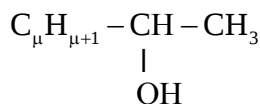




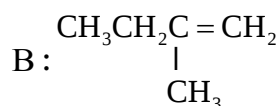
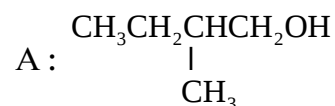
Από την ενυδάτωση του αλκενίου Β και εφαρμόζοντας τον κανόνα του (Μαρκοννίκον) για κάθε μια από τις τέσσερις περιπτώσεις, προκύπτουν αντίστοιχα και οι πιθανοί συντακτικοί τύποι της ένωσης Γ που περιέχεται στα πιθανά παραγόμενα μίγματα, με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις :

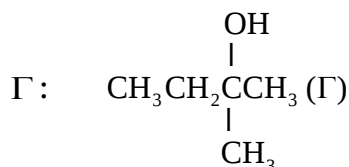


Δίνεται ότι το προϊόν ή τα προϊόντα της ενυδάτωσης του αλκενίου δεν δίνουν την ιωδοφορμική αντίδραση, καθώς με επίδραση NaOH / I₂ δεν προκύπτει κίτρινο ίζημα ιωδοφορμίου. Με άλλα λόγια, το προϊόν ή το μείγμα των προϊόντων δεν περιέχει αλκοόλη που να έχει τη μορφή:



Ως εκ τούτου, από τις παραπάνω τέσσερις εκδοχές αποδεκτή είναι μόνο η περίπτωση (III). Συνεπώς οι ζητούμενοι συντακτικοί τύποι είναι:





Θέμα Δ

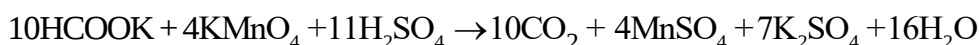
Δ1.

α) Διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

β) (Γ): CH_3OH



γ) (Β): HCOOK

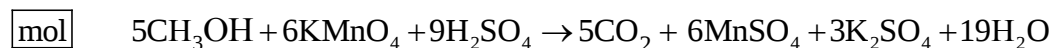


δ) $n_{\text{KMnO}_4} = (0,2 \cdot 0,4) \text{ mol} = 0,08 \text{ mol}$

Δεδομένου ότι κατά την οξειδωση εκλύεται CO_2 , διακρίνουμε τις περιπτώσεις:

1^η περίπτωση:

Η αλκοόλη (Γ) να είναι η CH_3OH . Οπότε:

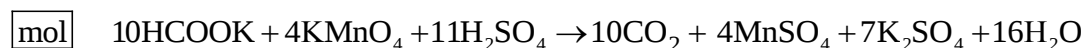


$$\text{Αντιδρ.} \quad 0,1 \quad 0,1 \cdot \frac{6}{5} = 0,12$$

Άτοπο, επειδή $n_{\text{KMnO}_4} = 0,08 \text{ mol} < 0,12 \text{ mol}$.

2^η περίπτωση:

Το άλας οξέος (Β) να είναι το HCOOK . Τότε:



$$\text{Αντιδρ.} \quad 0,1 \quad 0,1 \cdot \frac{4}{10} = 0,04$$

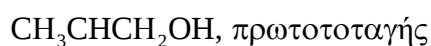
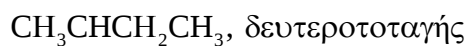
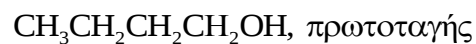
Δεκτό.

Επειδή καταναλώθηκαν $n_{\text{KMnO}_4} = 0,08 \text{ mol} > 0,04 \text{ mol}$ θα πρέπει να οξειδώνεται

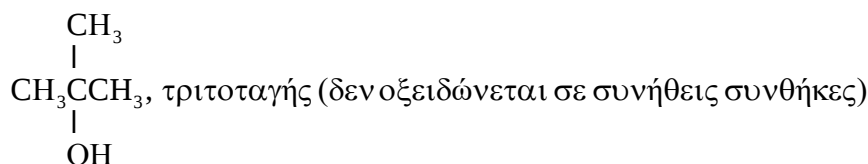
και η αλκοόλη Γ καθώς υπολείπονται $n'_{\text{KMnO}_4} = (0,08 - 0,04) \text{ mol} = 0,04 \text{ mol}$. Επίσης

η αλκοόλη θα πρέπει να έχει 4 άτομα C επειδή ο εστέρας έχει 5 άτομα C.

Τα ισομερή της αλκοόλης Γ είναι:

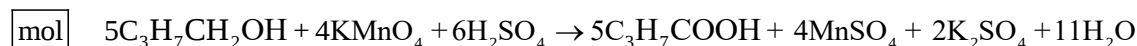


και



Οπότε στη συνέχεια διακρίνουμε δύο υποπεριπτώσεις:

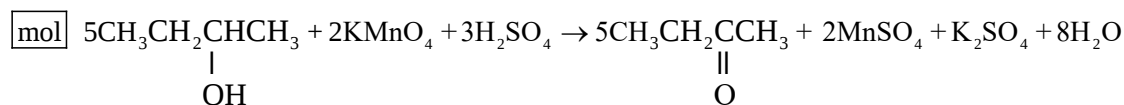
i) Η αλκοόλη (Γ) να είναι πρωτοταγής, οπότε:



$$\text{Αντιδρ.} \quad 0,1 \quad 0,1 \cdot \frac{4}{5} = 0,08$$

Άτοπο αφού $0,08 \text{ mol} \neq 0,04 \text{ mol}$.

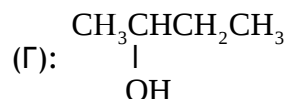
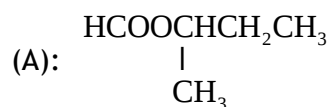
ii) Η αλκοόλη (Γ) να είναι δευτεροταγής, οπότε:



$$\text{Αντιδρ.} \quad 0,1 \quad 0,1 \cdot \frac{2}{5} = 0,04$$

Δεκτό.

Επομένως, η αλκοόλη Γ είναι η 2-βουτανόλη και οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων (Α), (Β) και (Γ) είναι:



Δ2.

α) Έστω ότι το αρχικό μείγμα M1 αποτελείται από $x \text{ mol C}_v\text{H}_{2v+2}\text{O}$ και $y \text{ mol C}_\mu\text{H}_{2\mu+2}\text{O}$.

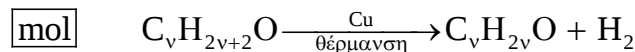
Από τη μάζα του αρχικού μείγματος M1 έχουμε:

$$\boxed{x \cdot (14v + 18) + y(14\mu + 18) = 33} \quad (1)$$

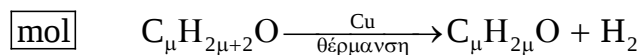
Με βάση τους Μ.Τ. το μείγμα M1 μπορεί να αποτελείται από

- i) δύο κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες,
- ii) μία κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη και έναν κορεσμένο μονοσθενή αιθέρα,
- iii) δύο κορεσμένους μονοσθενείς αιθέρες.

Δεδομένου ότι και οι δύο ενώσεις του μείγματος οξειδώθηκαν κατά την καταλυτική αφυδρογόνωση προς τις αντίστοιχες καρβονυλικές ενώσεις, συμπεραίνεται ότι είναι και οι δύο κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες.



$$\text{Αντιδρ.} \quad x \quad x$$



Αντιδρ. y y

- Από τα δεδομένα του πειράματος στο M2α, προκύπτει ότι μία τουλάχιστον ένωση στο μείγμα M2 να είναι αλδεΐδη.
- Από τα δεδομένα του πειράματος στο M2β προκύπτει ότι προσθέτοντας HCN θα σχηματιστούν οι αντίστοιχες κυανυδρίνες που με υδρόλυση με H₂O θα δώσουν τα αντίστοιχα υδροξυ-οξέα. Το μόνο υδρόξυ-οξύ που οξειδώνεται ελευθερώνοντας CO₂ είναι το υδροξυ-αιθανικό οξύ (HOCH₂COOH). Συνεπώς στο μείγμα M2 περιέχεται η φορμαλδεΐδη (CH₂=O), που σημαίνει ότι η μία ένωση στο αρχικό μείγμα M1 θα είναι η μεθανόλη (CH₃OH). Έστω ότι είναι η ένωση με τα x mol.

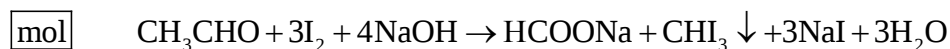
Άρα $\boxed{v=1}$ (2)

- Από τα δεδομένα του πειράματος στο M2γ προκύπτει ότι η άλλη καρβονυλική ένωση του μείγματος δίνει την ιωδοφορμική. Διακρίνουμε τις εξής εκδοχές:

Εκδοχή 1: Η 2^η καρβονυλική ένωση του μείγματος M2 να είναι αλδεΐδη που δίνει την ιωδοφορμική. Όμως, η μοναδική κορεσμένη μονοσθενής αλδεΐδη που δίνει την ιωδοφορμική είναι η CH₃CHO, που σημαίνει ότι η άλλη ένωση στο αρχικό μείγμα M1 θα είναι η CH₃CH₂OH.

Άρα $\boxed{\mu=2}$ (3)

Επίσης, από την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:



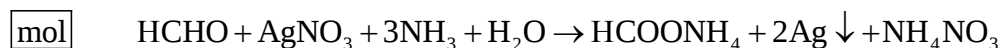
Αντιδρ. $\frac{y}{3}$ $\frac{y}{3}$

$$\frac{y}{3} \text{ mol} = \frac{39,4}{394} \text{ mol} \Rightarrow \boxed{y=0,3} \quad (4)$$

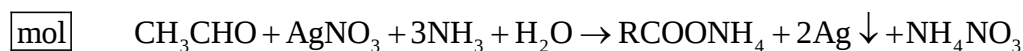
Από (1), (2), (3) και (4) προκύπτει ότι

$$x \cdot (14 \cdot 1 + 18) + 0,3(14 \cdot 2 + 18) = 33 \Rightarrow 32x + 13,8 = 33 \Rightarrow \boxed{x=0,6}.$$

Από τα στοιχειομετρικά δεδομένα πειράματος στο M2α έχουμε:



Αντιδρ. $\frac{0,6}{3}$ $\frac{2 \cdot 0,6}{3}$



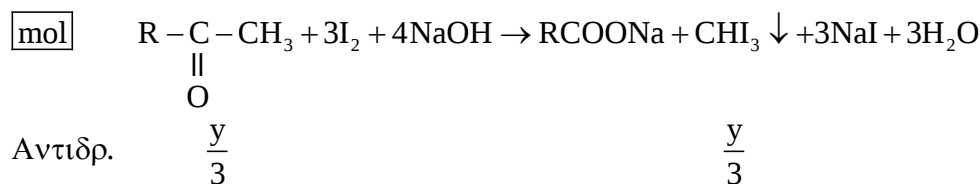
Αντιδρ. $\frac{0,3}{3}$ $\frac{2 \cdot 0,3}{3}$

Οπότε:

$$\left(\frac{2 \cdot 0,6}{3} + \frac{2 \cdot 0,3}{3} \right) \text{ mol} = \frac{64,8}{108} \text{ mol} \Rightarrow 0,6 = 0,6 \text{ ΔΕΚΤΟ.}$$

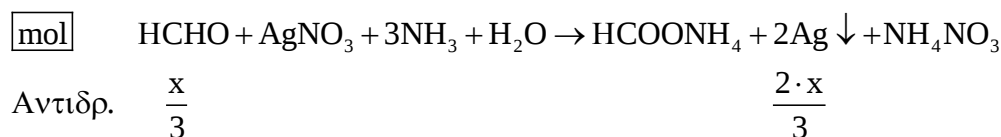
Εκδοχή 2: Η 2^η καρβονυλική ένωση του μείγματος M2 είναι κετόνη που δίνει την ιωδοφορμική.

Από την στοιχειομετρία της ιωδοφορμικής έχουμε:



$$\frac{y}{3} \text{ mol} = \frac{39,4}{394} \text{ mol} \Rightarrow \boxed{y = 0,3} \quad (3')$$

Από τα στοιχειομετρικά δεδομένα πειράματος στο Μ2α έχουμε:



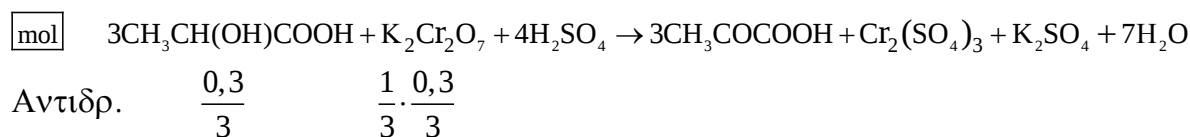
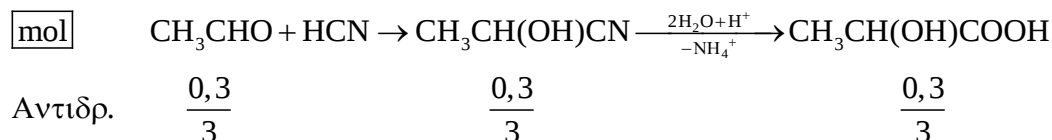
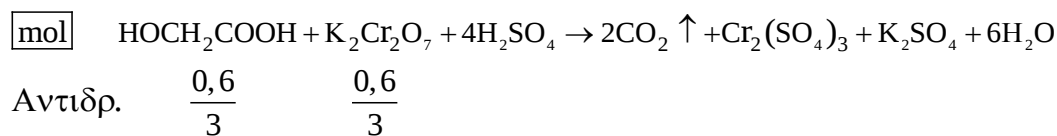
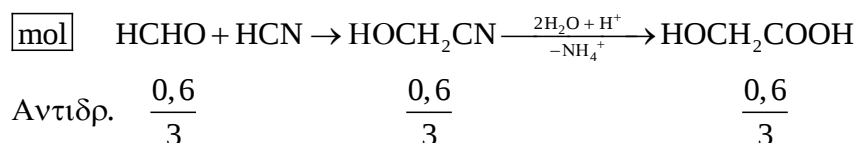
$$\frac{2 \cdot x}{3} \text{ mol} = \frac{64,8}{108} \text{ mol} \Rightarrow x = 0,9 \quad (4')$$

Από (1), (2), (3') και (4') προκύπτει ότι

$$0,9 \cdot 32 + 0,3(14 \cdot \mu + 18) = 33 \Rightarrow 28,8 + 4,2\mu + 5,4 = 33 \Rightarrow 4,2\mu = -1,2 \text{ ΑΤΟΠΟ}.$$

Επομένως ΔΕΚΤΗ είναι μόνο η εκδοχή 1 και το αρχικό μείγμα είχε την ακόλουθη σύσταση CH_3OH 0,6 mol και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 0,3 mol.

Β) Για το μείγμα Μ3 έχουμε:



$$\text{Οπότε: } n_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = C_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V \Rightarrow \frac{0,6}{3} \text{ mol} + \frac{0,3}{9} \text{ mol} = \frac{1}{3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot V \Rightarrow V = 0,7 \text{ L}.$$

Άρα, ο μέγιστος όγκος οξινισμένου διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ με συγκέντρωση $\frac{1}{3} \text{ M}$ που το μείγμα Μ3 μπορεί να αλλάξει το χρώμα του από πορτοκαλί σε πράσινο είναι 0,7 L.

Ημερομηνία τροποποίησης: 22/04/2022

Επιμέλεια: Βατούγιος Πέτρος - Χριστοπούλου Στέλλα

Επιστημονικός έλεγχος: Αποστολόπουλος Κωνσταντίνος - Γιαλούρης Παρασκευάς