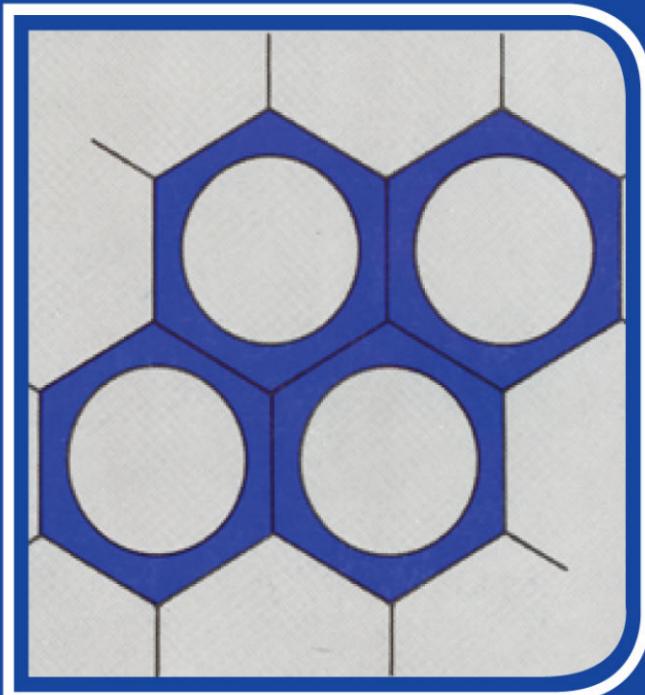




ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ





ΛΥΣΕΙΣ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΧΗΜΕΙΑΣ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

ΠΑΥΛΟΥ ΟΔ. ΣΑΚΕΛΛΑΡΙΔΗ
ΚΑΘΗΓΗΤΟΥ Ε.Μ.Π.



ΑΘΗΝΑ
1998

ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΕΚΔΟΣΕΩΝ ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

Μιχαήλ Αγγελόπουλος, ομ. καθηγητής ΕΜΠ, Πρόεδρος.

Αλέξανδρος Σταυρόπουλος, ομ. καθηγητής Πανεπιστημίου Πειραιώς, Αντιπρόεδρος.

Ιωάννης Τεγόπουλος, καθηγητής ΕΜΠ.

Σταμάτης Παλαιοκρασάς, Ηλεκτρολόγος Μηχανικός, Σύμβουλος Παιδαγωγικού Ινστιτούτου.

Χρήστος Σιγάλας, Δ/ντής Σπ. Δευτ. Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.

Σύμβουλος εκδόσεων του Ιδρύματος **Κ. Α. Μανάφης**, καθηγ. Φιλ. Σχολής Παν/μίου Αθηνών.

Γραμματέας της Επιτροπής, **Γεώργιος Ανδρεάκος**.

Διατελέσαντα μέλη ή σύμβουλοι της Επιτροπής

Γεώργιος Κακριδής (1955-1959) Καθηγητής ΕΜΠ, **Άγγελος Καλογεράς** (1957-1970) Καθηγητής ΕΜΠ, **Δημήτριος Νιάνιας** (1957-1965) Καθηγητής ΕΜΠ, **Μιχαήλ Σπετσιέρης** (1956-1959), **Νικόλαος Βασιώπης** (1960-1967), **Θεόδωρος Κουζέλης** (1968-1976) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, **Παναγιώτης Χατζηιωάννου** (1977-1982) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, **Αλέξανδρος Ι. Παππάς** (1955-1983) Καθηγητής ΕΜΠ, **Χρυσόστομος Καβουνίδης** (1955-1984) Μηχ. Ηλ. ΕΜΠ, **Γεώργιος Ρούσσος** (1970-1987) Χημ.-Μηχ. ΕΜΠ, Δρ. **Θεόδοσιος Παπαθεοδοσίου** (1982-1984) Δ/ντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, **Ιγνάτιος Χατζηευστρατίου** (1985-1988) Μηχανολόγος, Δ/ντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, **Γεώργιος Σταματίου** (1988-1990) Ηλεκτρολόγος ΕΜΠ, Δ/ντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ, **Σωτ. Γκλαβάς** (1989-1993) Φιλόλογος, Δ/ντής Σπουδών Δευτεροβάθμιας Εκπαιδεύσεως ΥΠΕΠΘ.

Επιμέλεια ασκήσεων: Ζαφείρης Λοϊζός

Αικατερίνη - Ιωάννα Χαραλάμπους - Σπυρίδη

ΠΡΟΛΟΓΟΣ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ

Το βιβλίο των ασκήσεων αποτελεί αναπόσπαστο μέρος του βιβλίου της Θεωρίας, το ίδιο απαραίτητο και όχι λιγότερο σπουδαίο από αυτό, μια και η παράθεση λυμένων ασκήσεων αποτελεί συνέχεια της διδασκαλίας για την εφαρμογή και τον έλεγχο των γνώσεων της Θεωρίας.

Τα θετικά μαθήματα διαθέτουν ένα σπουδαίο μέσο στην προσπάθεια για μόρφωση. Η φύση τους είναι τέτοια, που επιτρέπει στο μαθητή να επαληθεύει, όποτε θελήσει, τα συμπεράσματά της μελέτης του και να ελέγχει σε κάθε στιγμή τὸ ποσοστό των γνώσεών του. Στη δυνατότητα αυτή ακριβώς τεράστιο βοήθημα αποτελούν οι ασκήσεις. Η μελέτη και η ορθή λύση τους, με τον δύναται απλούστερο τρόπο, είναι η μοναδική ίσως απόδειξη όχι μόνο για το βαθμό αξιοποιήσεως της μελέτης του μαθητή, αλλά και για το δι τη μελέτη του βρίσκεται σε σωστό δρόμο, μακριά από παρανοήσεις που μπορεί να δημιουργήσουν μια αποτυχημένη έκφραση ή μια δύσκολη και πολυαύγατη περίπτωση.

Ακόμα η προσφορά των ασκήσεων έχει και μιαν άλλη σπουδαιότητα: **Ψυχολογική.** Βοηθά τον μαθητή να αποκτήσει εμπιστοσύνη στις γνώσεις του και να νοιώσει ικανοποίηση για το αποτέλεσμα των προσπαθειών του. Γιατί η εμπιστοσύνη του καθενός, που προσπαθεί να μορφωθεί, προς τον εαυτό του δεν είναι παράγων που μπορεί κανείς να τον παραβλέψει. Εμπιστοσύνη που αυξάνεται και ενισχύεται από τη σκέψη και την πεποίθηση δι τη δεν πάει χαμένος ο κόπος της μελέτης του. Και καλύτερη απόδειξη γι' αυτό από την δάκηση δεν υπάρχει. Όλες οι σκέψεις αυτές περιλαμβάνονται με μεγάλη απλότητα στην παρακάτω φράση του μεγάλου φυσικού λόρδου **ΚΕΛΒΙΝ (ΤΟΜΣΩΝ):**

«...Όταν αυτό που λες μπορείς να το υπολογίσεις και να το εκφράσεις με αριθμούς, τότε ασφαλώς ξέρεις κάτι γι' αυτό...»

Ο συγγραφέας

ΠΙΝΑΚΑΣ ΤΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός	Όνομασία	Σύμβολο	Ατομικό βάρος	Ατομικός αριθμός
Άζωτο	N	14,008	7	Μολυβδανίο	Mo	95,95	42
Αίνισταΐνιο	Es	254	99	Μόλιβδος	Pb	207,21	82
Ακτίνιο	Ac	227	89	Μπερκέλιο	Bk	243	97
Αμερίκιο	Am	241	95	Νάτριο	Na	22,997	11
Άνθρακας	C	12,01	6	Νέο	Ne	20,183	10
Αντιμόνιο	Sb	121,76	51	Νεοδύμιο	Nd	144,27	60
Αργίλιο	Al	26,97	13	Νεπτούνιο	Np	239	93
Αργό	Ar	39,994	18	Νικέλιο	Ni	58,69	28
Άργυρος	Ag	107,880	47	Νιόβιο	Nb	92,91	41
Αραενικό	As	74,91	33	Νομπέλιο	No	253	102
Ασφέστιο	Cs	40,08	20	Ξένο	Xe	131,3	54
Άστατο	At	210	85	Τόλμιο	Ho	164,94	67
Άφνιο	Hf	178,6	72	Οξυγόνο	O	16,000	8
Βανάδιο	V	50,95	23	Τσιμιο	Os	190,2	76
Βάριο.	Ba	137,36	56	Ουράνιο	U	238,07	92
Βηρύλλιο	Be	9,013	4	Παλλάδιο	Pd	106,7	46
Βισμούθιο	Bi	209,00	83	Πολύτιο	Po	210	84
Βολφράμιο	W	183,92	74	Πλουτώνιο	Pu	239	94
Βόριο	B	10,82	5	Πρασεοδύμιο	Pr	140,92	59
Βρώμιο	Br	79,916	35	Προμήθειο	Pm	145	61
Γαδολίνιο	Gd	158,9	84	Πρωτακτίνιο	Pa	231	91
Γάλλιο	Ga	69,72	31	Πυρίτιο	Si	28,09	14
Γερμάνιο	Ge	72,60	32	Ράδιο	Ra	226,05	88
Δημήτριο	Ce	140,13	58	Ραδόνιο	Rn	222	86
Δυστρόπτο	Dy	162,46	66	Ρήνιο	Re	186,31	75
Έρβιο	Er	167,2	68	Ρόδιο	Rh	102,91	45
Ευρύτιο	Eu	152,0	63	Ρουβίδιο	Rb	85,48	37
Ζιρκόνιο	Zr	91,22	40	Ρουθήνιο	Ru	101,7	44
Ήλιο	He	4,003	2	Σαράριο	Sm	150,43	62
Θάλιο	Tl	204,39	81	Σελήνια	Se	78,96	34
Θείο	S	32,08	16	Σίδηρος	Fe	55,85	26
Θόριο	Th	232,12	90	Σκάνδιο	Sc	44,96	21
Θούλιο	Tm	169,4	89	Στρόντιο	Sr	87,63	38
Τινόιο	In	114,76	49	Ταντάλιο	Ta	180,88	73
Ιρίδιο	Ir	193,1	77	Τελλούριο	Te	127,61	52
Ιώδιο	J	126,91	53	Τέρβιο	Tb	159,20	65
Κάδμιο	Cd	112,41	48	Τεχνήτιο	Tc	98,91	43
Καίσιο	Cs	132,91	55	Ττπάνιο	Ti	47,90	22
Κάλιο	K	39,100	19	Υδράργυρος	Hg	200,61	80
Καλιφόρνιο	Cf	244	98	Υδρογόνο	H	1,008	1
Κασσίτερος	Sn	118,70	50	Υπτέρβιο	Yb	173,04	70
Κιούριο	Cm	242	96	Υττριο	Y	88,92	39
Κοβάλτιο	Co	58,94	27	Φθόριο	F	19,000	9
Κρυπτό	Kr	83,80	36	Φράγκιο	Fr	221	87
Λανθάνιο	La	138,92	57	Φωσφόρος	P	30,97	15
Λευκόχρυσος	Pt	195,23	78	Χαλκός	Cu	63,542	29
Λίθιο	Li	8,940	3	Χλώριο	Cl	35,457	17
Λουτέτιο	Lu	175,00	71	Χρυσός	Au	197,2	79
Λωρένσιο	Lr	257	103	Χρώμιο	Cr	52,01	24
Μαγγάνιο	Mn	54,93	25	Ψευδάργυρος	Zn	65,38	30
Μαγνησίο	Mg	24,32	12				
Μοντελέβιο	Md	256	101				

**ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ
ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ**



1954

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ**

- Mία σταγόνα νερού δύκου 0,050 ml εισάγεται σε δοχείο δύκου 1 lt, το οποίο είναι εντελώς κενό. Εάν η θερμοκρασία διατηρείται στους 27°C, πόσο νερό θα παραμείνει σε υγρή φάση; Η πυκνότητα του νερού στους 27°C είναι 0,9965 g/ml και η τάση ατμών του 26,7 mm Hg.**

Λύση:

Το νερό, που θα εξαερωθεί, θα έχει πίεση ίση προς την τάση ατμών του για τη θερμοκρασία των 27°C (26,7 mm Hg). Επομένως από την καταστατική εξίσωση των τελείων αερίων $PV = nRT \Rightarrow PV = \frac{m}{MB} RT$ μπορεί να υπολογισθεί η μάζα m του νερού, που βρίσκεται σε αέρια κατάσταση:

$$m = \frac{PV(MB_{H_2O})}{RT}$$

$$\text{όπου: } P = 26,7 \text{ mm Hg} = \frac{26,7}{760} = 0,03513 \text{ atm}$$

$$V = 1 \text{ lt}$$

$$MB_{H_2O} = 18$$

$$T = 27^\circ\text{C} = 27 + 273 = 300^\circ\text{K}$$

$$R = 0,082 \text{ lt atm/mole } ^\circ\text{K}$$

$$\Rightarrow m = \frac{0,03513 \cdot 1 \cdot 18}{0,082 \cdot 300} = 0,0257 \text{ g (μάζα } H_2O \text{ που εξαερώθηκε)}$$

Η αρχική μάζα του νερού είναι:

$$m = d \cdot V = 0,9965 \cdot 0,050 = 0,0498 \text{ g}$$

$$\text{Επομένως σε υγρή φάση παραμένουν } 0,0498 - 0,0257 = 0,0241 \text{ g } H_2O.$$

- Να βρεθεί η τάση ατμών διαλύματος, που προκύπτει από τη διάλυση 43,68 g ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) σε 245 ml νερού στους 25°C. Στη θερμοκρασία αυτή η πυκνότητα του νερού είναι 0,9971 g/ml και η τάση των ατμών του 23,756 mm Hg.**

Λύση:

Από το νόμο του Raoult έχουμε:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N}{n + N} \Rightarrow P = P_0 \cdot \frac{N}{n + N}$$

όπου: P = η τάση ατμών του διαλύματος

P_0 = η τάση ατμών του H_2O = 23,756 mm Hg

$$N = \text{moles } H_2O = \frac{m_{H_2O}}{MB_{H_2O}} = \frac{d \cdot V}{MB} = \frac{0,9971 \cdot 245}{18} = 13,57 \text{ moles}$$

$$n = \text{moles ζάχαρης} = \frac{m_{ζάχαρης}}{MB_{ζάχαρης}} = \frac{43,68}{342} = 0,1277 \text{ mole}$$

$$\Rightarrow P = 23,756 \cdot \frac{13,57}{0,1277 + 13,57} \Rightarrow P = 23,534 \text{ mm Hg}$$

3. Να υπολογισθεί η τάση ατμών υδατικού διαλύματος γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) περιεκτικότητας 10% κ.β. στους 30°C. Η τάση ατμών του νερού στους 30°C είναι 31,8 mm Hg.

Λύση:

Από το νόμο του Raoult έχουμε:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N}{n + N} \quad (1)$$

όπου: P = η τάση ατμών του διαλύματος

P_0 = η τάση ατμών του H_2O = 31,8 mm Hg

N = moles H_2O

n = moles γλυκόζης

Επειδή το διάλυμα είναι 10% κ.β. σε γλυκόζη θεωρούμε ότι στα 100 g διαλύματος έχουμε 10 g γλυκόζης και 90 g H_2O .

$$\text{Έποι,} \quad N = \frac{M_{H_2O}}{MB_{H_2O}} = \frac{90}{18} = 5 \text{ moles } H_2O \text{ και}$$

$$n = \frac{m_{γλυκόζης}}{MB_{γλυκόζης}} = \frac{10}{180} = 0,0555 \text{ mole γλυκόζης}$$

$$\text{Από την (1) έχουμε:} \quad P = P_0 \cdot \frac{N}{n + N} \Rightarrow$$

$$P = 31,8 \cdot \frac{5}{0,0555 + 5} \Rightarrow P = 31,45 \text{ mm Hg}$$

4. Όταν διαλυθούν 2,182 g μιας ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) σε 100 g τετραχλωράνθρακα (CCl_4) η τάση ατμών του τετραχλωράνθρακα μειώνεται από 85,513 mm Hg σε 83,932 mm Hg. Να υπολογισθεί το μοριακό βάρος της ενώσεως.

Λύση:

$$\text{Το MB της ενώσεως είναι: } MB = \frac{m}{n} = \frac{2,182}{n} \quad (1)$$

όπου n = moles της ενώσεως στο διάλυμα.

Από το νόμο του Raoult έχομε:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{N}{n+N} \Rightarrow n = \frac{N(P_0 - P)}{P} \quad (2)$$

όπου: P = η τάση ατμών του διαλύματος = 83,932 mm Hg

P_0 = η τάση ατμών του CCl_4 = 85,513 mm Hg

$$N = \text{moles } CCl_4 = \frac{m_{CCl_4}}{MB_{CCl_4}} = \frac{100}{154} = 0,649 \text{ mole } CCl_4$$

n = moles διαλυμένης ενώσεως

$$\text{'Ετσι η (2) δίνει } n = \frac{0,649 (85,513 - 83,932)}{83,932} \Rightarrow$$

$$n = 0,012225 \text{ mole διαλυμένης ενώσεως}$$

$$\text{Από την (1) } \Rightarrow MB = \frac{2,182}{0,012225} \Rightarrow MB = 178,486$$

5. Ποιο είναι το σημείο ζέσεως του διαλύματος, που προκύπτει από τη διάλυση 4,26 g γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) σε 87,9 g νερού; Η ζεσεοσκοπική σταθερά για το νερό δίνεται ίση με 0,52°C.

Λύση:

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως του νερού, που προκαλείται από την προσθήκη γλυκόζης, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \quad (1)$$

όπου: $\Delta\theta_b$ = ανύψωση σημείου ζέσεως διαλύματος

K_b = 0,52°C

m = μάζα διαλυμένης ουσίας = 4,26 g

$$m_1 = \text{μάζα διαλύτη} = 87,9 \text{ g}$$

$$M = \text{MB διαλυμένης ουσίας (γλυκόζης)} = 180$$

$$\text{Έτσι η (1) δίνει } \Delta\theta_b = 0,52 \cdot \frac{4,26 \cdot 1000}{180 \cdot 87,9} = 0,14^\circ\text{C}$$

Επειδή το σημείο ζέσεως του νερού είναι 100°C το σημείο ζέσεως του διαλύματος θα είναι $100 + \Delta\theta_b = 100^\circ\text{C} + 0,14^\circ\text{C} = 100,14^\circ\text{C}$.

6. Ποιο είναι το σημείο πήξεως διαλύματος, που προκύπτει από τη διάλυση $17,9 \text{ g}$ ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$) σε $47,6 \text{ g}$ νερού; Η κρυοσκοπική σταθερά για το νερό δίνεται ίση με $1,86^\circ\text{C}$.

Λύση:

Η ταπείνωση του σημείου πήξεως του νερού, που προκαλείται από την προσθήκη της ζάχαρης, υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\Delta\theta_f = K_f \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \quad (1)$$

όπου: $\Delta\theta_f$ = ταπείνωση του σημείου πήξεως του διαλύματος

K_f = κρυοσκοπική σταθερά του νερού = $1,86^\circ\text{C}$

m = μάζα διαλυμένης ουσίας = $17,9 \text{ g}$

M = 342 (MB ζάχαρης)

m_1 = μάζα διαλύτη = $47,6 \text{ g}$

$$\text{Έτσι η (1) δίνει: } \Delta\theta_f = 1,86 \cdot \frac{17,9 \cdot 1000}{342 \cdot 47,6} = 2,045^\circ\text{C}$$

Επειδή το σημείο πήξεως του νερού είναι 0°C , το σημείο πήξεως του διαλύματος θα είναι $0^\circ\text{C} - 2,045^\circ\text{C} = -2,045^\circ\text{C}$.

7. Πόσα moles ενώσεως (Ιμη ηλεκτρολύτη) πρέπει να διαλυθούν σε 890 g οξικού οξέος, ώστε το διάλυμα να ζέει στους $120,2^\circ\text{C}$; Αν το μοριακό βάρος της ενώσεως, που θα διαλυθεί, είναι 45 , πόσα g από αυτή θα απαιτηθούν; Το σημείο ζέσεως του οξικού οξέος είναι $118,5^\circ\text{C}$ και η ζεσεοσκοπική του σταθερά $3,07^\circ\text{C}$.

Λύση:

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως, που προκαλείται από την προσθήκη της ενώσεως στο οξικό οξύ, είναι: $\Delta\theta_b = 120,2 - 118,5 \Rightarrow \Delta\theta_b = 1,7^\circ\text{C}$.

Έστω ότι πρέπει να διαλυθούν x moles της ενώσεως. Αφού το MB ενώσεως είναι ίσο προς 45 τότε η μάζα (m) αυτής θα είναι:

$$m = x \cdot 45 \quad (1)$$

$$\text{Στη σχέση } \Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1}$$

$$\text{Αντικαθιστώντας το λόγο } \frac{m}{M} \text{ με το } x \text{ έχουμε: } \Delta\theta_b = K_b \frac{x \cdot 1000}{m_1} \Rightarrow \\ x = \frac{\Delta\theta_b \cdot m_1}{K_b \cdot 1000}$$

όπου: x = moles διαλυμένης ενώσεως

$$K_b = 3,07^\circ\text{C}$$

$$m_1 = 890 \text{ g}$$

$$\Delta\theta_b = 1,7^\circ\text{C}$$

$$\Rightarrow x = \frac{1,7 \cdot 890}{3,07 \cdot 1000} = 0,4928 \text{ mole ενώσεως}$$

Από την (1) έχομε: $m = 0,4928 \cdot 45 \Rightarrow$
 $m = 22,176 \text{ g ενώσεως.}$

8. Πόσα g λεμονενίου ($C_{10}H_{18}$) πρέπει να διαλυθούν σε 50 g βενζολίου ώστε το διάλυμα να ζει στους $83,51^\circ\text{C}$; Το σημείο ζέσεως του καθαρού βενζολίου είναι $80,15^\circ\text{C}$ και η ζεσεοσκοπική του σταθερά $2,53^\circ\text{C}$.

Λύση:

Η ανύψωση του σημείου ζέσεως είναι $\Delta\theta_b = 83,51 - 80,15 = 3,36^\circ\text{C}$

$$\text{Από τη σχέση: } \Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \Rightarrow$$

$$m = \Delta\theta_b \cdot \frac{M \cdot m_1}{K_b \cdot 1000}$$

όπου: m = μάζα διαλυμένης ενώσεως (λεμονενίου)

$$m_1 = 50 \text{ g διαλύτη (βενζολίου)}$$

$$M = M_{\text{λεμονενίου}} = 136$$

$$K_b = 2,53^\circ\text{C}$$

$$\Delta\theta_b = 3,36^\circ\text{C}$$

$$\text{Έτσι: } m = 3,36 \cdot \frac{136 \cdot 50}{2,53 \cdot 1000} \Rightarrow m = 9,03 \text{ g λεμονενίου}$$

9. Υδατικό διάλυμα 60 g, που περιέχει 6 g ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη), ζει στους $100,41^\circ\text{C}$. Ποιο είναι το μοριακό βάρος της ενώσεως; Δίνεται η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού ίση με $0,52^\circ\text{C}$.

Λύση:

$$\text{Από τη σχέση: } \Delta\theta_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \Rightarrow$$

$$M = K_b \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta \theta_b \cdot m_1} \quad (1)$$

Αλλά, στα 60 g διαλύματος έχομε:

$$m = \text{μάζα διαλυμένης ενώσεως} = 6 \text{ g}$$

$$m_1 = \text{μάζα διαλύτη} = 60 - 6 = 54 \text{ g}$$

Επειδή το διάλυμα είναι υδατικό και το σημείο ζέσεως του νερού είναι 100°C έχομε:

$$\Delta \theta_b = 100,41^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C} = 0,41^\circ\text{C}$$

$$K_b = 0,52^\circ\text{C} \text{ και } M = \text{το μοριακό βάρος της ενώσεως}.$$

Επομένως, αντικαθιστώντας στην (1), έχομε:

$$M = 0,52 \cdot \frac{6 \cdot 1000}{0,41 \cdot 54} \Rightarrow$$

$$MB_{\text{ενώσεως}} = 140,92$$

- 10. Υδατικό διάλυμα ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) περιεκτικότητας 10% κ.β. έχει σημείο πήξεως $-0,93^\circ\text{C}$. Ποιο το μοριακό βάρος της ενώσεως; Η κρυοσκοπική σταθερά του νερού είναι $1,86^\circ\text{C}$.**

Λύση:

$$\text{Από τη σχέση: } \Delta \theta_f = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \Rightarrow$$

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta \theta_f \cdot m_1}$$

Αλλά 10% κ.β. διάλυμα σημαίνει ότι στα 100 g θα έχομε:

$$m = \text{μάζα διαλυμένης ενώσεως} = 10 \text{ g}$$

$$m_1 = \text{μάζα H}_2\text{O} = 90 \text{ g}$$

$$\Delta \theta_f = 0 - (-0,93) = 0,93^\circ\text{C}$$

$$K_f = 1,86^\circ\text{C}$$

$$M = MB \text{ της ενώσεως}$$

$$\text{Επομένως έχομε: } M = 1,86 \cdot \frac{10 \cdot 1000}{0,93 \cdot 90} \Rightarrow MB_{\text{ενώσεως}} = 222,22$$

- 11. Όταν διαλυθούν 13 g ενώσεως (μη ηλεκτρολύτη) σε 650 g νερού, το διάλυμα στερεοποιείται στους $-0,80^\circ\text{C}$. Να υπολογισθεί το ακριβές μοριακό βάρος της διαλυμένης ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι περιέχει 52,17% C, 34,78% O και 13,05% H. Δίνονται η κρυοσκοπική σταθερά του νερού $1,86^\circ\text{C}$ και τα ατομικά βάρη C = 12,011, H = 1,008 και O = 15,999.**

Λύση:

$$\text{Από τη σχέση: } \Delta\theta_f = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{M \cdot m_1} \Rightarrow$$

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{\Delta\theta_f \cdot m_1}$$

$$\text{όπου: } K_f = 1,86^\circ\text{C}$$

$$m = 13 \text{ g}$$

$$m_1 = 650 \text{ g}$$

$$\Delta\theta_f = 0 - (-0,80) = 0,80^\circ\text{C}$$

$$M = MB_{\text{ενώσεως}}$$

$$\Rightarrow M = 1,86 \cdot \frac{13 \cdot 1000}{0,80 \cdot 650} \Rightarrow MB_{\text{ενώσεως}} = 46,5$$

Έστω δι έχομε την ένωση $C_xH_yO_z$ από το μοριακό βάρος της ενώσεως και την έκατοστιαία σύσταση βρίσκομε τον εμπειρικό τύπο της ενώσεως:

Στα 100 g ενώσεως υπάρχουν 52,17 g C, 13,05 g H και 34,78 g O
στα 46,5 g » » 12,011 x g C 1,008 y g H και 15,999 z g O

$$x = \frac{52,17 \cdot 46,5}{12,011 \cdot 100} \approx 2, \quad y = \frac{13,05 \cdot 46,5}{1,008 \cdot 100} \approx 6, \quad z = \frac{34,78 \cdot 46,5}{15,999 \cdot 100} \approx 1$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι $(C_2H_6O)_n$. Σύμφωνα με τον τύπο αυτό η ένωση έχει MB:

$$(12,011 \cdot 2 + 1,008 \cdot 6 + 15,999 \cdot 1)n = 46,069 n$$

Θα πρέπει δημος 46,069 n = 46,5, δηλαδή n ≈ 1. Επομένως ο μοριακός της τύπος είναι C_2H_6O και έχει ακριβές $MB = 46,069$.

- 12. a) Ποια είναι η ωσμωτική πίεση διαλύματος (μη ηλεκτρολύτη), του οποίου η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση είναι 1M στους 0°C ;**
β) Ποια είναι η μοριακή κατ' όγκο συγκέντρωση διαλύματος (μη ηλεκτρολύτη), του οποίου η ωσμωτική πίεση είναι 1 atm στους 0°C ; Ποιος όγκος του διαλύματος αυτού θα περιέχει 1 mole διαλυμένης ουσίας;

Λύση:

a) Από το νόμο του Van't Hoff:

$$\Pi \cdot V = nRT \Rightarrow$$

$$\Pi = \frac{nRT}{V} \quad (1)$$

όπου: $V = 1 \text{ lt}$

$n = \text{αριθμός moles διαλυμένης ουσίας} = 1 \text{ mole}$ (γιατί το διάλυμα είναι 1 M)

$$R = 0,082 \text{ lt atm/mole } ^\circ\text{K}$$

$$T = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$$

και αντικαθιστώντας στην (1) έχομε:

$$\Pi = 0,082 \cdot 273 \Rightarrow \Pi = 22,4 \text{ atm}$$

β) Από το νόμο του Van't Hoff $\Pi \cdot V = nRT$, επειδή ζητούμε τη μοριακότητα του διαλύματος, δηλαδή n/V , έχομε:

$$\frac{n}{V} = \frac{\Pi}{RT}$$

όπου: $\Pi = 1 \text{ atm}$

$$R = 0,082 \text{ lt.atm/mole.}^\circ\text{K}$$

$$T = 273^\circ\text{K}$$

$$\Rightarrow \frac{n}{V} = \frac{1}{0,082 \cdot 273} = 0,0447 \frac{\text{mole}}{\text{1 lt}} = 0,0447 \text{ M}$$

Το 1 lt διαλύματος περιέχει 0,0447 mole διαλυμένης ενώσεως

x; » » 1 mole » »

$$x = \frac{1}{0,0447} = 22,37 \text{ lt διαλύματος}$$

13. Υδατικό διάλυμα μιας υδατοδιαλυτής πρωτείνης 1% κ.ο. παρουσιάζει ωσμωτική πίεση 1 mmHg στους 25°C. Ποιο είναι το κατά προσέγγιση μοριακό βάρος της πρωτεΐνης;

Λύση:

Από το νόμο του Van't Hoff: $\Pi \cdot V = nRT$.

Επειδή $n = m/M_B$ έχομε:

$$\Pi \cdot V = \frac{m}{M_B} \cdot RT \Rightarrow$$

$$M_B = \frac{mRT}{\Pi \cdot V} \quad (1)$$

Διάλυμα 1% κ.ο. σημαίνει ότι στα 100 ml = 0,1 lt διαλύματος έχομε 1g διαλυμένης πρωτεΐνης και επομένως έχομε ότι: $V = 0,1 \text{ lt}$ και $m = 1 \text{ g}$. Επίσης δίδεται ότι:

$$\Pi = 1 \text{ mmHg} = \frac{1}{760} \text{ atm}$$

$$R = 0,082 \text{ lt. atm/}^\circ\text{K mole}$$

$$T = 25^\circ\text{C} \text{ ή } 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$$

και αντικαθιστώντας στην (1) έχομε:

$$MB = \frac{1 \cdot 0,082 \cdot 298}{\frac{1}{760} \cdot 0,1} \Rightarrow$$

$$MB = 185713,6$$

- 14. Υδατικό διάλυμα ενός πολυμερούς υλικού παρουσιάζει ασμωτική πίεση 0,40 mmHg, όταν η περιεκτικότητά του είναι 5 mg ανά g νερού σε θερμοκρασία 25°C. Ποιο το κατά προσέγγισή μοριακό βάρος του πολυμερούς; (Δεχόμαστε ότι η πυκνότητα του διαλύματος είναι ίση με 1 g/ml γιατί το διάλυμα είναι πολύ αραιό).**

Λύση:

Από το νόμο του Van't Hoff: $\Pi \cdot V = nRT$ αντικαθιστούμε για $n = m/MB$ και λύνομε προς MB , όποτε προκύπτει η σχέση:

$$MB = \frac{mRT}{\Pi \cdot V}$$

$$\text{όπου } m = 5 \text{ mg} = 0,005 \text{ g}$$

$$R = 0,082 \text{ lt. atm}/^\circ\text{K mole}$$

$$T = 25^\circ\text{C} \approx 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$$

$$V = 1 \text{ ml} = 0,001 \text{ lt.}$$

$$\Pi = 0,40 \text{ mmHg} = \frac{0,40}{760} \text{ atm}$$

$$\text{οπότε: } MB = \frac{0,005 \cdot 0,082 \cdot 298}{\frac{0,40}{760} \cdot 0,001} \Rightarrow$$

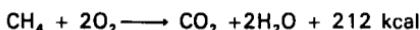
$$MB = 232142$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ
ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΣ
ΚΑΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΤΗΝ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ

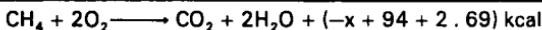
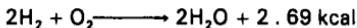
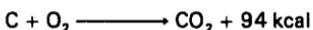
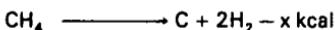
1. Η θερμότητα πλήρους καύσεως του μεθανίου είναι 212 kcal/mole. Να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μεθανίου, αν δίδονται η θερμότητα καύσεως του άνθρακα 94 kcal/mole και του υδρογόνου 69 kcal/mole.

Λύση:

Η καύση του μεθανίου δίνεται από την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα των αντιδράσεων καύσεως του άνθρακα και του υδρογόνου, που προκύπτουν από τη διάσπαση του μεθανίου:



Αλλά $-x + 94 + 2 \cdot 69 = 212 \Rightarrow$

$$x = 20 \text{ kcal}$$

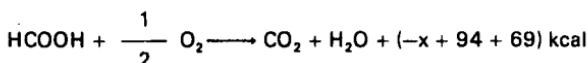
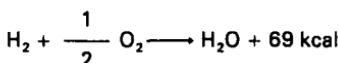
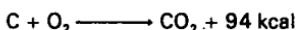
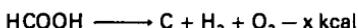
2. Από τα παρακάτω δεδομένα να υπολογισθεί η θερμότητα σχηματισμού του μυρμηκικού οξέος (HCOOH):

Θερμότητα καύσεως του άνθρακα: 94 kcal/mole

Θερμότητα καύσεως του υδρογόνου: 69 kcal/mole

Θερμότητα καύσεως του μυρμηκικού οξέος: 65,9 kcal/mole

Λύση:



Αλλά $-x + 94 + 69 = 65,9 \Rightarrow$
 $x = 97,1 \text{ kcal}$

3. Στους 920°C ο άνθρακας αντιδρά με το οξυγόνο σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



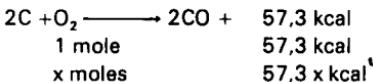
Στην ίδια θερμοκρασία ο άνθρακας αντιδρά με το διοξείδιο του άνθρακα κατά την ενδόθερμη αντίδραση:



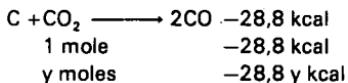
Ποια η αναλογία moles μίγματος οξυγόνου και διοξειδίου του άνθρακα ώστε κατά την αντίδραση του μίγματος με άνθρακα στους 920°C να μη παρατηρηθεί θερμική μεταβολή;

Λύση:

Έστω ότι το μίγμα περιέχει x moles O_2 και y moles CO_2 .



Δηλαδή από την αντίδραση αυτή θα εκλυθούν $57,3x$ kcal.



Δηλαδή η αντίδραση αυτή απορροφά $28,8$ y kcal.

Για να μην υπάρχει θερμική μεταβολή θα πρέπει:

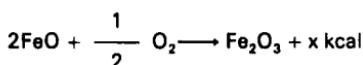
$$\begin{array}{rcl} 57,3x - 28,8y & & \\ \frac{x}{y} & = & \frac{28,8}{57,3} \Rightarrow \end{array}$$

$$\frac{x}{y} \approx \frac{1}{2}$$

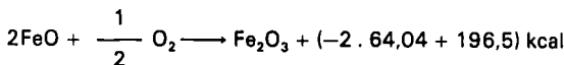
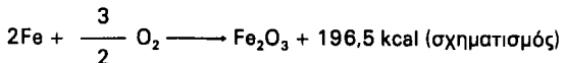
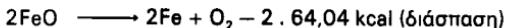
4. Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του σιδήρου είναι $64,04 \text{ kcal/mole}$ και του τριοξειδίου του σιδήρου $196,5 \text{ kcal/mole}$. Να υπολογισθεί η θερμότητα, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



Λύση:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να θεωρηθεί σαν άθροισμα των παρακάτω αντιδράσεων:

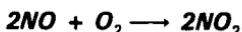


$$\text{Επομένως } x = -2 \cdot 64,04 + 196,5 \text{ kcal} \Rightarrow$$

$$x = 68,42 \text{ kcal}$$

Δηλαδή εκλύονται 68,42 kcal

5. Η θερμότητα σχηματισμού του μονοξειδίου του αζώτου (NO) είναι -720 cal/g και του διοξειδίου του αζώτου -176 cal/g . Να υπολογισθεί η θερμότητα, που απορροφάται ή εκλύεται κατά την αντίδραση:



Λύση:

Θερμότητα σχηματισμού του NO:

$$\begin{array}{l} \text{για το σχηματισμό 1 g NO απορροφώνται 720 cal} \\ \text{» » » 1 mole (= 30 g) NO » x; cal} \end{array}$$

$$x = 720 \cdot 30 = 21600 \text{ cal} = 21,6 \text{ kcal}$$

Θερμότητα σχηματισμού NO_2 :

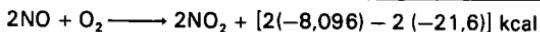
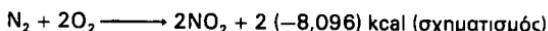
$$\begin{array}{l} \text{για το σχηματισμό 1 g } \text{NO}_2 \text{ απορροφώνται 176 cal} \\ \text{» » » 1 mole (= 46 g) } \text{NO}_2 \text{ » x; cal} \end{array}$$

$$x = 176 \cdot 46 = 8096 \text{ cal} = 8,096 \text{ kcal}$$

Έστω $x \text{ kcal}$ η θερμότητα που ζητείται:



Η αντίδραση αυτή μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι το άθροισμα των επόμενων αντιδράσεων:



(2)

Από τις (1) και (2) έχουμε:

$$x = 2(-8,096) - 2(-21,6) \text{ kcal} \Rightarrow x = 27,008 \text{ kcal}$$

Από τη δοθείσα αντίδραση **εκλύονται 27,008 kcal**

6. Να υπολογισθεί η θερμότητα, που εκλύεται ή απορροφάται κατά την αντίδραση:



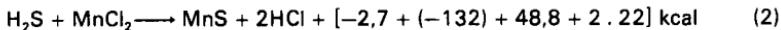
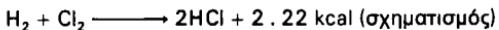
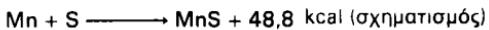
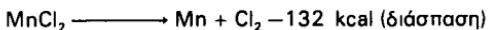
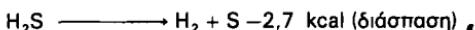
Δίνεται ότι οι θερμότητες σχηματισμού για τα H_2S , MnCl_2 , MnS και HCl είναι αντίστοιχα 2,7, 132, 48,8 και 22 kcal/mole.

Λύση:

Έστω x kcal η θερμότητα που ζητείται:



Από τα δεδομένα γνωρίζομε ότι:



Αλλά από τις (1) και (2) έχουμε:

$$x = -2,7 - 132 + 48,8 + 2 \cdot 22 \text{ kcal} \Rightarrow$$

$$x = -41,9 \text{ kcal}$$

Δηλαδή η δοθείσα αντίδραση **απορροφά 41,9 kcal**, είναι δηλαδή ενδόθερμη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1. Στους 8,2°C διάλυμα χλωροφορμίου ($CHCl_3$) όγκου 10 lt περιέχει 1,29 moles τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4) και $1,17 \cdot 10^{-2}$ mole διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε ισορροπία. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του τετροξειδίου του αζώτου στις παραπάνω συνθήκες.

Λύση:

Το τετροξείδιο του αζώτου δίσταται ως εξής:



Η σταθερά διαστάσεως είναι:

$$K = \frac{(NO_2)^2}{(N_2O_4)} \quad (1)$$

Για την κατάσταση ισορροπίας έχομε:

$$(NO_2) : \frac{1,17 \cdot 10^{-2}}{10} = 1,17 \cdot 10^{-3} \text{ mole/lt}$$

$$(N_2O_4) : \frac{1,29}{10} = 1,29 \cdot 10^{-1} \text{ mole/lt}$$

Επομένως η (1) μας δίνει:

$$K = \frac{(1,17 \cdot 10^{-3})^2}{(1,29 \cdot 10^{-1})} \Rightarrow K = 1,061 \cdot 10^{-6}$$

2. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του υδροϊώδίου στους 730,8 °K, αν είναι γνωστό ότι στη θερμοκρασία αυτή το υδροϊώδιο δίσταται κατά 22,3%, όταν η συγκέντρωσή του είναι 1 mole/lt.

Λύση:



Όταν δίστανται 2 moles HJ έχομε 1 mole H_2 και 1 mole J_2
 » δίσταται 1 mole HJ » $\frac{1}{2}$ -mole H_2 και $\frac{1}{2}$ mole J_2

Δίνεται ότι το HJ διίσταται κατά 22,3% όταν η συγκέντρωσή του είναι 1 mole/lit.

Έτσι διίστανται $\frac{22,3 \cdot 1}{100} = 0,223$ mole HJ και δίνουν $0,223/2$ mole H_2 και $0,223/2$ mole J_2 .

$$\text{Η σταθερά διαστάσεως είναι: } K = \frac{(H_2)(J_2)}{(HJ)^2} \quad (1)$$

Οι συγκεντρώσεις σε κατάσταση ισορροπίας θα είναι:

$$(H_2) = \frac{0,223}{2} \text{ mole/lit}$$

$$(J_2) = \frac{0,223}{2} \text{ mole/lit}$$

$$(HJ) = 1 - 0,223 = 0,777 \text{ mole/lit}$$

$$\text{Έτσι η (1) δίνει } K = \frac{\left(\frac{0,223}{2}\right)\left(\frac{0,223}{2}\right)}{(0,777)^2} = 2,059 \cdot 10^{-2}$$

3. Στους 1108°C βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας υδροβρώμιο, βρώμιο και υδρογόνο μέσα σε κλειστό δοχείο. Οι μερικές πιέσεις τους είναι $0,998 \text{ atm}$, $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ και $3,82 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$ αντίστοιχα. Να υπολογισθεί η σταθερά ισορροπίας του συστήματος (K_p).

Λύση:



$$K_p = \frac{P_{H_2} \cdot P_{Br_2}}{(P_{HBr})^2}, \text{ όπου: } P_{H_2} = P_{Br_2} = 3,82 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

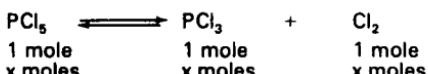
$$P_{HBr} = 0,998 \text{ atm}$$

Αντικαθιστώντας έχουμε:

$$K_p = \frac{(3,82 \cdot 10^{-3})(3,82 \cdot 10^{-3})}{(0,998)^2} \Rightarrow K_p = 14,65 \cdot 10^{-6}$$

4. Να υπολογισθεί το επί τοις εκατό ποσοστό της διαστάσεως του πενταχλωριούχου φωσφόρου στους 160°C , αν δίνεται ότι η σταθερά ισορροπίας για τη διάστασή του στη θερμοκρασία αυτή είναι ίση με $2,11 \cdot 10^{-2}$. Αρχή συγκέντρωση πενταχλωριούχου φωσφόρου: 1 mole/lit.

Λύση:



Έστω ότι διίστανται

Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας έχουμε:



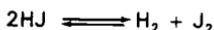
Η σταθερά διαστάσεως είναι:

$$K = \frac{(\text{PCl}_3)(\text{Cl}_2)}{(\text{PCl}_5)} \Rightarrow 2,11 \cdot 10^{-2} = \frac{x^2}{1-x} \Rightarrow \\ x^2 + 0,0211x - 0,0211 = 0$$

Η λύση της δευτεροβάθμιας εξισώσεως δίνει $x = 0,1351$ mole. Δηλαδή από το 1 mole PCl_5 δίσταται το 0,1351 του mole και επομένως το επί τοις εκατό ποσοστό της διαστάσεως του PCl_5 είναι $0,1351 \cdot 100 = 13,51\%$.

5. Σε κλειστό δοχείο και στους 730°K βρίσκονται σε ισορροπία υδροϊώδιο συγκέντρωσεως $1,27 \cdot 10^{-2}$ mole/lt, υδρογόνο συγκέντρωσεως $5,62 \cdot 10^{-3}$ mole/lt και ιώδιο. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση του ιωδίου, αν η σταθερά ισορροπίας για τη διάσταση του υδροϊώδιου στους 730°K είναι $2,06 \cdot 10^{-2}$.

Λύση:



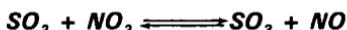
Έστω ότι η συγκέντρωση του J_2 είναι x moles/lit.

Δίνεται ότι: $(\text{HJ}) = 1,27 \cdot 10^{-2}$ mole/lit
 $(\text{H}_2) = 5,62 \cdot 10^{-3}$ mole/lit

Η σταθερά διαστάσεως της παραπάνω αντιδράσεως είναι:

$$K = \frac{(\text{H}_2)(\text{J}_2)}{(\text{HJ})^2} \Rightarrow \\ 2,06 \cdot 10^{-2} = \frac{(5,62 \cdot 10^{-3})x}{(1,27 \cdot 10^{-2})^2} \Rightarrow \\ x = 5,912 \cdot 10^{-4} \text{ mole/lit J}_2$$

6. Δοχείο περιέχει 0,8 mole διοξειδίου του θείου, 0,1 mole διοξειδίου του αζώτου, 0,6 mole τριαξειδίου του θείου και 0,4 mole μονοξειδίου του αζώτου σε ισορροπία:



Πόσα moles μονοξειδίου του αζώτου πρέπει να εισαχθούν στο δοχείο στην ίδια θερμοκρασία, ώστε να αυξηθεί η ποσότητα του διοξειδίου του αζώτου κατά 0,2 mole;

Λύση:



(1)

Πριν την προσθήκη και στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει:

$$K = \frac{(SO_3)(NO)}{(SO_2)(NO_2)} \quad (2)$$

Έστω V lt ο όγκος του δοχείου. Σύμφωνα με τον ορισμό της συγκεντρώσεως έχουμε:

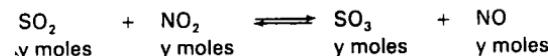
$$(SO_3) = \frac{0,6}{V} \text{ mole/l}, \quad (NO) = \frac{0,4}{V} \text{ mole/l}$$

$$(SO_2) = \frac{0,8}{V} \text{ mole/l}, \quad (NO_2) = \frac{0,1}{V} \text{ mole/l}$$

Έτσι η (2) δίνει:

$$K = \frac{(0,6/V)(0,4/V)}{(0,8/V)(0,1/V)} = 3$$

Έστω ότι πρέπει να προστεθούν x moles NO. Αυτό θα έχει ως συνέπεια τη μετατόπιση της ισορροπίας με αποτέλεσμα y moles από τα x να αντιδράσουν:



Έτσι η σύσταση του μίγματος μετά την προσθήκη των x moles είναι:

$$SO_2: (0,8 + y) \text{ moles}$$

$$NO_2: (0,1 + y) \text{ moles}$$

$$SO_3: (0,6 - y) \text{ moles}$$

$$NO: (0,4 + x - y) \text{ moles}$$

Αλλά πρέπει για το NO_2 : $0,1 + y = 0,1 + 0,2 \Rightarrow y = 0,2$.

Τώρα η σύσταση του μίγματος είναι:

$$SO_2: 1 \text{ mole} \Rightarrow (SO_2) = 1/V \text{ mole/l}$$

$$NO_2: 0,3 \text{ mole} \Rightarrow (NO_2) = 0,3/V \text{ mole/l}$$

$$SO_3: 0,4 \text{ mole} \Rightarrow (SO_3) = 0,4/V \text{ mole/l}$$

$$NO: 0,2 + x \text{ moles} \Rightarrow (NO) = (0,2 + x)/V \text{ moles/l}$$

Στην κατάσταση ισορροπίας το νέο μίγμα έχει:

$$K = \frac{(0,4/V)(0,2 + x)/V}{(1/V)(0,3/V)} \Rightarrow$$

$$3 = \frac{0,4(0,2 + x)}{0,3} \Rightarrow$$

$$x = 2,05 \text{ moles NO}$$

7. Η σταθερά ισορροπίας για την αντίδραση:



είναι 4 σε μία ορισμένη θερμοκρασία. Εισάγονται 0,4 mole μονοξειδίου του άνθρακα και 0,6 mole υδρατμών σε δοχείο ενός λίτρου στην παραπάνω θερμοκρασία. Πόσα moles διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας;

Λύση:

Έστω ότι αντιδρούν x moles CO:



Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας υπάρχουν στο δοχείο όγκου 1 lt:

$$\begin{array}{lll} CO : 0,4 - x \text{ moles} & \Rightarrow & \dot{n} (CO) = (0,4 - x) \text{ moles/lit} \\ H_2O : 0,6 - x \text{ moles} & \Rightarrow & \dot{n} (H_2O) = (0,6 - x) \text{ moles/lit} \\ CO_2 : x \text{ moles} & \Rightarrow & \dot{n} (CO_2) = x \text{ moles/lit} \\ H_2 : x \text{ moles} & \Rightarrow & \dot{n} (H_2) = x \text{ moles/lit} \end{array}$$

$$\text{οπότε: } K = \frac{(CO_2)(H_2)}{(CO)(H_2O)} \Rightarrow 4 = \frac{x \cdot x}{(0,4 - x)(0,6 - x)} \Rightarrow$$

$$3x^2 - 4x + 0,96 = 0$$

Βρίσκομε ότι $x_1 = 1,0194$, που απορρίπτεται, επειδή πρέπει το $x < 0,4$ και $x_2 = 0,314$ που είναι αποδεκτό.

Έτσι $x = 0,314$ mole CO_2

8. Στους $27^\circ C$ και σε πίεση 1 atm το τετροξείδιο του αζώτου (N_2O_4) δισταται κατά 20% σε διοξείδιο του αζώτου (NO_2). Να υπολογισθούν:

α) Η K_p και το ποσοστό της διαστάσεως στους $27^\circ C$ και σε ολική πίεση 0,1 atm.

β) Σε ποιό ποσοστό θα υποστούν διάσταση 69 g τετροξειδίου του αζώτου αν εισαχθούν σε δοχείο 20 lt στους $27^\circ C$:

Λύση:

α) Έστω ότι αρχικά είχαμε x moles N_2O_4 , από αυτά διίστανται τα 20%, δηλαδή $0,2x$ moles N_2O_4 , οπότε παραμένουν $0,8x$ moles N_2O_4 .



Έτσι, η διάσταση $0,2x$ moles δίνει $2 \cdot 0,2x$ moles = $0,4x$ moles.

Αν $P_1 =$ η μερική πίεση του NO_2

$P_2 =$ η μερική πίεση του N_2O_4

σύμφωνα με το νόμο του Dalton έχομε:

$$P_1V = n_1RT \Rightarrow P_1 = \frac{n_1RT}{V} \quad (1)$$

$$P_2V = n_2RT \Rightarrow P_2 = \frac{n_2RT}{V} \quad (2)$$

όπου $n_1 = \text{moles } NO_2 = 0,4x$ και $n_2 = \text{moles } N_2O_4 = 0,8x \text{ moles}$. Για την ολική πίεση P ισχύει πάλι:

$$P = \frac{nRT}{V} \quad (3)$$

όπου $n = n_1 + n_2 = 0,4x + 0,8x = 1,2x \text{ moles}$,
και ότι $P = P_1 + P_2$ (4)

$$\text{Από τις τις (1) και (3) βρίσκομε ότι: } \frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n} \Rightarrow P_1 = \frac{Pn_1}{n} \quad (5)$$

$$\text{και από τις (2) και (3) βρίσκομε ότι: } \frac{P_2}{P} = \frac{n_2}{n} \Rightarrow P_2 = \frac{P.n_2}{n} \quad (6)$$

Αντικαθιστώντας, οι (5) και (6) δίνουν:

$$P_1 = \frac{1 \cdot 0,4x}{1,2x} = \frac{1}{3} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{1 \cdot 0,8x}{1,2x} = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{P_1^2}{P_2} \Rightarrow K_p = \frac{1}{6}$$

Έστω ότι για $P = 0,1 \text{ atm}$ διίστανται $a\%$ από τα αρχικά $x \text{ moles } N_2O_4$, δηλαδή διίστανται $a \text{ moles } N_2O_4$ και σχηματίζονται $2a \text{ moles } NO_2$.

Συνολικά θα έχουμε: $x - a \text{ moles } N_2O_4$ που παραμένουν και $2a \text{ moles } NO_2$ που σχηματίζονται Δηλαδή ο συνολικός αριθμός των moles θα είναι:

$$x - ax + 2ax = x + ax$$

Σύμφωνα με τις εξισώσεις (5) και (6) βρίσκομε:

$$P_1 = \frac{0,1 \cdot 2a}{1 + a} \text{ atm} \quad \text{και} \quad P_2 = 0,1 \cdot \frac{1 - a}{1 + a} \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} \Rightarrow K_p = \frac{P_1^2}{P_2} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{\left(\frac{0,2a}{1+a}\right)^2}{\left(\frac{1-a}{1+a}\right)} \Rightarrow a = 0,5423$$

δηλαδή ποσοστό διαστάσεως **54,23%**.

β) Τα 69 g N₂O₄ είναι $69/92 = 0,75$ mole. Αν στις συνθήκες του πειράματος διίστανται α% παραμένουν 0,75 – 0,75α moles N₂O₄ και σχηματίζονται 2 . 0,75α moles NO₂.

Εφαρμόζομε και πάλι το νόμο του Dalton:

$$P_1 = \text{μερική πίεση } \text{NO}_2 \Rightarrow P_1 = \frac{n_1 RT}{V} \quad (1)$$

$$P_2 = \text{μερική πίεση } \text{N}_2\text{O}_4 \Rightarrow P_2 = \frac{n_2 RT}{V} \quad (2)$$

όπου $n_1 = 1,5\alpha$ moles

$n_2 = 0,75 (1 - \alpha)$ moles

$$R = 0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{lt}}{\text{mole} \cdot ^\circ\text{K}}, T = 27^\circ\text{C} = 300^\circ\text{K}, V = 20 \text{ lt}$$

$$\text{Η (1) δίνει } P_1 = 1,5\alpha \frac{0,082 \cdot 300}{20} = 1,845\alpha \text{ atm}$$

$$\text{Η (2) δίνει } P_2 = 0,75 (1 - \alpha) \frac{0,082 \cdot 300}{20} = 0,9225 (1 - \alpha) \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{\text{NO}_2})^2}{(P_{\text{N}_2\text{O}_4})} \Rightarrow K_p = \frac{P_1^2}{P_2} \Rightarrow \frac{1}{6} = \frac{(1,845 \cdot \alpha)^2}{0,9225 (1 - \alpha)} \Rightarrow \\ 20,42\alpha^2 + \alpha - 1 = 0$$

Η λύση της παραπάνω εξισώσεως δίνει $\alpha = 0,198$, δηλαδή **το ποσοστό διαστάσεως είναι 19,8%**.

9. Στους 817°C η αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα από περίσσεια γραφίτη (C) προς μονοξείδιο του άνθρακα έχει $K_p = 10$.

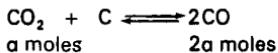
α) **Πόσα moles από κάθε αέριο υπάρχουν σε ισορροπία στους 817°C, αν η ολική πίεση είναι 4 atm και η αρχική ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα είναι 1 mole;**

β) **Ποια είναι η μερική πίεση του διοξειδίου του άνθρακα μετά την απόκατάσταση της χημικής ισορροπίας;**

γ) **Για ποια τιμή της ολικής πίεσεως το αέριο μίγμα περιέχει 6% κατ' όγκο διοξειδίο του άνθρακα;**

Λύση:

α) Έστω α% το ποσοστό της αναγωγής του CO₂ τότε θα αναχθούν α moles CO₂:



Σε κατάσταση ισορροπίας υπάρχουν $(1 - a)$ moles CO_2 και $2a$ moles CO . Εφαρμόζουμε το νόμο του Dalton:

$$P_1 = \text{μερική πίεση } \text{CO}, \quad n_1 = \text{moles } \text{CO} = 2a \text{ moles}$$

$$P_2 = \text{μερική πίεση } \text{CO}_2, \quad n_2 = \text{moles } \text{CO}_2 = (1 - a) \text{ moles}$$

$$P = \text{oλική πίεση} = 4 \text{ atm}, \quad n = n_1 + n_2 = (1 + a) \text{ moles}$$

$$P_1 = \frac{Pn_1}{n} = \frac{4 \cdot 2a}{1 + a} \Rightarrow P_1 = \frac{8a}{1 + a} \text{ atm}$$

$$P_2 = \frac{Pn_2}{n} = \frac{4 \cdot (1-a)}{1+a} \Rightarrow P_2 = 4 \cdot \frac{(1-a)}{(1+a)} \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_1)^2}{P_2} \Rightarrow 10 = \frac{\left(\frac{8a}{1+a}\right)^2}{4 \cdot \frac{(1-a)}{(1+a)}} \Rightarrow a = 0,62$$

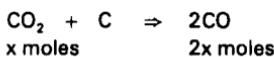
δηλαδή το ποσοστό της αναγωγής είναι 62,0%.

Έτσι, σε ισορροπία υπάρχουν: $2 \cdot 0,62 = 1,24 \text{ moles CO}$

$$1 - 0,62 = 0,38 \text{ moles } \text{CO}_2$$

$$\beta) P_2 = \frac{Pn_2}{n} \Rightarrow P_2 = \frac{4(1-a)}{1+a} \Rightarrow P_2 = \frac{4(1-0,62)}{1+0,62} \Rightarrow P_2 = 0,94 \text{ atm}$$

γ) Αν υποθέσουμε ότι ανάγονται x moles CO_2 τότε:



στην ισορροπία υπάρχουν $(1 - x)$ moles CO_2 και $2x$ moles CO . Ο ολικός αριθμός moles είναι: $1 - x + 2x = 1 + x$ moles. Η αναλογία δύκων είναι και αναλογία moles και έτσι έχουμε:

$$\text{moles } \text{CO}_2 = \frac{6}{100} \text{ των ολικών moles} \Rightarrow$$

$$(1 - x) = 0,06 (1 + x) \Rightarrow x = 0,886 \text{ moles}$$

$$P_1 = P \frac{n_1}{n} \tag{1}$$

$$P_2 = P \frac{n_2}{n} \tag{2}$$

όπου: $n_1 = \text{moles CO} = 2 \cdot 0,886 \text{ moles} = 1,772 \text{ moles}$

$$n_2 = \text{moles CO}_2 = 1 - 0,886 \text{ moles}$$

$$n = \text{ολικός αριθμός moles} = 1 + 0,886 \text{ mole}$$

Από τις (1) και (2) βρίσκομε ότι:

$$P_1 = P \cdot \frac{1,772}{1 + 0,886} \Rightarrow P_1 = P \cdot 0,94 \text{ atm}$$

$$P_2 = P \cdot \frac{1-0,886}{1 + 0,886} \Rightarrow P_2 = P \cdot 0,06 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_1)^2}{P_2} \Rightarrow 10 = \frac{(P \cdot 0,94)^2}{(P \cdot 0,06)} \Rightarrow P = 0,679 \text{ atm}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

- 1. Το οξικό οξύ (CH_3COOH) δίσταται κατά 4,17% σε διάλυμα συγκέντρωσης $0,01 \text{ M}$. Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του οξικού οξέος.**

Λύση:

Η διάσταση του οξέος δίνεται από την αντίδραση:



$$K_a = \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{CH}_3\text{COOH})} \quad \text{και}$$

$$K_a = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C$$

όπου α είναι ο βαθμός διαστάσεως του οξέος και C η συγκέντρωση = $0,01 \text{ mole/l}$.

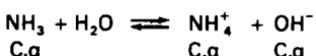
Έτσι:

$$K_a = \frac{(0,0417)^2}{1 - 0,0417} \cdot 0,01 \Rightarrow K_a = 1,815 \cdot 10^{-5}$$

- 2. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου καθώς και ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας σε διάλυμα της $0,01 \text{ M}$. Δίνεται $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$.**

Λύση:

Έστω α ο βαθμός διαστάσεως της αμμωνίας και C η συγκέντρωσή της.



Σε ισορροπία υπάρχουν ($C - C \cdot \alpha$) moles/lit NH_3 , $C \cdot \alpha$ g-ions/lit NH_4^+ και $C \cdot \alpha$ g-ions/lit OH^- .

$$K_B = \frac{(\text{NH}_4^+)(\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)} \Rightarrow K_B = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} C$$

Επειδή K_β είναι της τάξεως 10^{-5} ισχύει ότι:

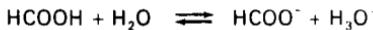
$$K_\beta = a^2 \cdot C \Rightarrow a = \sqrt{K_\beta/C} \Rightarrow a = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{0,01}} \therefore a = 4,24 \cdot 10^{-2}$$

$$\text{·H}^+ (\text{NH}_4^+) = C \cdot a \Rightarrow (\text{NH}_4^+) = 0,01 \cdot 4,24 \cdot 10^{-2} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ g-ions/lit.}$$

3. Διάλυμα περιέχει μυρμηκικό οξύ (HCOOH) 5 g/lit. που ιονίζεται κατά $4,5\%$.

Να υπολογισθεί η σταθερά διαστάσεως του μυρμηκικού οξέος.

Λύση:



$$K_a = \frac{(\text{HCOO}^-)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{HCOOH})} \Rightarrow K_a = \frac{a^2}{1-a} C$$

$$\text{όπου: } a = 4,5 \cdot 10^{-2}$$

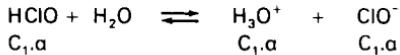
$$C = \frac{5}{46} = 0,1087 \text{ mole/lit} \quad (1 \text{ mole HCOOH} = 46 \text{ g})$$

$$\text{Επομένως} \quad K_a = \frac{(4,5 \cdot 10^{-2})^2}{1 - 4,5 \cdot 10^{-2}} \cdot 0,1087 \therefore K_a = 2,3049 \cdot 10^{-4}$$

4. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των κατιόντων υδρογόνου και ο βαθμός διαστάσεως του υποχλωριώδους οξέος σε διάλυμα που περιέχει $0,1 \text{ mole/lit.}$ υποχλωριώδες οξύ και $0,2 \text{ mole/lit.}$ υποχλωριώδες νάτριο. Δίνεται $K_a = 3,2 \cdot 10^{-8}$. (Δεν λαμβάνεται υπ' όψη η διάσταση του νερού).

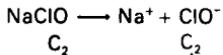
Λύση:

Έστω a ο βαθμός διαστάσεως του HClO :



Στην ισορροπία θα έχουμε $C_1 = C_1, a$ moles/lit., HClO , C_1, a g-ions/lit. H_3O^+ και C_1, a g-ions/lit. ClO^- . Γνωρίζουμε ότι $C_1 = 0,1$ mole/lit.

Τα άλατα όπως το NaClO διίστανται πλήρως:



$$C_2 = 0,2 \text{ mole/lit}$$

$$K_a = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{ClO}^-)}{(\text{HClO})}$$

$$\text{όπου: } (\text{H}_3\text{O}^+) = C_1, a = 0,1a$$

$$\begin{aligned}(\text{ClO}^-) &= C_1 \cdot a + C_2 = 0,1a + 0,2 \\(\text{HClO}) &= C_1 - C_1 \cdot a = 0,1 (1 - a)\end{aligned}$$

Έτσι $K_a = \frac{(0,1a)(0,1a + 0,2)}{0,1(1 - a)} \Rightarrow$

$$K_a = \frac{0,1a^2 + 0,2a}{1 - a}$$

Επειδή $a \ll 1 \Rightarrow$

$$K_a = 0,2 \cdot a \Rightarrow 3,2 \cdot 10^{-8} = 0,2a \Rightarrow$$

$$a = 1,6 \cdot 10^{-7}$$

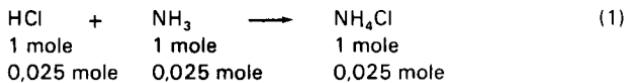
$$(\text{H}_3\text{O}^+) = C_1 \cdot a = 0,1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-7} \Rightarrow (\text{H}_3\text{O}^+) = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{ions/l}$$

5. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου (OH^-) σε διάλυμα, που προκύπτει από την ανάμιξη 25 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 1 M με 30 ml διαλύματος αμμωνίας 1 M. Δίνεται $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:

Στα	1000 ml	διαλύματος	HCl έχομε	1 mole HCl
»	25 ml	»	x; HCl	

$$x = \frac{25}{1000} = 0,025 \text{ mole HCl}$$



Στα	1000 ml	διαλύματος	NH_3 έχομε	1 mole NH_3
»	30 ml	»	x; mole NH_3	

$$x = \frac{30}{1000} = 0,03 \text{ mole } \text{NH}_3$$

Μετά την αντίδραση (1) απομένουν $0,03 - 0,025 = 0,005 \text{ mole } \text{NH}_3$.

Επειδή το διάλυμα έχει όγκο $V = 25 \text{ ml} + 30 \text{ ml} = 55 \text{ ml}$, η συγκέντρωση της NH_3 θα είναι:

$$(\text{NH}_3) = C_1 = \frac{0,005}{55} \text{ mole/ml} = \frac{0,005 \cdot 1000}{55} \text{ mole/l} = \frac{1}{11} \text{ mole/l}$$

και η συγκέντρωση του NH_4Cl θα είναι:

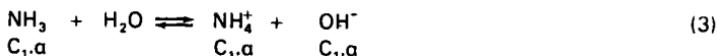
$$(\text{NH}_4\text{Cl}) = C_2 = \frac{0,025}{55} \text{ mole/ml} = \frac{0,025 \cdot 1000}{55} \text{ mole/lt} = \frac{5}{11} \text{ mole/lt}$$

Το NH_4Cl διίσταται πλήρως σύμφωνα με την αντίδραση:



Επειδή διίστανται $C_2 = 5/11$ mole/lt NH_4Cl θα έχουμε και $C_2 = 5/11$ g-ions/lt NH_4^+

Έστω ότι η NH_3 έχει βαθμό διαστάσεως α:



Μετά την ισορροπία θα έχουμε $(C_1 - C_1, a)$ moles/lt NH_3 $(C_1, a + C_2)$ g-ions/lt NH_4^+ και C_1, a g-ions/lt OH^- .

Έτσι για την αντίδραση (3) ισχύει:

$$K_\beta = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)} = \frac{(C_1, a + C_2) (C_1, a)}{C_1 (1-a)} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{a(C_1, a + C_2)}{1-a}$$

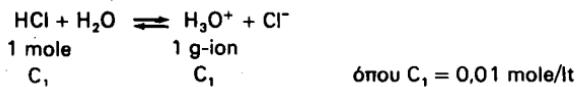
$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{a \left(\frac{1}{11} a + \frac{5}{11} \right)}{1-a} \Rightarrow a = 3,96 \cdot 10^{-5}$$

$$(\text{OH}^-) = C_1, a = \frac{1}{11} \cdot 3,96 \cdot 10^{-5} \Rightarrow (\text{OH}^-) = 0,36 \cdot 10^{-5} \text{ g-ions/lt}$$

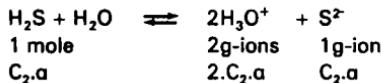
6. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση ανιόντων θείου (S^{2-}) σε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος $0,01 \text{ M}$, που έχει κορεσθεί σε υδρόθειο. Η διαλυτότητα του υδροθείου στο παραπάνω διάλυμα είναι $0,1$ mole/lt. Δίνεται για το υδρόθειο $K_a = 1,3 \cdot 10^{-20}$.

Λύση:

Το HCl ως ισχυρό οξύ διίσταται πλήρως:



Έστω ότι το H_2S έχει βαθμό διαστάσεως α:



Μετά την αντίδραση θα έχουμε $(C_2 - C_2, a)$ moles/lt H_2S , $2C_2, a$ g-ions/lt H_3O^+ και

$C_2 \cdot a$ g-ions/lt S^{2-} .

Γνωρίζομε ότι $C_2 = 0,1$ mole/lt:

$$K_a = \frac{(H_3O^+)^2 (S^{2-})}{(H_2S)}$$

$(H_3O^+) = C_1 + 2C_2 \cdot a$ αλλά θεωρούμε ότι η (H_3O^+) που προκύπτει από τη διάσταση του HCl είναι πολύ μεγαλύτερη από την (H_3O^+) που προκύπτει από τη διάσταση του H_2S .

Επομένως θεωρούμε ότι $(H_3O^+) \approx C_1 = 0,01$ g-ion/lt.

Έτσι έχομε:

$$K_a = \frac{C_1^2 \cdot C_2 \cdot a}{C_2(1-a)} = \frac{C_1^2 \cdot a}{1-a} \Rightarrow 1,3 \cdot 10^{-20} = \frac{(0,01)^2 a}{1-a} \Rightarrow a = 1,3 \cdot 10^{-16}$$

Επομένως $(S^{2-}) = C_2 \cdot a = 0,1 \cdot 1,3 \cdot 10^{-16} \Rightarrow (S^{2-}) = 1,3 \cdot 10^{-17}$ g-ions/lt

7. Να υπολογισθεί η συγκέντρωση των καπιόντων υδρογόνου (H^+) καθώς και ο βαθμός διαστάσεως του οξικού οξέος: α) σε 500 ml διαλύματος, που περιέχει 5 g οξικού οξέος, και β) σε 500 ml του παραπάνω διαλύματος, που περιέχει επιπλέον και 5 g τριενύδρου οξικού νατρίου ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$). Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:

α) Υπολογίζεται η αρχική συγκέντρωση του CH_3COOH :

$$\text{moles } CH_3COOH = \frac{m}{M_B} = \frac{5}{60} = 0,0833 \text{ mole}$$

Στα	500 ml	διαλύματος υπάρχουν	0,0833	mole	CH_3COOH
»	1000 ml	»	x;	»	»

$$x = \frac{0,0833 \cdot 1000}{500} = 0,1667 \text{ mole } CH_3COOH \Rightarrow (CH_3COOH) : C = 0,1667 \text{ mole/lt}$$

Έστω a ο βαθμός διαστάσεως του CH_3COOH :



Διίστανται:	$C \cdot a$	$C \cdot a$	$C \cdot a$
Έχομε τελικά:	$C(1-a)$	$C \cdot a$	$C \cdot a$

$$K_a = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)} \Rightarrow K_a = \frac{a^2}{1-a} C$$

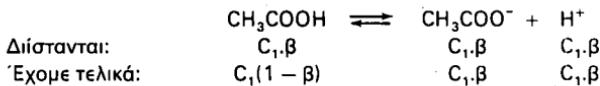
$$> 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{a^2}{1-a} \cdot 0,1667 \Rightarrow a = 0,010343$$

Επομένως $(H^+) = C_1 \cdot a = 0,1667 \cdot 0,010343 \Rightarrow$

$$(H^+) = 1,7238 \cdot 10^{-5} g\text{-ions/l}$$

β) Η συγκέντρωση του CH_3COOH είναι $C_1 = 0,1667$ mole/lt

Έστω ότι ο βαθμός διαστάσεως του CH_3COOH είναι β



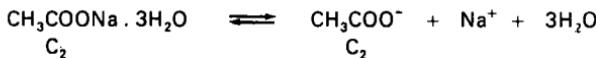
Υπολογίζεται η αρχική συγκέντρωση του $CH_3COONa \cdot 3H_2O$

$$\text{moles } CH_3COONa \cdot 3H_2O = \frac{m}{MB} = \frac{5}{136} = 0,0367 \text{ mole}$$

$$\begin{array}{cccccc} \text{Στα-} & 500 \text{ ml} & \text{διαλύματος υπάρχουν} & 0,0367 \text{ mole} & CH_3COONa \cdot 3H_2O \\ \text{στα} & 1000 \text{ ml} & » & » & x_2; & » \end{array}$$

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{0,0367 \cdot 1000}{500} = 0,0734 \text{ mole} \Rightarrow (CH_3COONa \cdot 3H_2O) = \\ &= C_2 = 0,0734 \text{ mole/lt} \end{aligned}$$

Από τη διάσταση του $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ θα έχομε:



$$K = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)}$$

όπου: $(CH_3COO^-) = C_1, \beta + C_2$ (από τη διάσταση του CH_3COOH και τη διάσταση του CH_3COONa).

$$\begin{aligned} (H^+) &= C_1, \beta \\ (CH_3COOH) &= C_1(1 - \beta) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow K = \frac{(C_1, \beta + C_2)(C_1, \beta)}{C_1(1 - \beta)} = \frac{(C_2 + C_1, \beta)\beta}{1 - \beta} \Rightarrow$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{(0,0735 + 0,1667\beta)\beta}{1 - \beta} \Rightarrow \beta = 2,46 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{και } (H^+) = C_1, \beta = 0,1667 \cdot 2,46 \cdot 10^{-4} \Rightarrow (H^+) = 4,1 \cdot 10^{-5} g\text{-ions/l}$$

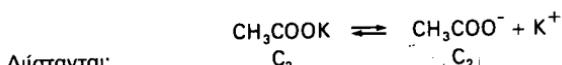
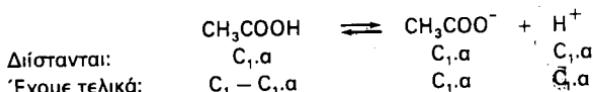
8. Παρασκευάσθηκε ρυθμιστικό διάλυμα με ανάμιξη 10 ml οξικού οξέος

6 M και 20 ml οξικού καλίου 6 M. Να υπολογισθούν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων υδρογόνου:

α) Σε διάλυμα, που προκύπτει από την αραίωση 10 ml του παραπάνω διαλύματος μέχρις όγκου 100 ml.

β) Σε διάλυμα, που προκύπτει από την προσθήκη 1 ml υδροχλωρίκου οξέος 6 M σε 10 ml από το παραπάνω διάλυμα και αραίωση μέχρις όγκου 100 ml. Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:



Το ρυθμιστικό διάλυμα θα έχει όγκο: $V = 10 \text{ ml} + 20 \text{ ml} \Rightarrow V = 30 \text{ ml}$

Στα 1000 ml διαλύματος υπάρχουν 6 moles CH_3COOH
 » 10 ml » » x_1 ;

$$x_1 = 0,06 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Στα 1000 ml διαλύματος υπάρχουν 6 moles CH_3COOK
 » 20 ml » » x_2 ;

$$x_2 = \frac{6 \cdot 20}{1000} = 0,12 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOK}$$

a) Στα 30 ml ρυθμιστ. διαλ. υπάρχ. 0,06 mole CH_3COOH και 0,12 mole CH_3COOK
 » 10 ml » » x_3 ; x_4 ;

$$x_3 = \frac{0,06 \cdot 10}{30} = 0,02 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOH}$$

$$x_4 = \frac{0,12 \cdot 10}{30} = 0,04 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOK}$$

Στα 100 ml διαλύματος που προκύπτουν από την αραίωση θα υπάρχουν πάλι 0,02 mole CH_3COOH και 0,04 mole CH_3COOK .

Στα 100 ml διαλύματος υπάρχουν 0,02 mole CH_3COOH και 0,04 mole CH_3COOK
 » 1000 ml » » x_5 ; x_6 ;

$$x_5 = 0,2 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOH} \Rightarrow \\ (\text{CH}_3\text{COOH}) = C_1 = 0,2 \text{ mole/lt}$$

$$x_6 = 0,4 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOK} \\ (\text{CH}_3\text{COOK}) = C_2 = 0,4 \text{ mole/lt}$$

$$K_a = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)} \quad \text{όπου: } (CH_3COO^-) = C_1 \cdot a + C_2 \\ (H^+) = C_1 \cdot a \\ (CH_3COOH) = C_1 (1 - a)$$

$$> K_a = \frac{(C_1 \cdot a + C_2)(C_1 \cdot a)}{C_1 (1 - a)} = \frac{a(C_1 \cdot a + C_2)}{1 - a} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,2a^2 + 0,4a}{1 - a}$$

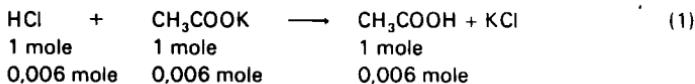
$$\text{Επειδή } a \ll 1 \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = 0,4a \Rightarrow a = 4,5 \cdot 10^{-5}$$

$$(H^+) = C_1 \cdot a = 0,2 \cdot 4,5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow (H^+) = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ g-ions/lt}$$

β) Στα 1000 ml διαλύματος HCl υπάρχουν 6 moles HCl
στο 1 ml » » x;

$$x = \frac{6}{1000} = 0,006 \text{ mole HCl}$$

Έτσι στα 100 ml διαλύματος που προκύπτουν μετά την αραίωση υπάρχουν 0,04 mole CH₃COOK, 0,02 mole CH₃COOH και 0,006 mole HCl.

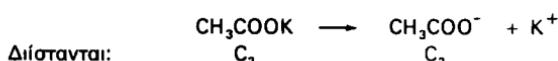
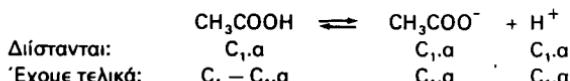


Σύμφωνα με την αντίδραση (1) 0,006 mole HCl θα αντιδράσουν με 0,006 mole CH₃COOK και θα προκύψουν 0,006 mole CH₃COOH. Έτσι, μετά την αντίδραση σε 100 ml διαλύματος θα υπάρχουν:

$$0,02 + 0,006 = 0,026 \text{ mole CH}_3\text{COOH} \text{ και} \\ 0,04 - 0,006 = 0,034 \text{ mole CH}_3\text{COOK}$$

Στα 100 ml υπάρχουν 0,026 mole CH₃COOH και 0,034 mole CH₃COOK
» 1000 ml » x₁ x₂

$$x_1 = 0,26 \text{ mole CH}_3\text{COOH} \Rightarrow \quad x_2 = 0,34 \text{ mole CH}_3\text{COOK} \Rightarrow \\ (CH_3COOH) = C_1 = 0,26 \text{ mole/lt} \quad (CH_3COOK) = C_2 = 0,34 \text{ mole/lt}$$



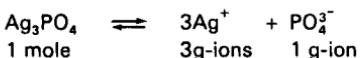
$$K_a = \frac{(CH_3COO^-)(H^+)}{(CH_3COOH)} = \frac{(C_1 \cdot a + C_2)(C_1 \cdot a)}{(C_1 - C_1 \cdot a)} = \frac{a(C_1 \cdot a + C_2)}{1 - a} \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{C_1 \cdot a^2 + C_2 \cdot a}{1 - a}$$

$$\begin{aligned} \text{Επειδή } \alpha &<< 1 \Rightarrow 1,8 \cdot 10^{-5} = C_2 \alpha \Rightarrow \\ 1,8 \cdot 10^{-5} &= 0,34\alpha \Rightarrow \\ \alpha &= 5,294 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

$$(H^+) = C_1 \alpha = 0,26 \cdot 5,294 \cdot 10^{-5} \Rightarrow (H^+) = 13,76 \cdot 10^{-6} \text{ g-ions/lt}$$

9. Η διαλυτότητα του φωσφορικού αργύρου (Ag_3PO_4) στο νερό είναι $6,5 \cdot 10^{-3}$ g/lt στους $20^\circ C$. Να υπολογισθεί η σταθερά γινομένου διαλυτότητας (K_{SP}) για το φωσφορικό άργυρο στους $20^\circ C$.

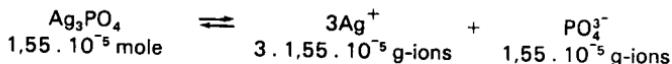
Λύση:



Το mole $Ag_3PO_4 = 419$. Η διαλυτότητα του Ag_3PO_4 στους $20^\circ C$ είναι $6,5 \cdot 10^{-3}$ g/lt

$$\frac{6,5 \cdot 10^{-3} \text{ g/lt}}{419 \text{ g/mole}} = 1,55 \cdot 10^{-5} \text{ mole/lt κορεσμένου διαλύματος}$$

Επομένως στο κορεσμένο διάλυμα Ag_3PO_4 , όταν αποκατασταθεί η ισορροπία:

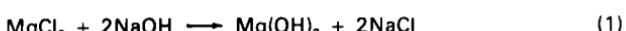


Θα έχουμε:

$$\begin{aligned} K_{SP} &= (Ag^+)^3 (PO_4^{3-}) = (3 \cdot 1,55 \cdot 10^{-5})^3 (1,55 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow \\ K_{SP} &= 1,558 \cdot 10^{-18} \end{aligned}$$

10. Σε διάλυμα χλωριούχου μαγνησίου $0,01 \text{ M}$ προστίθεται υδροξείδιο του νατρίου. Ποια είναι η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου στο διάλυμα ώστε να μην καταβυθίζεται το ίζημα υδροξειδίου του μαγνησίου; Η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας του υδροξειδίου του μαγνησίου είναι $K_{SP} = 8,9 \cdot 10^{-12}$.

Λύση:



Πριν από την προσθήκη του NaOH η συγκέντρωση των Mg^{2+} είναι $0,01 \text{ g-ions/lt}$ (επειδή το $MgCl_2$ διίσταται πλήρως και η συγκέντρωσή του γνωρίζομε ότι είναι $0,01 \text{ mole/lt}$). Με το σχηματισμό του πρώτου κόκκου ίζηματος θα αποκατασταθεί η παραπάνω ισορροπία (2) για την οποία:

$$K_{SP} = (Mg^{2+})(OH^-)^2 \quad (3)$$

Στο οριακό αυτό σημείο δεχόμαστε ότι η συγκέντρωση των Mg^{2+} είναι ακόμα $0,01 \text{ g-ions/lt}$ και επομένως η (3) δίνει:

$$(OH^-)^2 = \frac{K_{SP}}{(Mg^{2+})} \Rightarrow$$

$$(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{8,9 \cdot 10^{-12}}{0,01}} \Rightarrow$$

$$(\text{OH}^-) = 2,983 \cdot 10^{-5} \text{ g-ions/l}$$

11. Δίνεται η σταθερά γινομένου διαλυτότητας του χρωμικού αργύρου (Ag_2CrO_4): $K_{SP} = 1,9 \cdot 10^{-12}$.

Να υπολογισθούν:

α) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου.

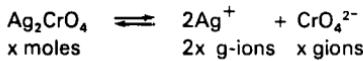
β) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία χρωμικού καλίου συγκεντρώσεως $0,1 \text{ M}$.

γ) Η διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου παρουσία νιτρικού αργύρου συγκεντρώσεως $0,1 \text{ M}$.

δ) Ποια είναι η επίδραση του κοινού ιόντος στη διαλυτότητα ενός άλατος; Στο παραπάνω παράδειγμα το ιόν αργύρου ή το χρωμικό ιόν επηρεάζουν περισσότερο τη διαλυτότητα του χρωμικού αργύρου και γιατί;

Λύση:

α) Έστω x moles/lt η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4



$$K_{SP} = (\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-})$$

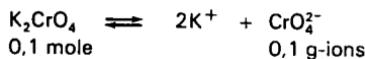
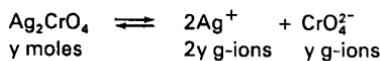
$$K_{SP} = (2x)^2 (x) \Rightarrow$$

$$1,9 \cdot 10^{-12} = 4x^3 \Rightarrow$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{1,9 \cdot 10^{-12}}{4}} \Rightarrow$$

$$x = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ mole/l}$$

β) Έστω ότι παρουσία $0,1$ mole/lt K_2CrO_4 η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 είναι y moles/lit.



(Θα έχουμε CrO_4^{2-} από τη διάσταση Ag_2CrO_4 και του K_2CrO_4)

$$K_{SP} = (\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-}) \Rightarrow$$

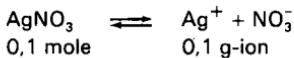
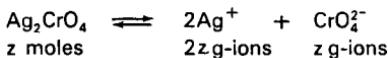
$$1,9 \cdot 10^{-12} = (2y)^2 (y + 0,1)$$

Θεωρούμε το y πολύ μικρότερο από $0,1$ και η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$1,9 \cdot 10^{-12} = 4y^2 \cdot 0,1 = 0,4 y^2 \Rightarrow$$

$$y = 2,18 \cdot 10^{-6} \text{ mole/l}$$

γ) Έστω z moles/lit η διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 παρουσία 0,1 mole/lit AgNO_3



(Θα έχομε Ag^+ από τη διάσταση Ag_2CrO_4 και του AgNO_3)

$$K_{SP} = (\text{Ag})^2 (\text{CrO}_4^{2-}) \Rightarrow$$

$$K_{SP} = (2z + 0,1)^2 (z)$$

Θεωρούμε ότι z είναι πολύ μικρό ώστε $2z + 0,1 \approx 0,1$

Έτσι έχομε $K_{SP} = 0,1^2 z$

$$1,9 \cdot 10^{-12} = 0,1^2 z \Rightarrow$$

$$z = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ mole/lit}$$

δ) Η παρουσία κοινών ιόντων μειώνει τη διαλυτότητα του άλατος και μάλιστα τόσο περισσότερο, όσο βρίσκονται σε μεγαλύτερη αναλογία στο διάλυμα. Το Ag^+ επηρεάζει περισσότερο τη διαλυτότητα του Ag_2CrO_4 από το CrO_4^{2-} γιατί κατά τη διάσταση του Ag_2CrO_4 προκύπτει διπλάσια ποσότητα Ag^+ από $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$.

12. Να υπολογισθεί το pH και το pOH :

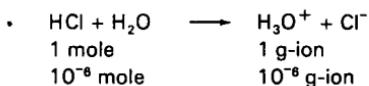
α) Διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας $3,65 \cdot 10^{-4}\%$ κ.ο.

β) Διαλύματος νιτρικού οξέος 0,05 N.

Λύση:

$$\text{a) Στα 100 ml διαλύματος περιέχονται } \frac{3,65 \cdot 10^{-4}}{36,5} \text{ mole HCl}$$

$$\text{στα 1000 ml } \rightarrow x; \quad x = 10^{-6} \text{ mole HCl}$$



$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = 6$$

$$\text{και } \text{pOH} = 14 - \text{pH} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 6 \Rightarrow \text{pOH} = 8$$

β) 0,05 N HNO_3 σημαίνει 0,05 mole/lit



$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = -\log 0,05 \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log 5 \cdot 10^{-2} = -(\log 5 + \log 10^{-2}) \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -(0,7 - 2) \Rightarrow$$

$$\text{pH} = 1,3$$

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} \Rightarrow \text{pOH} = 14 - 1,3 \Rightarrow \text{pOH} = 12,7$$

- 13.** Σε 250 ml διαλύματος υπερχλωρικού οξέος (HClO_4) συγκεντρώσεως 0,15 M προστίθενται 5,15 g καθαρού υπερχλωρικού οξέος. Να υπολογισθεί το pH του τελικού διαλύματος, αν θεωρηθεί ότι ο όγκος δεν μεταβλήθηκε. Το υπερχλωρικό οξύ είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης.

Λύση:

Η ποσότητα του HClO_4 (mole = 100,5) είναι η αρχική και η προστεθείσα:

$$\text{Αρχική: } \frac{0,15 \cdot 250}{1000} = 0,0375 \text{ mole HClO}_4$$

$$\text{Προστεθείσα: } \frac{5,15}{100,5} = 0,0512 \text{ mole HClO}_4$$

Στα 250 ml διαλύματος υπάρχουν $(0,0375 + 0,0512)$ mole HClO_4

$$\text{στα 1000 ml διαλύματος θα υπάρχουν } \frac{0,0887 \cdot 1000}{250} = 0,355 \text{ mole}$$



$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow$$

$$\text{pH} = -\log 0,355$$

$$\text{pH} = 0,45$$

- 14.** Αναμιγνύονται 47,6 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,0562 M με 23,2 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,1 M. Στο διάλυμα προστίθενται και 1,65 g καθαρού υδροξειδίου του βαρίου και η αύξηση του όγκου θεωρείται αμελητέα. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος; Το υδροξείδιο του βαρίου είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης.

Λύση:

Στα 1000 ml διαλύματος υπάρχουν 0,0562 mole Ba(OH)_2 ,

$$\gg 47,6 \text{ ml} \quad \gg \quad \gg \quad x;$$

$$x_1 = 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ mole Ba(OH)}_2.$$

Στα 1000 ml διαλύματος υπάρχουν 0,1 mole Ba(OH)_2 ,

$$\gg 23,2 \text{ ml} \quad \gg \quad \gg \quad x_2;$$

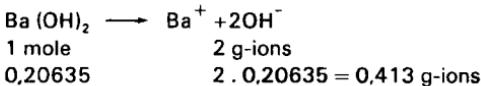
$$x_2 = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ mole Ba(OH)}_2$$

Τα $1,65 \text{ g Ba(OH)}_2$, είναι $1,65/171,5 = 9,62 \cdot 10^{-3}$ mole Ba(OH)_2 .

Επομένως στο τελικό διάλυμα $V = 47,6 + 23,2 = 70,8 \text{ ml}$ υπάρχουν $(2,67 \cdot 10^{-3} + 2,32 \cdot 10^{-3} + 9,62 \cdot 10^{-3})$ mole Ba(OH)_2

$$\text{Επομένως η συγκέντρωση του Ba(OH)}_2 \text{ είναι: } \frac{14,61 \cdot 10^{-3}}{70,8} \cdot 1000 =$$

$$= 0,20635 \text{ mole/lit}$$



$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-)$$

$$\text{pOH} = -\log 0,413 \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = 0,3841$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

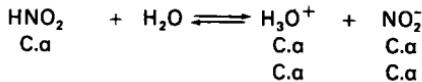
$$\text{pH} = 14 - 0,3841$$

$$\text{pH} = 13,6159$$

15. Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος νιτρώδους οξέος (HNO_2) του οποίου το pH είναι 2,5; Δίνεται $K_a = 4,5 \cdot 10^{-4}$.

Λύση:

Έστω C η συγκέντρωση του HNO_2 και α ο βαθμός διαστάσεώς του.



Έχουμε τελικά: $C - C.a$

$$\begin{aligned} K_a &= \frac{(\text{H}_3\text{O}^+) (\text{NO}_2^-)}{(\text{HNO}_2)} \quad \text{αλλά } (\text{H}_3\text{O}^+) = (\text{NO}_2^-) \\ \Rightarrow K_a &= \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{(\text{HNO}_2)} \quad \Rightarrow \\ (\text{HNO}_2) &= \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)^2}{K_a} \end{aligned} \tag{1}$$

Γνωρίζομε ότι $\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow$

$$2,5 = -\log (\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2,5} = 0,0032 \text{ g-ions/lit}$$

Άρα η (1) μας δίνει:

$$(\text{HNO}_2) = \frac{(0,0032)^2}{4,5 \cdot 10^{-4}}$$

$$(\text{HNO}_2) = 0,0222 \text{ mole/lit}$$

Η συγκέντρωση αυτή είναι στην ισορροπία. Για να βρεθεί η αρχική συγκέντρωση πρέπει να προστεθεί σ' αυτή η ποσότητα που έχει διασταθεί, δηλαδή C.a. Άλλα C.a = $(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow C.a = 0,0032$ και

$$C = 0,0222 + 0,0032 \Rightarrow$$

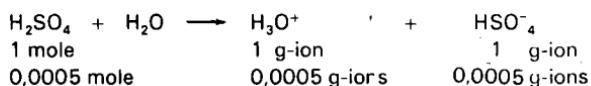
$$C = 0,0254 \text{ mole/lit}$$

- 16.** Ποιο είναι το pH διαλύματος θειικού οξέος περιεκτικότητας 0,0049% κ.ο. Το θειικό ούζυ να θεωρηθεί ισχυρός ηλεκτρολύτης και στα δύο στάδια διαστάσεως.

Λύση:

$$\begin{array}{l} \text{Στα} \quad 100 \text{ ml} \quad \text{υπάρχουν} \quad \frac{0,0049}{98} \text{ mole H}_2\text{SO}_4 \\ \text{»} \quad 1000 \text{ ml} \quad \text{»} \quad x; \end{array}$$

$$x = 0,0005 \text{ mole/lit H}_2\text{SO}_4$$



$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ mole} & \text{H}_2\text{SO}_4 & \text{δίνει} & 2 \text{ g-ion H}_3\text{O}^+ \\ 0,0005 \text{ mole} & » & » & x; \end{array}$$

$$x = 2 \cdot 0,0005 = 10^{-3} \text{ g-ions/lit}$$

$$\text{pH} = -\log (\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\text{pH} = -\log 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 3$$

- 17.** Να υπολογισθούν τα pH των διαλυμάτων (α) και (β) της ασκήσεως 8. Τι συμπεράσματα εξάγονται από τη σύγκριση των δυο τιμών του pH;

Λύση:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+)$$

$$\text{Στο (α) είχαμε βρει } (\text{H}^+) = 9,10 \cdot 10^{-6} \text{ g-ion/lit.}$$

$$\text{Επομένως pH} = -\log (9,10 \cdot 10^{-6}) \Rightarrow \text{pH} = 5,046.$$

$$\text{Στο (β) είχαμε βρει } (\text{H}^+) = 13,76 \cdot 10^{-6} \Rightarrow \text{pH} = -\log (13,76 \cdot 10^{-6}) \Rightarrow \text{pH} = 4,86.$$

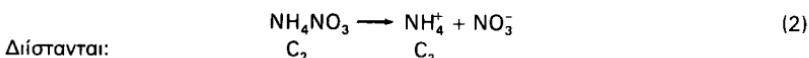
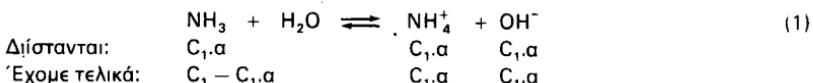
Παρατηρείται ότι σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα το pH δεν μεταβάλλεται αισθητά αν προστεθούν μικρές ποσότητες οξέος ή βάσεως.

18. Διαλύονται 1 g αμμωνίας και 1 g νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3) σε νερό δύκου 250 ml. Ποιο είναι το pH του διαλύματος; Δίνεται $K_\beta = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:

Έστω C_1 η συγκέντρωση της NH_3 και a ο βαθμός διαστάσεώς της.

Έστω C_2 η συγκέντρωση NH_4NO_3 .



$$\text{Για το διάλυμα ισχύει: } K_\beta = \frac{(\text{NH}_4^+) (\text{OH}^-)}{(\text{NH}_3)} \Rightarrow$$

$$K_\beta = \frac{(C_2 + C_1, a) (C_1, a)}{(C_1 - C_1, a)} \Rightarrow$$

$$K_\beta = \frac{C_2, a + C_1, a^2}{1-a}$$

$$\text{Υπολογισμός } C_1: 1 \text{ g } \text{NH}_3 = \frac{1}{17} = 0,0588 \text{ mole και}$$

$$C_1 = \frac{0,0588 \cdot 1000}{250} = 0,235 \text{ mole/lt}$$

$$\text{Υπολογισμός } C_2: 1 \text{ g } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{1}{80} = 0,0125 \text{ mole και}$$

$$C_2 = \frac{0,0125 \cdot 1000}{250} = 0,05 \text{ mole/lt } \text{NH}_4\text{NO}_3$$

Επομένως η (1) δίνει:

$$K_\beta = \frac{0,05a + 0,235a^2}{1-a}$$

$$1,8 \cdot 10^{-5} = \frac{0,05a + 0,235a^2}{1-a}$$

Θεωρούμε το a πολύ μικρό και η παραπάνω εξίσωση γράφεται:

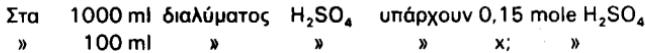
$$1,8 \cdot 10^{-5} = 0,05a \Rightarrow a = 3,62 \cdot 10^{-4}$$

$$(\text{OH}^-) = C_1, a \Rightarrow (\text{OH}^-) = 0,235 \cdot 3,62 \cdot 10^{-4} = 8,5 \cdot 10^{-5}.$$

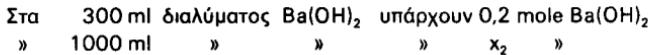
$$\begin{aligned} \text{pH} &= 14 - \text{pOH} \Rightarrow \\ \text{pH} &= 14 - [-\log (\text{OH}^-)] \Rightarrow \\ \text{pH} &= 14 + \log (8,5 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow \\ \text{pH} &= 14 - 4,07 \Rightarrow \\ \text{pH} &= 9,93 \end{aligned}$$

- 19.** Ποιο είναι το pH του διαλύματος, που προκύπτει από την ανάμιξη 100 ml διαλύματος θειικού οξέος 0,15 M με 300 ml διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,2 M;

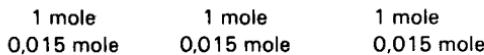
Λύση:



$$x_1 = 0,015 \text{ moles } \text{H}_2\text{SO}_4$$



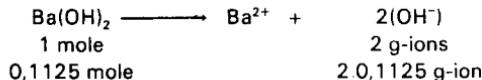
$$x_2 = 0,06 \text{ mole}$$



Κατά τη παραπάνω αντίδραση εξουδετερώνονται 0,015 mole Ba(OH)_2 και σχηματίζονται 0,015 mole αδιάστατου BaSO_4 . Επομένως παραμένουν στο διάλυμα $0,060 - 0,015 = 0,045$ mole Ba(OH)_2 . Επομένως στα $(100 + 300) = 400$ ml διαλύματος περιέχονται 0,045 mole Ba(OH)_2 . Άρα:



$$x_3 = 0,1125 \text{ mole } \text{Ba(OH)}_2$$



$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-) \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = -\log (0,225) \Rightarrow$$

$$\text{pOH} = 0,65$$

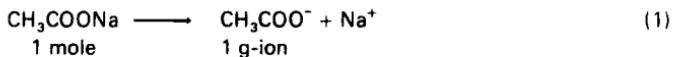
$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow$$

$$\text{pH} = 14 - 0,65 \Rightarrow$$

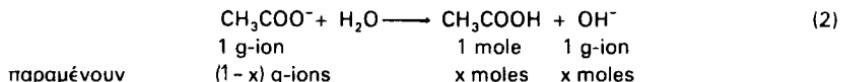
$$\text{pH} = 13,35$$

- 20.** Ποιο είναι το pH διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa) συγκεντρώσεως 1M; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:



Επειδή το διάλυμα είναι 1 M, προκύπτει 1 g-ion CH_3COO^- . Έστω ότι σ' αυτό υδρολύνονται x g-ions/lt, οπότε παραμένουν $(1 - x)$ g-ions/lt CH_3COO^- και σχηματίζονται x moles/lt CH_3COOH :



Για την αντίδραση (2) ισχύει:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{OH}^-)}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} \Rightarrow$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{x \cdot x}{1 - x} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} = \frac{x^2}{1 - x}$$

Θεωρούμε το x πολύ μικρό ώστε $1 - x \approx 1$. Έτσι η παραπάνω σχέση γίνεται:

$$x^2 = \frac{10^{-14}}{1.8 \cdot 10^{-5}} \Rightarrow$$

$$x = 2,357 \cdot 10^{-5} \text{ g-ions/lt}$$

Από την αντίδραση (2) έχομε ότι $x = (\text{OH}^-) = (\text{CH}_3\text{COOH})$. Επομένως: $\text{pOH} = -\log(\text{OH}^-) \Rightarrow$

$$\text{pOH} = -\log 2,357 \cdot 10^{-5} \Rightarrow$$

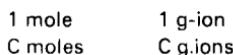
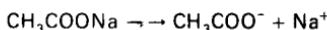
$$\text{pOH} = 4,63$$

$$\text{και} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} \Rightarrow \\ \text{pH} = 9,37$$

21. Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος οξικού νατρίου (CH_3COONa), στο οποίο το άλας έχει υδρολυθεί κατά 0,015%; Δίνεται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:

Έστω C η συγκέντρωση του άλατος.





Υδρολύονται:	C.a	C.a	C.a
Έχομε τελικά:	C - C.a	C.a	C.a

όπου a ο βαθμός υδρολύσεως = $0,015\% = 0,00015$.

Η σταθερά υδρολύσεως είναι:

$$K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{(\text{CH}_3\text{COOH})(\text{OH}^-)}{(\text{CH}_3\text{COO}^-)} = \frac{\text{Ca Ca}}{\text{C} - \text{Ca}} = \frac{\text{Ca}^2}{1 - a}$$

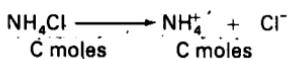
$$\Rightarrow C = \frac{K_w}{K_a} \cdot \frac{1-a}{a^2} \Rightarrow$$

$$C = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{1-0,00015}{(0,00015)^2} \Rightarrow$$

$$C = 0,025 \text{ mole/lt}$$

22. Πόσα g χλωριούχου αμμωνίου πρέπει να διαλυθούν σε 200 ml νερού ώστε να δώσουν διάλυμα με pH = 4,75; Δίνεται $K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

Λύση:



Έστω a ο βαθμός υδρολύσεως:

Υδρολύονται:	C.a	C.a	C.a
Τελικά έχομε:	C - C.a	C.a	C.a

Θέλομε pH = 4,75. Άλλα pH = $-\log(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow$

$$4,75 = -\log(\text{H}_3\text{O}^+) \Rightarrow$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-4,75} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ g-ion/lit.}$$

$$K_h = \frac{K_w}{K_B} = \frac{(\text{NH}_3)(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{NH}_4^+)} \quad \text{όπου } (\text{NH}_3) = (\text{H}_3\text{O}^+) = \text{Ca} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\Rightarrow K_h = \frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{(C.a)(C.a)}{(C - C.a)} \Rightarrow$$

$$\frac{10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = \frac{(1,8 \cdot 10^{-5})(1,8 \cdot 10^{-5})}{C - (1,8 \cdot 10^{-5})}$$

$$C = 0,5832 \text{ mole/lt}$$

$$C = (\text{NH}_4\text{Cl})$$

$$0,5832 \text{ mole/lt} \cdot 53,5 \text{ g/mole} = 31,2012 \text{ g/lt}$$

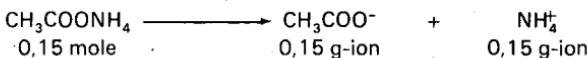
Επομένως στα 200 ml διαλύματος πρέπει να διαλυθούν:

$$\frac{31,2012 \cdot 200}{1000} = 6,24 \text{ g } NH_4Cl$$

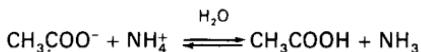
23. Ποιο είναι το pH διαλύματος οξικού αμμωνίου (CH_3COONH_4) συγκεντρώσεως $0,15 M$; Δίνονται $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$, $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$

Λύση:

Το οξικό αμμώνιο (άλας), επειδή είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, διίσταται πλήρως σε υδατικό διάλυμα σύμφωνα με την αντίδραση:



Όμως, επειδή πρόκειται για άλας ασθενούς οξέος και ασθενούς βάσεως, θα υδρολύζονται τόσο το ανιόν όσο και το κατιόν του, ήτοι:



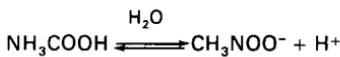
Άρα, η σταθερά υδρολύσεως K_h θα δίνεται από τη σχέση:

$$K_h = \frac{(CH_3COOH)(NH_3)}{(CH_3COO^-)(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \quad (1)$$

Αν υποτεθεί ότι η έκταση της υδρολύσεως είναι μικρή, μπορούμε να δεχτούμε χωρίς αισθητό σφάλμα ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων CH_3COO^- και NH_4^+ παραμένουν πρακτικά οι ίδιες, δηλαδή $0,15 \text{ g-ion/lit}$. Άρα, από τη σχέση (1) προκύπτει ότι:

$$(NH_3) = (CH_3COOH) = 0,15 \cdot \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}} \quad (2)$$

Εξ άλλου $pH = -\log(H^+)$, αλλά ιόντα H^+ προέρχονται από τη διάσταση του CH_3COOH , που δημιουργείται από την υδρόλυση:



άρα:

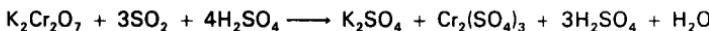
$$(H^+) = \frac{K_a \cdot (CH_3COOH)}{(CH_3COO^-)} \quad \text{ή (2)} \implies (H^+) = \frac{K_a \cdot 0,15 \sqrt{\frac{K_w}{K_a \cdot K_b}}}{0,15} = \\ = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}}} = 10^{-7} \quad \text{και} \quad pH = -\log(10^{-7}) = 7$$

Δηλαδή το υδατικό διάλυμα του οξικού αμμωνίου θα είναι ουδέτερο ανεξάρτητα από τη συγκέντρωσή του αφού κατά σύμπτωση είναι $K_a = K_b$.

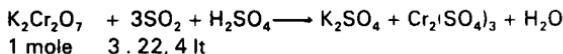
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΚΤΟ ΟΞΕΙΔΩΣΗ – ΑΝΑΓΩΓΗ

- 1. Πόσα g διχρωμικού καλίου απαιτούνται για την οξείδωση 35,4 lt αερίου διοξειδίου του θείου σε κανονικές συνθήκες και σε όχινο περιβάλλον;**

Λύση:



Μπορούμε να γράψουμε την αντίδραση:



$$\begin{array}{l} 1 \text{ mole} = 294 \text{ g } K_2Cr_2O_7, \text{ οξειδώνουν } 3 \cdot 22,4 \text{ lt } SO_2, \\ x; \qquad \qquad \qquad 35,4 \text{ lt } SO_2 \end{array}$$

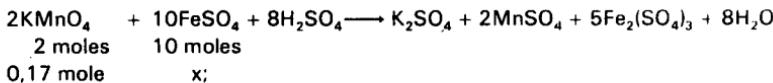
$$x = \frac{294 \cdot 35,4}{3 \cdot 22,4} \Rightarrow x = 154,875 \text{ g } K_2Cr_2O_7$$

- 2. Πόσα ml διαλύματος θειικού δισθενούς σιδήρου συγκεντρώσεως 0,5 M απαιτούνται για τον πλήρη αποχρωματισμό 850 ml διαλύματος υπερμαγγινικού καλίου συγκεντρώσεως 0,2 M σε όχινο περιβάλλον;**

Λύση:

$$\begin{array}{lll} \text{Τα } 1000 \text{ ml διαλύματος περιέχουν } 0,2 \text{ mole } KMnO_4, \\ \text{τα } 850 \text{ ml } \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad x; \end{array}$$

$$x = \frac{0,2 \cdot 850}{1000} \Rightarrow x = 0,17 \text{ mole } KMnO_4$$



$$x = \frac{10 \cdot 0,17}{2} = 0,85 \text{ mole } FeSO_4$$

Τα 1000 ml περιέχουν 0,5 mole FeSO_4
τα x; $0,85 \text{ mole } \text{FeSO}_4$

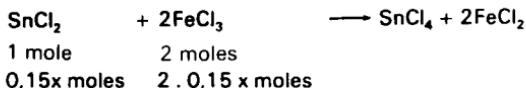
$$x = \frac{1000 \cdot 0,85}{0,5} \Rightarrow x = 1700 \text{ ml διαλύματος } 0,5 \text{ M } \text{FeSO}_4$$

3. Για την πλήρη οξείδωση 150 ml διαλύματος διχλωριούχου κασσιτέρου συγκεντρώσεως x M απαιτούνται 350 ml διαλύματος τριχλωριούχου σι δήρου συγκεντρώσεως γ M. Η ίδια ποσότητα τριχλωριούχου σιδήρου οξειδώνει 5,1 g υδροθείου. Να υπολογισθούν τα x και γ.

Λύση:

Τα 1000 ml διαλύματος περιέχουν x moles SnCl_2

$$\text{τα } 150 \text{ ml} \quad \rightarrow \quad \text{θα} \quad \rightarrow \quad \frac{150x}{1000} = 0,15x \text{ mole } \text{SnCl}_2$$



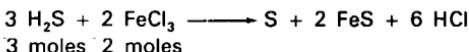
Τα 1000 ml διαλύματος περιέχουν γ moles FeCl_3

$$\text{τα } 350 \text{ ml} \quad \rightarrow \quad \text{θα} \quad \rightarrow \quad \frac{350y}{1000} = 0,35y \text{ moles } \text{FeCl}_3$$

Από τα παραπάνω και με βάση τα δεδομένα της ασκήσεως προκύπτει η εξίσωση:

$$2 \cdot 0,15x = 0,35y \quad (1)$$

Το H_2S αντιδρά με τον FeCl_3 σύμφωνα με την αντίδραση:



Αλλά αφού 3 moles $\text{H}_2\text{S} = 3 \cdot 34$ g αντιδρούν με 2 moles FeCl_3 ,
τα 5,1 g H_2S αντιδρούν με 0,35 y moles FeCl_3

Από την αναλογία:

$$\frac{3 \cdot 34}{5,1} = \frac{2}{0,35y} \text{ προκύπτει ότι:}$$

$$y = \frac{2 \cdot 5,1}{3 \cdot 34 \cdot 0,35} = 0,286 \text{ mole} \text{ και από την (1)}$$

$$x = \frac{0,35 \cdot 0,286}{2 \cdot 0,15} = 0,333 \text{ mole} (1/3 \text{ mole})$$

4. Να υπολογισθεί ο δύκος του χλωρίου, που λαμβάνεται σε κανονικές συνθήκες, από την επίδραση περίσσειας υπερμαγγανικού καλίου σε 100 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος περιεκτικότητας 39,8% κ.β. και πυκνότητας 1,2g/ml.

Λύση:

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow m = d \cdot V = 1,2 \cdot 100 = 120 \text{ g}$$

Στα 100 g διαλύματος περιέχονται 39,8 g HCl στα 120 g » » x:

$$x = \frac{39,8 \cdot 120}{100} = 47,76 \text{ g HCl}$$

$$2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \longrightarrow 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

Ta 16 moles = 16 . 36,5 g HCl διονυ . 5 . 22,4 lt Cl₂
 47,76 g HCl διονυ x; Cl₂

$$x = \frac{5 \cdot 22,4 \cdot 47,76}{16 \cdot 36,5} \Rightarrow x = 9,16 \text{ lt } Cl_2$$

- 5. Πόσα ml υπεροξείδιου του υδρογόνου περιεκτικότητας 30% κ.ο. μπορούν να οξειδωθούν από 750 ml διαλύματος διχρωμικού καλίου, που περιέχει 1 mg διχρωμικού ιόντος ανά ml διαλύματος;**

Λύση:

1 ml διαλύματος $K_2Cr_2O_7$, περιέχει 10^{-3} g $Cr_2O_7^{2-}$
 750 ml » $K_2Cr_2O_7$ θα περιέχουν 0,75 g $Cr_2O_7^{2-}$

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$$

1 mole 3 moles

216 g 3 moles = 3 . 34 g H₂O₂

0,75 g x;

$$x = \frac{3.34 \cdot 0.75}{216} = 0,354 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

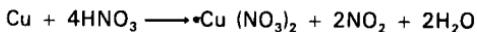
Τα 100 ml διαλύματος H_2O_2 περιέχουν 30 g H_2O_2
 τα x; » » 0,354 g H_2O_2

$$x = \frac{100 \cdot 0,354}{30} \Rightarrow x = 1,18 \text{ ml diał. } H_2O_2$$

6. Πόσα lt διοξειδίου του αζώτου (NO_2) σε κανονικές συνθήκες παράγονται

από την επίδραση πυκνού διαλύματος νιτρικού οξέος σε 7,5 g χαλκού;

Λύση:



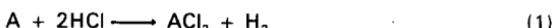
Από 63,5 g Cu παράγονται 2 . 22,4 lt NO₂
από 7,5 g » » x; lt NO₂

$$x = \frac{2 \cdot 22,4 \cdot 7,5}{63,5} \Rightarrow x = 5,291 \text{ lt NO}_2$$

7. 150 g μετάλλου A το οποίο έχει σθένη 2 και 3 διαλύεται πλήρως σε υδροχλωρικό οξύ και το διάλυμα που προκύπτει απαιτεί για την πλήρη οξείδωσή του 1,34 lt διαλύματος διχρωμικού καλίου συγκεντρώσεως 0,333 M. Ποιο το ατομικό βάρος του μετάλλου A;

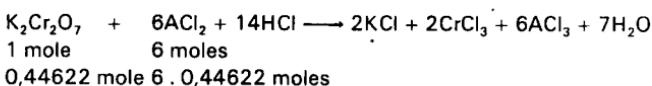
Λύση:

Έστω x το ατομικό βάρος του A. Η αντίδραση του A με το HCl είναι:



Από 1 g.at = x g προκύπτει 1 mole
Σε 1 lt διαλύματος υπάρχουν 0,333 mole K₂Cr₂O₇,
σε 1,34 lt » » γ; » » ».

$$\gamma = 0,333 \cdot 1,34 = 0,44622 \text{ mole K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$



Αλλά από την αντίδραση (1) βλέπομε ότι τα 6 . 0,44622 moles ACl₂ θα προκύψουν από 6 . 0,44622 g.at A, που είναι 150 g. Επομένως έχουμε:

Τα 6 . 0,44622 g.at A είναι 150 g
το 1 g.at A είναι x g

$$\Rightarrow x = \frac{150}{6 \cdot 0,44622} \Rightarrow x = 56$$

Επομένως το AB του A είναι 56 και προφανώς πρόκειται για το σίδηρο.

8. Σε διάλυμα που περιέχει 5 g υπερμαγγανικού καλίου προστίθεται διάλυμα διοξειδίου του θείου μέχρι πλήρους αποχρωματισμού. Γι' αυτό το σκοπό καταναλώθηκαν 150 ml από το διάλυμα του διοξειδίου του θείου. Ζητείται η κατ' όγκο περιεκτικότητα του διαλύματος σε διοξείδιο του θείου.

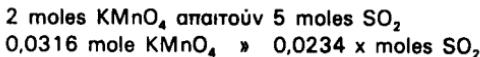
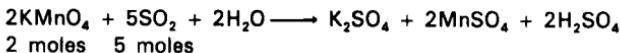
Λύση:

Έστω $x\%$ η κ.ο. περιεκτικότητα του διαλύματος SO_2

$$\frac{100 \text{ ml διαλύματος περιέχουν } x \text{ g } \text{SO}_2}{150 \text{ ml}} = \frac{x \cdot 150}{100} = 1,5x \text{ g } \text{SO}_2 \quad \text{ή}$$

$$\frac{1,5x}{64} = 0,0234 \times \text{moles } \text{SO}_2$$

$$\text{Τα } 5 \text{ g } \text{KMnO}_4 \text{ είναι } \frac{5}{158} = 0,0316 \text{ mole } \text{KMnO}_4$$

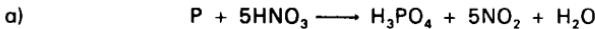


$$\Rightarrow 0,0234 x = \frac{5 \cdot 0,0316}{2} \Rightarrow$$

$$x = 3,376\% \text{ κατ' όγκο}$$

9. Ποιος είναι ο όγκος σε ml διαλύματος νιτρικού οξέος (πυκ. 1,20 g/ml και περιεκτικότητας 33,3% κ.β. σε καθαρό νιτρικό οξύ), που απαιτείται: α) Για να αντιδράσει πλήρως με 10 g φωσφόρου. β) 100 g iωδίου. γ) 50 g θείου και δ) 25 lt διαλύματος υδροθείου περιεκτικότητας 0,342 g/lt σε υδρόθειο;

Λύση:



$$\begin{array}{l} \text{Το 1g.at P} = 31 \text{ g P αντιδρά με 5 moles} = 5 \cdot 63 \text{ g HNO}_3 \\ \text{τα} \quad 10 \text{ g} \quad \Rightarrow \quad x; \quad \text{g HNO}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{5 \cdot 63 \cdot 10}{31} = 101,6 \text{ g HNO}_3$$

$$\begin{array}{l} \text{Στα 100 g διαλύματος έχομε} \quad 33,3 \text{ g HNO}_3 \\ \text{στα } x; \quad \text{g} \quad \Rightarrow \quad 101,6 \text{ g HNO}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{100 \cdot 101,6}{33,3} = 305,1 \text{ g διαλύματος}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{305,1}{1,2} \Rightarrow V_o = 254,25 \text{ ml διαλύματος HNO}_3$$



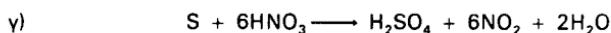
$$\begin{array}{l} \text{To 1 mole} = 254 \text{ g } J_2 \text{ αντιδρούν με} \\ \text{τα} \quad \quad \quad 100 \text{ g} \end{array} \quad \begin{array}{l} 10 \text{ moles} = 10 \cdot 63 \text{ g } HNO_3 \\ x; \quad \quad \quad x; \end{array}$$

$$x = \frac{10 \cdot 63 \cdot 100}{254} = 248 \text{ g } HNO_3$$

Στα 100 g διαλύματος έχομε 33,3 g HNO_3
στα x; » » 248 g HNO_3

$$x = \frac{100 \cdot 248}{33,3} = 744,7 \text{ g διαλύματος}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{744,7}{1,2} \Rightarrow V_\beta = 620,6 \text{ ml διαλύματος } HNO_3$$



$$\begin{array}{l} 1 \text{ g.at} = 32 \text{ g } S \text{ αντιδρούν με} \quad 6 \text{ moles} = 6 \cdot 63 \text{ g } HNO_3 \\ 50 \text{ g} \quad \quad \quad x; \end{array}$$

$$x = \frac{6 \cdot 63 \cdot 50}{32} = 590,6 \text{ g } HNO_3$$

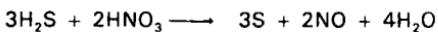
Στα 100 g διαλύματος έχομε 33,3 g HNO_3
στα x; » » 590,6 g HNO_3

$$x = \frac{100 \cdot 590,6}{33,3} = 1773,6 \text{ g διαλύματος}$$

$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{1773,6}{1,2} \Rightarrow V_\gamma = 1478 \text{ ml διαλύματος } HNO_3$$

δ) Στο 1 lt διαλύματος περιέχονται 0,342 g H_2S
στα 25 lt » » x;

$$x = 0,342 \cdot 25 = 8,55 \text{ g } H_2S$$



$$\begin{array}{l} 3 \text{ moles} = 3 \cdot 34 \text{ g } H_2S \text{ αντιδρούν με} \quad 2 \text{ moles} = 2 \cdot 63 \text{ g } HNO_3 \\ 8,55 \text{ g} \quad \quad \quad x; \end{array}$$

$$x = \frac{2 \cdot 63 \cdot 8,55}{3 \cdot 34} = 10,56 \text{ g HNO}_3$$

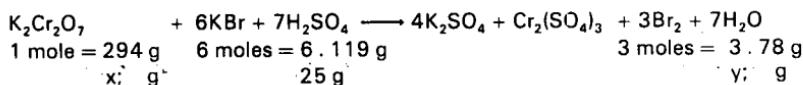
Στα 100 g διαλύματος έχουμε 33,3 g HNO_3
στα x; » » 10,56 g HNO_3

$$x = \frac{100 \cdot 10,56}{33,3} = 31,7 \text{ g διαλύματος}$$

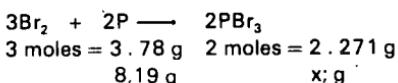
$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d} = \frac{31,7}{1,2} \Rightarrow V_d = 26,43 \text{ ml διαλύματος } \text{HNO}_3$$

10. Μίγμα βρωμιούχου καλίου και διχρωμικού καλίου υφίστανται κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ. Να ευρεθεί το βάρος σε g του διχρωμικού καλίου που απαιτείται για την οξείδωση 25 g βρωμιούχου καλίου. Αν το βρώμιο που ελευθερώνεται αντιδράσει με φωσφόρο, ποιο είναι το βάρος του τρι-βρωμιούχου φωσφόρου που θα προκύψει;

Λύση:

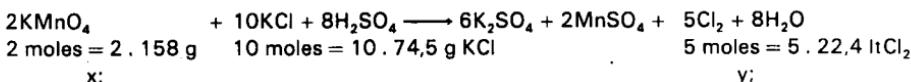


$$x = \frac{294 \cdot 25}{6 \cdot 119} = 10,29 \text{ g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \quad y = \frac{3 \cdot 78 \cdot 25}{6 \cdot 119} = 8,19 \text{ g Br}_2$$



$$x = \frac{2 \cdot 271 \cdot 8,19}{3 \cdot 78} \Rightarrow x = 18,97 \text{ g PBr}_3$$

11. Μίγμα χλωριούχου καλίου και υπερμαγγανικού καλίου υφίσταται κατεργασία με πυκνό θειικό οξύ. Να υπολογισθεί: α) Το βάρος του υπερμαγγανικού καλίου, που απαιτείται για την οξείδωση 10 g χλωριούχου καλίου, και β) ο δύκος του ελευθερούμενου χλωρίου σε κανονικές συνθήκες.



$$x = \frac{2 \cdot 158 \cdot 10}{10 \cdot 74,5} = 4,24 \text{ g } KMnO_4 \quad y = \frac{5 \cdot 22,4 \cdot 10}{10 \cdot 74,5} = 1,5 \text{ lt } Cl_2$$

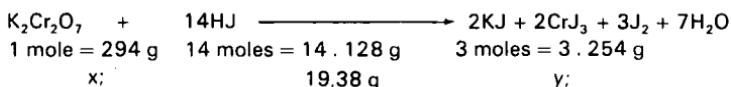
12. Να υπολογισθεί το βάρος του διχρωμιού καλίου, που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με 20 ml διαλύματος υδροϊώδιου πυκνότητας 1,7 g/ml και την περιεκτικότητας 57% κ.β. σε καθαρό υδροϊώδιο και το βάρος του υδροϊώδιου, που θα σχηματισθεί.

Λύση:

Η μάζα του διαλύματος HJ είναι: $m = d \cdot V = 20 \cdot 1,7 = 34 \text{ g}$

Στα 100 g διαλύματος έχομε 57 g HJ
στα 34 g » » x;

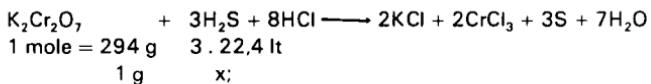
$$x = \frac{57 \cdot 34}{100} = 19,38 \text{ g HJ}$$



$$x = \frac{294 \cdot 19,38}{14 \cdot 128} = 3,18 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \quad y = \frac{3 \cdot 254 \cdot 19,38}{14 \cdot 128} = 8,24 \text{ g } J_2$$

13. Να υπολογισθεί ο όγκος του υδροθείου, σε κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την αναγωγή 1 g διχρωμικού καλίου προς χλωριούχο χρώμιο σε διάλυμα, που οξινίσθηκε με υδροχλωρικό οξύ.

Λύση:



$$x = \frac{3 \cdot 22,4}{294} \Rightarrow x = 0,228 \text{ lt } H_2S$$

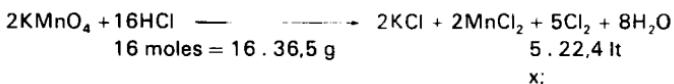
14. Ζητείται ο όγκος του χλωρίου, σε κανονικές συνθήκες, που λαμβάνεται με επίδραση περίσσειας υπερμαγγανικού καλίου σε 100 ml διαλύματος υδροχλωρικού οξέος πυκνότητας 1,2 g/ml και περιεκτικότητας 39,8% κ.β. σε καθαρό HCl.

Λύση:

Τα 100 ml διαλύματος HCl είναι: $100 \cdot 1,2 = 120 \text{ g διαλύματος HCl.}$

Στα 100 g διαλύματος έχουμε 39,8 g καθαρό HCl
 στα 120 g » » x;

$$x = \frac{39,8 \cdot 120}{100} = 47,76 \text{ g καθ. HCl}$$



$$x = \frac{5 \cdot 22,4 \cdot 47,76}{16 \cdot 36,5} \rightarrow x = 9,16 \text{ lt Cl}_2$$

**ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ**



ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

Η ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

- 1. Να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος και ο μοριακός τύπος μιας οργανικής ενώσεως, που χαρακτηρίζεται από ιδιότητες μονοβασικού οξέος, δεδομένου ότι έχει εμπειρικό τύπο $(CH_2O)_v$ και σχηματίζει άλας με άργυρο, που περιέχει 64,7% Ag.**

Λύση:

Επειδή η οργανική ένωση έχει ιδιότητες μονοβασικού οξέος και δεδομένου ότι ο άργυρος είναι μονοσθενές μέταλλο, είναι προφανές ότι κάθε «μόριο» άλατος θα περιέχει ένα άτομο Ag. Το ατομικό βάρος του Ag είναι ίσο προς 108. Αν υποτεθεί ότι είναι M το μοριακό βάρος του άλατος, θα έχομε ότι:

Στο 1 mole = M g άλατος περιέχεται 1 g.at = 108 g Ag
στα 100 g άλατος περιέχονται 64,7 g Ag

Από την αναλογία $\frac{M}{100} = \frac{108}{64,7}$ υπολογίζεται το μοριακό βάρος του άλατος:

$$M = \frac{100 \cdot 108}{64,7} \cong 167$$

Επομένως το μοριακό βάρος του οξέος υπολογίζεται, αν αφαιρεθεί απ' αυτό το ατομικό βάρος του Ag και προστεθεί το ατομικό βάρος του H (= 1):

$$M.B (CH_2O)_v = 167 - 108 + 1 = 60.$$

Το μοριακό βάρος της οργανικής ενώσεως, εκφρασμένο συναρτήσει του v είναι: $(12 + 2 + 16) \cdot v = 30 v$. Άρα ισχύει η σχέση:

$$30 v = 60 \quad \text{ή} \quad v = 2$$

Άρα ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι $(CH_2O)_2$ ή $C_2H_4O_2$, πρόκειται δηλαδή για το οξικό οξύ: CH_3COOH .

- 2. Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση ενός δείγματος υγρής οργανικής ενώσεως βάρους 100 g έδειξε ότι αποτελείται από 92,31 g άνθρακα και 7,69 g υδρογόνου. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι**

γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 2,71.

Λύση:

Αρχικά παρατηρούμε ότι το άθροισμα των βαρών του υδρογόνου και του άνθρακα είναι ίσο προς $7,69 + 92,31 = 100$ g, όσο είναι δηλαδή το βάρος του δείγματος της οργανικής ενώσεως: αυτό σημαίνει προφανώς ότι η ουσία αποτελείται μόνο από C και H (δηλαδή δεν περιέχει οξυγόνο).

Τα ατομικά βάρη του C και του H είναι 12 και 1 αντίστοιχα. Έτσι, το δείγμα των 100g της ουσίας περιέχει:

$$92,31/12 \cong 7,69 \text{ g.at. C} \text{ και } 7,69/1 = 7,69 \text{ g.at. H}_2,$$

που σημαίνει ότι σε 1 g.at. άνθρακα αντίστοιχει 1 g.at. υδρογόνου. Επειδή, όμως, η αναλογία γραμμοστάτων σε μία χημική ένωση είναι και αναλογία ατόμων στο μόριό της, η αναλογία ατόμων C \div H στο μόριο της ζητούμενης οργανικής ενώσεως θα είναι $1 \div 1$. Έτσι, ο εμπειρικός της τύπος θα είναι **(CH)_v**.

Από τη σχετική πυκνότητα των ατμών της ουσίας ως προς τον αέρα, με βάση τη σχέση $d_{\text{σχ.}} = M.B. (\text{ουσία})/29$, υπολογίζεται το μοριακό βάρος της ουσίας:

$$M.B. \text{ ουσίας} = d_{\text{σχ.}} \cdot 29 = 2,71 \cdot 29 = 78,59.$$

Αφ' ετέρου, το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο συναρτήσει του v, είναι:

$$(12 + 1)v = 13v. \text{ Έτσι, ισχύει η σχέση:}$$

$$13v = 78,59 \quad \text{ή} \quad v = \frac{78,59}{13} = 6,045 \simeq 6 \quad \text{ή} \quad v = 6$$

Έτσι, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι **C₆H₆**, πρόκειται δηλαδή για το **βενζόλιο**.

3. Η ποιοτική και η ποσοτική ανάλυση, που έγινε σ' ένα δείγμα οργανικής ενώσεως, έδειξε ότι περιέχει 64,86% άνθρακα και 13,51% υδρογόνο. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 2,55.

Λύση:

Η εκατοστιαία σύσταση της ενώσεως, σύμφωνα με τα δεδομένα της ασκήσεως, είναι 64,86% C, 13,51% H και επομένως $100 - (64,86 + 13,51) = 21,63\%$ O. Τα ατομικά βάρη του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι αντίστοιχα 12, 1 και 16. Έτσι, στα 100 g της οργανικής ενώσεως περιέχονται:

$$\frac{64,86}{12} \cong 5,41 \text{ g.at. C}, \quad \frac{13,51}{1} = 13,51 \text{ g.at. H}$$

$$\text{και} \quad \frac{21,63}{16} = 1,35 \text{ g.at. O}$$

$$\text{Έτσι, η αναλογία g.at. είναι g.at.C} \div \text{g.at.H} \div \text{g.at.O} = \frac{5,41}{1,35} \div \frac{13,51}{1,35} \div \frac{1,35}{1,35} \cong$$

$$\cong 4 \div 10 \div 1$$

Επειδή, όμως, η αναλογία g.at. είναι και αναλογία ατόμων στο μόριο της ενώσεως, η αναλογία ατόμων $C \div H \div O$ είναι $4 \div 10 \div 1$. Έτσι, ο εμπειρικός της τύπος θα είναι: $(C_4H_{10}O)_v$.

Από τη σχετική πυκνότητα των ατμών της ουσίας ως προς τον αέρα υπολογίζεται το μοριακό βάρος της ουσίας:

$$M.B. (\text{ουσία}) = d_{\text{σχ.}} \cdot 29 = 2,55 \cdot 29 = 73,95 \approx 74$$

Αφ' ετέρου, το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο συναρτήσει του v , είναι: $(12 \cdot 4 + 1 \cdot 10 + 16) v = 74v$. Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$74v = 74 \quad \text{ή} \quad v = 1$$

Έτσι, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι $C_4H_{10}O$, που υπάγεται στο γενικό τύπο $C_vH_{2v+2}O$, γεγονός που σημαίνει ότι η οργανική ένωση ανήκει είτε στην τάξη των **αλκοόλων** είτε στην τάξη των **αιθέρων**.

4. Κατά την ανάλυση οργανικής ενώσεως, βρέθηκε ότι 0,364 g αυτής δίνουν 0,528 g CO_2 και 0,252 g H_2O . Αφ' ετέρου, 17,78 g της ίδιας ενώσεως, όταν διαλύονται σε 100 g νερού, προκαλούν ανύψωση του σημείου ζέσεως αυτού κατά 0,508 °C. Να βρεθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, δεδομένου ότι η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση προς 0,52°C.

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του CO_2 και του H_2O είναι άντιστοιχα 44 και 18.

Έτσι: στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g άνθρακα (A.B. άνθρακα = 12)

στα 0,528 g CO_2 περιέχονται x g άνθρακα

και στα 18 g H_2O περιέχονται 2 g υδρογόνου (A.B. υδρογόνου = 1)

στα 0,252 g H_2O περιέχονται y g υδρογόνου

$$\text{και } x = \frac{12 \cdot 0,528}{44} = 0,144 \text{ g C} \quad \text{και}$$

$$y = \frac{2 \cdot 0,252}{18} = 0,028 \text{ g H}$$

Έτσι, αφού ο άνθρακας και το υδρογόνο του δείγματος της ουσίας ζυγίζουν 0,144 + 0,028 = 0,172 g, τα υπόλοιπα 0,364 - 0,172 = 0,192 g, οφείλονται στο οξυγόνο· επομένως τα 0,364 g της ουσίας αποτελούνται από 0,144 g C, 0,028 g H και 0,192 g O ή από (A.B. οξυγόνου = 16):

$$\frac{0,144}{12} = 0,012 \text{ g.at. C},$$

$$\frac{0,028}{1} = 0,028 \text{ g.at. H}$$

$$\text{και } \frac{0,192}{16} = 0,012 \text{ g.at. O}$$

Έτσι η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων C + H + O στο μόριο της ενώσεως είναι:

$$\frac{0,012}{0,012} \div \frac{0,028}{0,012} \div \frac{0,012}{0,012} = 1 \div \frac{7}{3} \div 1 \quad \text{ή} \quad 3 \div 7 \div 3$$

Οπότε ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι: $(C_3H_7O_3)_v$.

Από τα αποτελέσματα, αφ' ετέρου, της ζεσεοσκοπίας προσδιορίζεται το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως. Όπως είναι γνωστό, ισχύει η σχέση:

$$\Delta T_b = K_b \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot M} \quad \text{ή} \quad M = K_b \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_b}$$

όπου K_b η ζεσεοσκοπική σταθερά του νερού ($K_b = 0,52^{\circ}\text{C}$), m: η μάζα της ουσίας ($m = 17,78 \text{ g}$), m' η μάζα του νερού ($m' = 100 \text{ g}$) και ΔT_b η ανύψωση του σημείου ζέσεως ($\Delta T_b = 0,508^{\circ}\text{C}$). Έτσι:

$$M = 0,52 \cdot \frac{17,78 \cdot 1000}{100 \cdot 0,508} = 182$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο συναρτήσει του ν είναι: $(3 \cdot 12 + 7 \cdot 1 + 3 \cdot 16)v = 91v$. Επομένως ισχύει η σχέση:

$$91v = 182 \quad \text{ή} \quad v = 2$$

Έτσι, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι: $C_6H_{14}O_8$, που υπάγεται π.χ. στο γενικό τύπο $C_vH_{2v+2}O_8$, δηλαδή π.χ. στις κορεσμένες εξασθενείς αλκοόλες.

5. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που έγινε σε οργανική ένωση, έδειξε ότι κατά την καύση 0,282 g αυτής με CuO παράγονται 0,8 g CO_2 και 0,194 g νερού. Αφ' ετέρου, 0,186 g αυτής δίνουν 0,028 g N_2 . Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,21.

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του CO_2 και του H_2O είναι αντίστοιχα 44 και 18.

Έτσι: στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g άνθρακα,

στα 0,8 g CO_2 περιέχονται x g άνθρακα,

στα 18 g H_2O περιέχονται 2 g υδρογόνου,

στα 0,191 g H_2O περιέχονται y g υδρογόνου

και

$$x = \frac{12 \cdot 0,8}{44} = 0,218 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,194}{18} = 0,022 \text{ g H}$$

Εξ άλλου, αφού τα 0,186 g ενώσεως περιέχουν 0,028 g αζώτου
τα 0,282 g ενώσεως θα περιέχουν x g αζώτου

$$\text{και } x = \frac{0,028 \cdot 0,282}{0,186} = 0,042 \text{ g αζώτου. Έτσι:}$$

στα 0,282 g της ενώσεως περιέχονται 0,218 g C, 0,022 g H και 0,042 g N (δηλαδή η ένωση δεν περιέχει οξυγόνο αποτελείται από C, H και N) ή από:

$$\frac{0,218}{12} = 0,018 \text{ g.at. C}, \quad \frac{0,022}{1} = 0,022 \text{ g.at. H}$$

$$\text{και } \frac{0,042}{14} = 0,003 \text{ g.at. N}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της ενώσεως είναι:

$$\frac{0,018}{0,003} \div \frac{0,022}{0,003} \div \frac{0,003}{0,003} \simeq 6 \div 7 \div 1$$

οπότε ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι $(C_6H_7N)_v$.

Από τη σχετική πυκνότητα των ατρών της ουσίας ως προς τον αέρα υπολογίζεται το μοριακό της βάρος (M) με βάση τη σχέση:

$$M = d_{\sigma_X} \cdot 29 \quad \text{ή} \quad M = 3,21 \cdot 29 \cong 93$$

Αφ' ετέρου το μοριακό βάρος της ουσίας εκφρασμένο συναρτήσει του v είναι: $(6 \cdot 12 + 7 \cdot 1 + 1 \cdot 14) v = (72 + 7 + 14) v = 93v$. Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$93v = 93 \quad \text{ή} \quad v = 1$$

Επομένως ο μοριακός τύπος της ουσίας είναι C_6H_7N ή κατά πάσα πιθανότητα $C_6H_5NH_2$, πρόκειται δηλαδή για την ανιλίνη.

6. Μια οργανική ένωση έχει την παρακάτω εκατοστιαία σύσταση: 47,1% C, 5,9% H και 47% O. Ποιος είναι ο γενικός τύπος της ομόλογης σειράς, στην οποία ανήκει η ένωση, αν είναι γνωστό ότι το μοριακό της βάρος είναι ίσο προς 102;

Λύση:

Από την εκατοστιαία σύσταση της ενώσεως προκύπτει ότι στα 100 g αυτής περιέχονται 47,1 g C, 5,9 g H και 47 g O ή (AB: C:12, H:1, O:16)

$$\frac{47,1}{12} = 3,925 \text{ g.at. C}, \quad \frac{5,9}{1} = 5,9 \text{ g.at. H} \quad \text{και} \quad \frac{47}{16} = 2,9375 \text{ g.at. O}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της ενώσεως είναι, όπως πολύ εύκολα φαίνεται:

$$C \div H \div O \simeq 4 \div 6 \div 3$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: $(C_4H_6O_3)v$. Αφού, δημοσιά κό βάρος της είναι ίσο με 102, ισχύει η σχέση:

$$(4 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 3 \cdot 16)v = 102 \\ \hat{\eta} \quad 102v = 102 \quad \hat{\eta} \quad v = 1$$

Άρα, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι: $C_4H_6O_3$ έτσι, η ένωση είναι δυνατό να ανήκει σε μία ομόλογη σειρά με γενικό τύπο:



- 7. Ποσότητα 5 g οργανικής ενώσεως, που η ποιοτική της ανάλυση έδειξε ότι περιέχει άνθρακα και υδρογόνο, θερμαίνεται μέσα σε σωλήνα, που περιέχει CuO . Τα αέρια, που σχηματίζονται, διαβιβάζονται αρχικά μέσα από σωλήνα, που περιέχει πυκνό διάλυμα H_2SO_4 και στη συνέχεια μέσα από διάλυμα KOH , των οποίων αυξάνουν τα βάρη κατά 2,996 g και 7,334 g αντίστοιχα. Αφ' ετέρου, κατά τη διάλυση 1 g της ενώσεως σε 100 g νερού προκαλείται ταπείνωση του σημείου πήξεως αυτού κατά $0,31^\circ C$. Να υπολογισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η κρυοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση προς $1,85^\circ C$ και β) το βάρος του CuO , που απαιτείται για την καύση των 5 g της ουσίας.**

Λύση:

α) Όπως είναι γνωστό, τα αέρια καύσεως αποτελούνται από CO_2 και H_2O απ' αυτά το πρώτο συγκρατείται από το διάλυμα του KOH , ενώ το δεύτερο από το πυκνό H_2SO_4 . Έτσι, κατά την καύση της ουσίας από το CuO σχηματίζονται 7,334 g CO_2 και 2,996 g H_2O . Τα μοριακά βάρη του CO_2 και του νερού είναι αντίστοιχα 44 και 18, ενώ τα ατομικά βάρη του C και του H είναι αντίστοιχα 12 και 1. Έτσι, έχομε:

$$\begin{aligned} &\text{στα } 44 \text{ g } CO_2 \text{ υπάρχουν } 12 \text{ g C,} \\ &\text{στα } 7,334 \text{ g } CO_2 \text{ υπάρχουν } x \text{ g C και} \\ &\text{στα } 18 \text{ g } H_2O \text{ υπάρχουν } 2 \text{ g H} \\ &\text{στα } 2,996 \text{ g } H_2O \text{ υπάρχουν } y \text{ g H} \end{aligned}$$

$$\text{οπότε: } x = \frac{12 \cdot 7,334}{44} = 2 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 2,996}{18} = 0,333 \text{ g H}$$

Έτσι, αφού στα 5 g της ενώσεως περιέχονται 2 g C και 0,333 g H, θα πρέπει ακόμη να περιέχονται και $5 - (2 + 0,333) = 2,667$ g οξυγόνου. Επομένως στα 5 g της ενώσεως περιέχονται 2 g C, 0,333 g H και 2,667 g O (A.B.O = 16) ή:

$$\begin{aligned} \frac{2}{12} &= 0,167 \text{ g.at. C,} \quad \frac{0,333}{1} = 0,333 \text{ g.at. H} \\ \text{και} \quad \frac{2,667}{16} &= 0,167 \text{ g.at. O} \end{aligned}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C : H : O = \frac{0,167}{0,167} + \frac{0,333}{0,167} + \frac{0,167}{0,167} = 1 : 2 : 1$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι: $(CH_2O)_v$.

Από τα δεδομένα της κρυοσκοπίας, αφ' ετέρου, προσδιορίζεται το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως: είναι:

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_f}$$

όπου: $K_f = 1,85^{\circ}\text{C}$ (η κρυοσκοπική σταθερά του νέρου), $m' = 100 \text{ g H}_2\text{O}$, $m = 1 \text{ g}$ ενώσεως και $\Delta T_f = 0,31^{\circ}\text{C}$ και

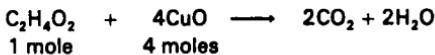
$$M = 1,85 \cdot \frac{1 \cdot 1000}{100 \cdot 0,31} \cong 59,7$$

Εξ άλλου, από τον εμπειρικό τύπο της ουσίας προσδιορίζεται το μοριακό της βάρος ως συνάρτηση του v : $(12 + 2 + 18) \cdot v = 30$. Η επομένως ισχύει η σχέση:

$$30v = 59,7 \quad \text{ή} \quad v \cong 2$$

Επομένως ο μοριακός τύπος της ουσίας είναι $C_2H_4O_2$ ή CH_3COOH · πρόκειται δηλαδή για το **οξικό οξύ**.

β) Η οργανική ένωση $C_2H_4O_2$ καίγεται από το CuO σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του $C_2H_4O_2$ και του CuO είναι αντίστοιχα 60 και 79,5· Έτσι:

$$\begin{array}{cccccc} \text{Για } 1 \text{ mole} = 60 \text{ g } C_2H_4O_2 & \text{απαιτούνται } 4 \text{ moles} = & 4 \cdot 79,5 \text{ g } \text{CuO} \\ \text{για} & 5 \text{ g } C_2H_4O_2 & * & x \text{ g } \text{CuO} \end{array}$$

$$\text{Και } x = \frac{4 \cdot 79,5 \cdot 5}{60} = 26,5 \text{ g CuO}$$

8. Δείγμα οργανικής ενώσεως βάρους 0,365 g καίγεται και τα προϊόντα της καύσεως διαβιβάζονται αρχικά μέσα από σωλήνα, που περέχει πυκνό διάλυμα H_2SO_4 , του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά 0,2 g, και στη συνέχεια από διάλυμα KOH , του οποίου αυξάνουν το βάρος κατά 0,99 g. Ακόμη, 0,237 g της ίδιας ενώσεως δίνουν 37,6 cm³ N_2 μετρημένα στους 18°C και σε πίεση 734,7 mm Hg. Τέλος, 0,4 g ατμών της ίδιας ενώσεως στις παραπάνω συνθήκες πέσεως και θερμοκρασίας καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς 124 cm³. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως.

Λύση:

Από την καύση της ουσίας παράγονται 0,99 g CO_2 και 0,2 g H_2O , αφού αυτά απορροφώνται από το KOH και το H_2SO_4 αντίστοιχα (M.B: $CO_2 = 44$, $H_2O = 18$, A.B: C = 12, H = 1). Έτσι:

Στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g C
στα 0,99 g CO_2 x x g C και

Στα 18 g H₂O περιέχονται 2 g H
 στα 0,2 g H₂O » γ g H

Επομένως:

$$x = \frac{12 \cdot 0,99}{44} = 0,270 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,2}{18} = 0,022 \text{ g H}$$

Στη συνέχεια ανάγεται ο δύκος του N₂, που σχηματίζεται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως με βάση τους νόμους των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad \text{ή} \quad V_0 = \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot V_1,$$

όπου P₁ = 734,7 mm Hg, P₀ = 760 mm Hg, T₁ = 18°C = 273 + 18 = 291°K, T₀ = 0°C = 273°K και V₁ = 37,6 cm³.

Έτσι:

$$V_0 = \frac{734,7}{760} \cdot \frac{273}{291} \cdot 37,6 = 34,1 \text{ cm}^3$$

Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του N₂ είναι ίσο προς 2 · 14 = 28:

To 1 mole = 28 g N₂ καταλαμβάνει δύκο ίσο προς 22400 cm³
 τα x g N₂ καταλαμβάνουν δύκο ίσο προς 34,1 cm³

$$\text{και } x = \frac{28 \cdot 34,1}{22400} = 0,043 \text{ g αζώτου, τα οποία όμως περιέχονται σε } 0,237 \text{ g ενώσεως}$$

Έτσι:

Στα 0,237 ενώσεως περιέχονται 0,043 g αζώτου
 στα 0,356 g » » x g αζώτου

$$\text{και } x = \frac{0,043 \cdot 0,356}{0,237} = 0,064 \text{ g αζώτου}$$

Έτσι, στα 0,356 g της ουσίας περιέχονται 0,270 g C, 0,022 g H και 0,064 g N ή

$$\frac{0,270}{12} = 0,0225 \text{ g.at. C}, \quad \frac{0,022}{1} = 0,022 \text{ g.at. H και} \quad \frac{0,064}{14} = 0,0046 \text{ g.at. N}$$

Άρα, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C \div H \div N = \frac{0,0225}{0,0046} \div \frac{0,0220}{0,0046} \div \frac{0,0046}{0,0046} \cong 5 \div 5 \div 1$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι $(C_8H_8N)_v$.

Για να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος της ενώσεως, αρχικά ανάγεται ο όγκος, που καταλαμβάνουν τα 0,4 g των ατμών της στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως πάλι με βάση τη σχέση των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad \text{ή} \quad V_0 = \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} V_1$$

όπου $P_1 = 734,7 \text{ mm Hg}$, $P_0 = 760 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 291^\circ\text{K}$, $T_0 = 273^\circ\text{K}$ και $V_1 = 124 \text{ cm}^3$. Έτσι:

$$V_0 = \frac{734,7}{760} \cdot \frac{273}{291} \cdot 124 = 112,5 \text{ cm}^3$$

Άρα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

$$1 \text{ mole ενώσεως} = M \text{ g} \quad \text{καταλαμβάνει όγκο } 22400 \text{ cm}^3 \\ 0,4 \text{ g} \quad \text{καταλαμβάνουν όγκο } 112,5 \text{ cm}^3$$

$$\text{και } M = \frac{0,4 \cdot 22400}{112,5} \cong 79,6$$

Αφ' ετέρου με βάση τον εμπειρικό τύπο της ουσίας, το μοριακό της βάρος εκφρασμένο συναρτήσει του v είναι: $(5 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 14)v = 79v$. Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$79 \cdot v = 79,6 \quad \text{ή} \quad v = 1$$

Έτσι, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι C_8H_8N (πρόκειται για την πυριδίνη).

- 9. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε κάποια οργανική ένωση, έδωσε τα παρακάτω αποτελέσματα: α) 0,486 g αυτής δίνουν 1,32 g CO_2 και 0,324 g H_2O . β) Ίδια ποσότητα αυτής δίνει 36,5 $\text{cm}^3 N_2$ μετρημένα στους 20°C και υπό πίεση 748 mm Hg· και γ) όταν διαλύονται 3 g αυτής σε 100 g βενζολίου, επιφέρουν ανύψωση του σημείου ζέσεως αυτού κατά 0,247°C. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι η ζεσεοσκοπική σταθερά του βενζολίου είναι ίση προς 2,67°C.**

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του CO_2 και του H_2O είναι 44 και 18 αντίστοιχα· έτσι:

στα 44 g	CO_2	περιέχονται 12 g C
στα 1,32 g	CO_2	» x g C
στα 18 g	H_2O	» 2 g H
στα 0,324 g	H_2O	» y g H

Επομένως:

$$x = \frac{12 \cdot 1,32}{44} = 0,36 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,324}{18} = 0,036 \text{ g H}$$

Για να προσδιορισθεί το βάρος του αζώτου, που περιέχεται στο δείγμα των 0,486 g της ενώσεως, αρχικά ανάγεται ο δύκος του παραγόμενου N_2 στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως με τη βοήθεια των νόμων των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \quad \text{ή} \quad V_0 = \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot V_1$$

όπου $P_1 = 748 \text{ mm Hg}$, $P_2 = 760 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ και $V_1 = 36,5 \text{ cm}^3$. Έτσι:

$$V_0 = \frac{748}{760} \cdot \frac{273}{293} \cdot 36,5 = 33,5 \text{ cm}^3 N_2$$

Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως: (M.B. $N_2 = 28$).

1 mole $N_2 = 28 \text{ g}$ καταλαμβάνει δύκο 22400 cm^3
 $x \text{ g } N_2$ καταλαμβάνουν δύκο $33,5 \text{ cm}^3$

$$\text{και} \quad x = \frac{28 \cdot 33,5}{22400} = 0,042 \text{ g αζώτου}$$

Επομένως στα 0,486 g της ενώσεως περιέχονται 0,360 g C, 0,036 g H, 0,042 g N και άρα $0,486 - (0,360 + 0,036 + 0,042) = 0,048 \text{ g O}$ ($A.B.O = 16$) ή $0,36/12 = 0,030 \text{ g.at. C}$, $0,036/1 = 0,036 \text{ g.at.H}$, $0,042/14 = 0,003 \text{ g.at. N}$ και $0,048/16 = 0,003 \text{ g.at. O}$, οπότε η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως θα είναι:

$$C : H : O : N = \frac{0,030}{0,003} : \frac{0,036}{0,003} : \frac{0,003}{0,003} : \frac{0,003}{0,003} = 10 : 12 : 1 : 1$$

και ο εμπειρικός τύπος της οργανικής ενώσεως θα είναι: $(C_{10}H_{12}ON)_v$.

Αφ' ετέρου από τα αποτελέσματα της ζεστοσκοπίας προσδιορίζεται το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως με βάση τη σχέση:

$$M = K_b \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_b} \quad \text{όπου} \quad K_b = 2,67^\circ\text{C}, \quad m = 3 \text{ g}, \quad m' = 100 \text{ g} \quad \text{και} \quad \Delta T_b = 0,247^\circ\text{C}$$

$$\text{και} \quad M = 2,67 \cdot \frac{3 \cdot 1000}{100 \cdot 0,247} = 324,3$$

Εξ άλλου, με βάση τον εμπειρικό τύπο της ενώσεως προσδιορίζεται το μοριακό βάρος αυτής ως συνάρτηση του v: $(12 \cdot 10 + 1 \cdot 12 + 16 + 14) v = 162 \text{ v}$. Έτσι, προκύπτει η σχέση:

$$162 \text{ v} = 324,3 \quad \text{ή} \quad v \cong 2$$

Έτσι, ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι: $C_{20}H_{34}O_2N_2$ (πρόκειται για την κινίνη)

- 10. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα οργανικής ενώσεως, έδειξε ότι αποτελείται κατά 20% από άνθρακα, κατά 6,66% από υδρογόνο, κατά 26,67% από οξυγόνο και κατά 46,67% από άζωτο. Αφ' ετέρου, 31 g της οργανικής ενώσεως, σταν διαλύνονται σε νερό, ώστε να παραχθούν 800 ml διαλύματος, παρέχουν ωσμωτική πίεση 15 atm σε θερμοκρασία 10°C. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος της ενώσεως.**

Λύση:

Από την εκατοστιαία σύσταση της ενώσεως προκύπτει ότι στα 100 g της ενώσεως περιέχονται 20 g C, 6,66 g H, 26,67 g O και 46,67 g N ή (A.B. C = 12, H = 1, O = 16, N = 14):

$$\frac{20}{12} = 1,67 \text{ g.at. C}, \quad \frac{6,66}{1} = 6,66 \text{ g.at. H}, \quad \frac{26,67}{16} = 1,67 \text{ g.at. O} \text{ και}$$

$$\frac{46,67}{14} = 3,33 \text{ g.at. N}$$

οπότε η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως θα είναι:

$$C : H : O : N = \frac{1,67}{1,67} : \frac{6,66}{1,67} : \frac{1,67}{1,67} : \frac{3,33}{1,67} \cong 1 : 4 : 1 : 2$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι $(CH_4ON_2)_v$.

Το μοριακό βάρος της ενώσεως αφ' ετέρου, είναι δυνατό να προσδιορισθεί με βάση τη σχέση του Van't Hoff, που δίνει την ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος:

$PV = nRT$ όπου P η ωσμωτική πίεση του διαλύματος, V ο δύκος του διαλύματος, T η απλή θερμοκρασία του διαλύματος, R η σταθερά των ιδανικών αερίων ($R = 0,0821 \text{ lt.atm/mole . grad}$)^{*} και n ο αριθμός των moles της ουσίας.

Όμως, $n = m/M$, όπου m η μάζα της διαλυόμενης ουσίας και M το μοριακό της βάρος. Έτσι:

$$nRT \quad \text{ή} \quad PV = \frac{m}{M} \cdot RT \quad \text{ή} \quad M = \frac{mRT}{PV} \quad \text{και} \quad m = 31 \text{ g}, \quad R = 0,0821 \frac{\text{lt . atm}}{\text{mole . grad}}$$

* Αν η σταθερά R δεν δίνεται, είναι δυνατό να προσδιορισθεί πολύ εύκολα με εφαρμογή της καταστατικής εξισώσεως των ιδανικών αερίων στις γνωστές κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως ($T = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ και $P = 1 \text{ atm}$ για $n = 1 \text{ mole}$ ιδανικού αερίου, που καταλαμβάνει δύκο $V = 22,4 \text{ lt}$).

$$\text{Έτσι, } PV = nRT \quad \text{ή} \quad R = \frac{PV}{nT} = \frac{1 \cdot 22,4}{1 \cdot 273} \cdot \frac{\text{lt . atm}}{\text{mole . grad}} = 0,0821 \frac{\text{lt . atm}}{\text{mole . grad}}$$

$T = 10^\circ\text{C} = 283^\circ\text{K}$, $\Pi = 15 \text{ atm}$ και $V = 800 \text{ ml} = 0,8 \text{ lt}$ οπότε:

$$M = \frac{31 \cdot 0,0821 \cdot 283}{15 \cdot 0,8} \cdot \frac{\text{g}}{\text{mole}} \quad \text{ή} \quad M = 60$$

Εξ άλλου με βάση τον εμπειρικό τύπο της ενώσεως προσδιορίζεται το μοριακό της βάρος ως συνάρτηση του v : $(12 \cdot 1 + 1 \cdot 4 + 16 \cdot 1 + 14 \cdot 2)v = 60v$ έτσι, ισχύει η σχέση:

$$60 \cdot v = 60 \quad \text{ή} \quad v = 1$$

Επομένως ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι CH_4ON_2 ή NH_2CONH_2 , πρόκειται δηλαδή για την **ουρία**.

11. Δείγμα οργανικής ενώσεως βάρους 0,3922 g δίνει κατά την καύση του 0,5851 g CO_2 και 0,2991 g νερού. Αφ' ετέρου με θέρμανση 0,6158 g της ενώσεως με διάλυμα NaOH παράγεται αμμωνία, για την εξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 20,9 ml διαλύματος H_2SO_4 , που περιέχει 0,26 mole θειικού οξέος ανά λίτρο. Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.

Λύση:

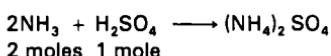
Τα ατομικά βάρη του C και του H είναι 12 και 1 αντίστοιχα, ενώ τα μοριακά βάρη του CO_2 και του H_2O είναι αντίστοιχα 44 και 18. Έτσι:

στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g C
στα 0,5851 g CO_2 » x g C και

στα 18 g H_2O περιέχονται 2 g H και
στα 0,2991 g H_2O » y g H

$$\text{και } x = \frac{12 \cdot 0,5851}{44} = 0,1596 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,2991}{18} = 0,0332 \text{ g H}$$

Αφ' ετέρου, η αμμωνία εξουδετερώνεται από το H_2SO_4 σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο 1 lt = 1000 ml διαλύματος θειικού οξέος περιέχονται 0,26 mole H_2SO_4
στα 20,9 ml » » » » x moles H_2SO_4
και

$$x = \frac{0,26 \cdot 20,9}{1000} = 0,005434 \text{ moles H}_2\text{SO}_4$$

Η παραπάνω ποσότητα του H_2SO_4 απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση της αμμωνίας, που παράγεται από 0,6158 g της ενώσεως. Έτσι, αφού 1 mole H_2SO_4 εξουδε-

τερώνει 2 moles NH_3 τα 0,005434 moles H_2SO_4 εξουδετερώνουν 2 . 0,005434 = 0,010868 moles NH_3

Το ατομικό βάρος του αζώτου είναι ίσο προς 14. Έτσι:

Στο 1 mole NH_3 περιέχονται 14 g αζώτου
στα 0,010868 moles NH_3 περιέχονται $14 \cdot 0,010868 = 0,1522$ g αζώτου άρα:

Στα 0,6158 g της ενώσεως περιέχονται 0,1522 g αζώτου
στα 0,3922 g » » » x g αζώτου

$$x = \frac{0,1522 \cdot 0,3922}{0,6158} = 0,0916 \text{ g αζώτου}$$

Επομένως στα 0,3922 g της ενώσεως περιέχονται 0,1596 g C, 0,0332 g H, 0,0916 g N και $0,3922 - (0,1596 + 0,0332 + 0,0916) = 0,1088$ g O ή (A.B. O = 16):

$$\frac{0,1596}{12} = 0,0133 \text{ g.at.C}, \quad \frac{0,0332}{1} = 0,0332 \text{ g.at. H},$$

$$\frac{0,1088}{16} = 0,0068 \text{ g.at. O} \text{ και } \frac{0,0916}{14} = 0,0065 \text{ g.at. N}$$

οπότε η αναλογία γραμμοστόμων και επομένως και η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως, είναι:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} : \text{N} = \frac{0,0133}{0,0065} : \frac{0,0332}{0,0065} : \frac{0,0068}{0,0065} : \frac{0,0065}{0,0065} \cong 2 : 5 : 1 : 1$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{ON})_y$.

12. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε κάποια οργανική ένωση, έδωσε τα εξής αποτελέσματα: α) Με καύση 0,4082 g αυτής παράγονται 0,84 g CO_2 και 0,1754 g νερού. β) Με κατάλληλη επεξεργασία 1,036 g αυτής παράγεται αμμωνία, για την έξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 12,2 ml διαλύματος $\text{N}/2 \text{H}_2\text{SO}_4$. γ) Με κατάλληλη επεξεργασία, που αποβλέπει στον προσδιορισμό αλογόνων σε μια οργανική ένωση, από 0,4318 g της ουσίας προέκυψαν 0,365 g AgCl . Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.

Λύση:

Τα ατομικά βάρη του C και του H είναι 12 και 1 αντίστοιχα, ενώ τα μοριακά βάρη του CO_2 και το H_2O είναι 44 και 18. Έτσι:

στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g C
στα 0,84 g CO_2 » x g C και:

στα 18 g H₂O περιέχονται 2 g H
 στα 0,1754 g H₂O » γ g H

και

$$x = \frac{12 \cdot 0,84}{44} = 0,2291 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,1754}{18} = 0,0195 \text{ g H}$$

Εξ άλλου:

στο 1 lt = 1000 ml διαλύματος N/2 H₂SO₄ περιέχεται 1/2 g .eq.H₂SO₄
 επομένως στα 12,2 ml » » περιέχονται x g .eq.H₂SO₄

$$\text{όπου } x = \frac{(1/2) \cdot 12,2}{1000} = 0,0061 \text{ g .eq H}_2\text{SO}_4$$

Επειδή, όμως, κατά την εξουδετέρωση 1 g .eq.οξείς εξουδετερώνει 1 g .eq βάσεως, η παραπάνω ποσότητα H₂SO₄ εξουδετερώνει 0,0061 g .eq NH₃. Όμως η NH₃ είναι μονόξινη βάση: άρα 1 g .eq.NH₃ = 1 mole NH₃ = 17 g (A·B.N = 14). Επομένως τα 0,0061 g .eq.NH₃ θα είναι ίσα προς:

$$0,0061 \cdot 17 = 0,1037 \text{ g NH}_3$$

Έτσι:

Στα 17 g NH₃ περιέχονται 14 g N
 στα 0,1037 g NH₃ » x g N

και

$$x = \frac{14 \cdot 0,1037}{17} = 0,0854 \text{ g N}$$

Όμως:

Στα 1.036 g ενώσεως περιέχονται 0,0854 g N
 στα 0,4082 g » » x g N

και

$$x = \frac{0,0854 \cdot 0,4082}{1,036} = 0,0336 \text{ g N}$$

Το μόριακό βάρος του AgCl, τέλος, είναι ίσο προς 143,5, ενώ το ατομικό βάρος του χλωρίου είναι ίσο προς 35,5. Έτσι:

Στα 143,5 g AgCl περιέχονται 35,5 g Cl
 στα 0,365 AgCl » x g Cl

και

$$x = \frac{35,5 \cdot 0,365}{143,5} = 0,0903 \text{ g Cl}$$

Έτσι:

Στα 0,4318 g ενώσεως περιέχονται 0,0903 g Cl
 στα 0,4082 g » » x g Cl

και

$$x = \frac{0,0903 \cdot 0,4082}{0,4318} = 0,0854 \text{ g Cl}$$

Επομένως, στα 0,4082 g της ενώσεως περιέχονται: 0,2291 g C, 0,0195 g H, 0,0336 g N, 0,0854 g Cl και άρα: $0,4082 - (0,2291 + 0,0195 + 0,0336 + 0,0854) = 0,0406$ g O (A.B.O = 16) ή:

$$\frac{0,2291}{12} = 0,0191 \text{ g.at. C}, \quad \frac{0,0195}{1} = 0,0195 \text{ g.at. H},$$

$$\frac{0,0336}{14} = 0,0024 \text{ g.at. N}, \quad \frac{0,0854}{35,5} = 0,0024 \text{ g.at. Cl}$$

και $\frac{0,0406}{16} = 0,0025 \text{ g.at. O}$

Άρα η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μέριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C : H : O : N : Cl = \frac{0,0191}{0,0024} : \frac{0,0195}{0,0024} : \frac{0,0024}{0,0024} : \frac{0,0024}{0,0024} : \frac{0,0025}{0,0024} \approx$$

$$\approx 8 : 8 : 1 : 1 : 1$$

Έτσι, ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως θα είναι: $(C_8H_8ONCl)_n$.

13. Ποσότητα οργανικής ενώσεως, που αποτελείται από C, H, O, N και S, ίση προς 0,5831 g δίνει κατά την καύση της 0,89 g CO_2 και 0,2123 g H_2O . Το άζωτο, που περιέχεται σε 0,8075 g της ενώσεως, μετατρέπεται σε NH_3 , για την εξουδετέρωση της οποίας απαιτούνται 46,5 ml διαλύματος $N/10 H_2SO_4$. Τέλος, 0,4361 g της ενώσεως δίνουν με κατάλληλη επεξεργασία 0,5875 g $BaSO_4$. Να προσδιορισθεί ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως.

Λύση:

Τα ατομικά βάρη του C και του H είναι αντίστοιχα 12 και 1, ενώ τα μοριακά βάρη του CO_2 και του H_2O είναι 44 και 18· έτσι:

Στα 44 g CO_2 περιέχονται 12 g C
 στα 0,89 g CO_2 » x g C και

στα 18 g H₂O » 2 g H
 στα 0,2123 g H₂O » x g H έτσι:

$$x = \frac{12 \cdot 0,89}{44} = 0,2427 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,2123}{18} = 0,0236 \text{ g H}$$

Εξ άλλου:

στο 1 lt = 1000 ml διαλύματος N/10 H₂SO₄ περιέχεται 1/10 g .eq.H₂SO₄
 επομένως στα 46,5 ml διαλύματος N/10 H₂SO₄ περιέχονται x g .eq.H₂SO₄
 και:

$$x = \frac{(1/10) \cdot 46,5}{1000} = 0,00465 \text{ g .eq H}_2\text{SO}_4$$

Επειδή, όμως, κατά την εξουδετέρωση 1 g .eq.οξέος εξουδετερώνει 1 g .eq.βάσεως,
 η παραπάνω ποσότητα H₂SO₄ εξουδετερώνει 0,00465 g .eq.NH₃ ፈ, επειδή η NH₃ είναι
 μονόξινη βάση, 0,00465 mole NH₃. Αφού, όμως, σε κάθε mole NH₃ περιέχονται 14 g
 αζώτου, στα 0,00465 mole NH₃ θα περιέχονται: 0,00465 · 14 = 0,0651 g αζώτου
 έτσι:

Στα 0,8075 g ενώσεως περιέχονται 0,0651 g αζώτου
 στα 0,5831 g » » x g αζώτου

και

$$x = \frac{0,0651 \cdot 0,5831}{0,8075} = 0,0470 \text{ g N}$$

Το μοριακό βάρος, τέλος, του BaSO₄ είναι ίσο προς 233,5, ενώ το ατομικό βάρος
 του S είναι ίσο προς 32. Έτσι:

Στα 233,5 g BaSO₄ περιέχονται 32 g S
 στα 0,5875 g BaSO₄ περιέχονται x g S

και

$$x = \frac{32 \cdot 0,5875}{233,5} = 0,0805 \text{ g S}$$

Έτσι:

Στα 0,4361 g ενώσεως περιέχονται 0,0805 g S
 στα 0,5831 g » » x g S

και

$$x = \frac{0,0805 \cdot 0,5831}{0,4361} = 0,1076 \text{ g S}$$

Επομένως στα 0,5831 g ενώσεως περιέχονται: 0,2427 g C, 0,0236 g H, 0,0470 g N, 0,1076 g S, άρα και $0,5831 - (0,2427 + 0,0236 + 0,0470 + 0,1076) = 0,1622$ g O ή (A.B. O = 16):

$$\frac{0,2427}{12} = 0,0202 \text{ g.at.C}, \quad \frac{0,0236}{1} = 0,0236 \text{ g.at.H},$$

$$\frac{0,0470}{14} = 0,0034 \text{ g.at.N}, \quad \frac{0,1076}{32} = 0,0034 \text{ g.at.S}$$

$$\text{και } \frac{0,1622}{16} = 0,0101 \text{ g.at.O}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μέριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C : H : O : N : S = \frac{0,0202}{0,0034} : \frac{0,0236}{0,0034} : \frac{0,0101}{0,0034} : \frac{0,0034}{0,0034} : \frac{0,0034}{0,0034} \cong \\ \cong 6 : 7 : 3 : 1 : 1$$

Επομένως, ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: $(C_6H_7O_3NS)_v$.

- 14. Η τυροσίνη είναι ένα αμινοξύ, του οποίου το μοριακό βάρος είναι ίσο προς 181. Αν μία πρωτεΐνη αποτελείται κατά 0,22% απ' αυτό το αμινοξύ, να εκτιμηθεί, ποιο είναι το ελάχιστο μοριακό βάρος, που θα μπορούσε να έχει αυτή.**

Λύση:

Ένα οποιοδήποτε μέριο αυτής της πρωτεΐνης έστω ότι περιέχει x μέρια τυροσίνης. Επομένως, στο 1 mole της πρωτεΐνης η μάζα, που αντιστοιχεί στην τυροσίνη θα είνιαν ίση προς 181x, αφού το μοριακό της βάρος είναι ίσο προς 181.

Άρα:

Στα 100 g πρωτεΐνης περιέχονται 0,22 g τυροσίνης
στα γ g » » 181 x g τυροσίνης

και

$$\gamma = \frac{100 \cdot 181x}{0,22} = 82273 x \text{ g}$$

* Ο τύπος της τυροσίνης είναι: $\pi-HO-C_6H_4CH_2CHCOOH$.
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad NH_2$

Δηλαδή το μοριακό βάρος της πρωτείνης θα είναι ίσο προς 82273 x, όπου x είναι ο αριθμός των μορίων της τυροσίνης, που περιέχει. Είναι, δημοσ., προφανές ότι το μικρότερο δυνατό μέρος της πρωτείνης θα είναι αυτό, που περιέχει 1 μέρος τυροσίνης, δηλαδή $x = 1$. Έται, το ελάχιστο δυνατό μοριακό βάρος, που θα έχει η πρωτεΐνη αυτή είναι **82273**.

15. Είναι γνωστό ότι η αιμογλοβίνη περιέχει 4 άτομα σιδήρου ανά μέριο. Η χημική ανάλυση έδειξε ότι ο σιδηρός αποτελεί το 0,35% αυτής. Ποιο είναι το μοριακό βάρος της αιμογλοβίνης;

Αὐστη;

Το ατομικό βάρος του Fe είναι 56 g. Αν είναι M το μοριακό βάρος της αιμογλοβίνης, τότε:

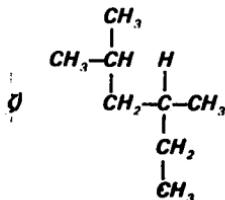
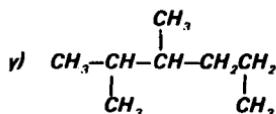
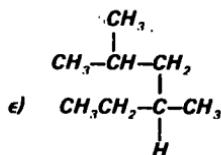
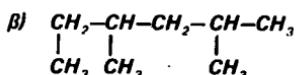
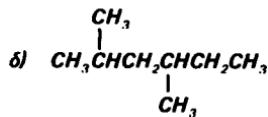
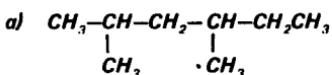
Στα M g αιμογλοβίνης περιέχονται 4.56 g Fe
στα 100 g » » 0.35 g Fe.

$$M = \frac{100 \cdot 4 \cdot 56}{0.35} = 64000$$

Επομένως το μοριακό βάρος της αιμογλοβίνης είναι ίσο προς 64000.

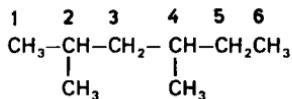
**ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΤΡΙΑ ΚΑΙ ΤΕΣΣΕΡΑ
ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΙΣΟΜΕΡΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ
ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ**

1. Πόσες διαφορετικές χημικές ενώσεις αντιπροσωπεύουν οι παρακάτω χημικοί τύποι:



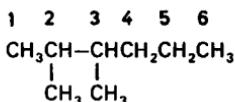
Λύση:

Πολύ εύκολα διαπιστώνεται ότι οι χημικοί τύποι (α), (β), (δ), (ε) και (ζ) αντιπροσωπεύουν την ίδια χημική ένωση, της οποίας ο ορθός τρόπος γραφής είναι ο (α):



όπου η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα, που περιλαμβάνει 6 άτομα άνθρακα, είναι γραμμένη σε ευθύγραμμη διάταξη. Η ένωση αυτή ονομάζεται σύμφωνα με το συστήμα IUPAC: 2,4-διμεθυλο-εξάνιο.

Η ένωση (γ) είναι διαφορετική από την προηγούμενη:



και ονομάζεται σύμφωνα με το σύστημα IUPAC: 2,3-διμεθυλο-εξανιο.

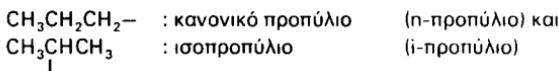
2. Ποια είναι και πώς ονομάζονται τα αλκύλια, που προέρχονται: α) Από το προπάνιο. β) Από το κανονικό βουτάνιο και γ) από το ισοβουτάνιο.

Λύση:

Όπως είναι γνωστό, τα αλκύλια (οργανικές ρίζες) προέρχονται από τους αντίστοιχους κορεσμένους υδρογονάνθρακες με αφαιρεση ενός ατόμου υδρογονου εισι.

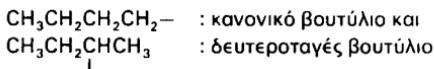
1 2 3

α) Στο προπάνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, όπου το πρώτο και το τρίτο άτομο άνθρακα είναι μεταξύ τους ισότιμα, διαφορετικά αλκύλια είναι δυνατό να προκύψουν, αν αφαιρέθει ατόμο Η από το 1 (ή το 3) και από το 2 άτομο C: έτσι, έχομε αντίστοιχα τα αλκύλια:



1 2 3 4

β) Στο κανονικό βουτάνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, το πρώτο άτομο C είναι ισότιμο με το τετράτο, ενώ το δεύτερο είναι ισότιμο με το τρίτο, που είναι και τα δύο δευτεροταγή: Ε τοι όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έχομε 2 δυνατότητες αφαιρεσεως ατόμου υδρογόνου:



1 2 3

γ) Στο ισοβουτάνιο CH_3CHCH_3 υπάρχουν 3 άτομα άνθρακα, που είναι μεταξύ τους ισότιμα, δηλαδή αυτά, που ανήκουν στα 3 μεθύλια και το τριτοταγές άτομο άνθρακα, το δεύτερο δηλαδή άτομο άνθρακα της μεγαλύτερης δυνατής (τριμελούς) αλυσίδας έτσι, έχομε και πάλι τις εξής δύο δυνατότητες:

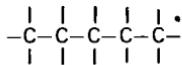


3. Γράψτε τους συντακτικούς τύπους και δώστε τις ονομασίες κατά IUPAC: α) των ισομερών πεντανίων και β) των ισομερών εξανίων.

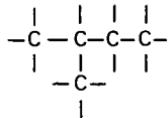
Λύση:

α) Τα ισομερή πεντάνια είναι οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, που τα μόριά τους αποτελούνται από 5 άτομα άνθρακα. Εύκολα διαπιστώνεται ότι υπάρχουν οι εξής τρεις δυνατότητες αναπτύξεως των 5 ατόμων C:

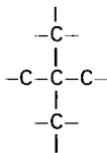
1) Και τα 5 άτομα C να σχηματίζουν πενταμελή ευθύγραμμη αλυσίδα:



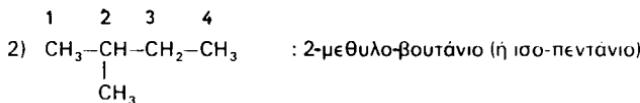
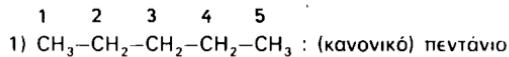
2) Τα 4 άτομα C να σχηματίζουν τετραμελή ευθύγραμμη αλυσίδα και το πέμπτο να αποτελεί διακλάδωση του ενός από τα δύο μεσαία ισότιμα άτομα C αυτής:



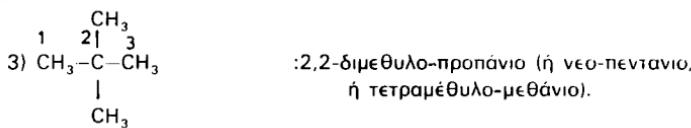
3) Τα 3 άτομα C να σχηματίζουν τριμελή ευθύγραμμη αλυσίδα και τα δύο άλλα να αποτελούν διακλαδώσεις στο μεσαίο άτομο C αυτής:



Συμπληρώνοντας με άτομα H τις ελεύθερες μονάδες συγγενειας, προκύπτουν τα τρία ισομερή πεντάνια:

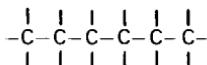


και

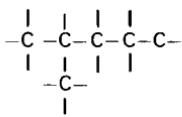


β) Στα ισομερή εξάνια υπάρχουν οι εξής πέντε δυνατοτήτες αναπτύξεως των 6 άτομων C:

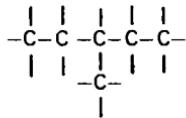
1) Σε εξαμελή ευθύγραμμη αλυσίδα:



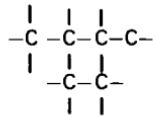
2) Τα 5 από τα 6 άτομα C σχηματίζουν πενταμελή ευθύγραμμη αλυσίδα και το 6^ο τοποθετείται σαν διακλάδωση στο 2^ο άτομο C αυτής (ή στο 4^ο, που είναι ισότιμο με το δεύτερο).



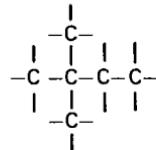
3) Πάλι δημιουργείται η πενταμελής αλυσίδα αλλά το 6ο άτομο C τοποθετείται ωσδιακλαδώση στο 3ο άτομο C αυτής:



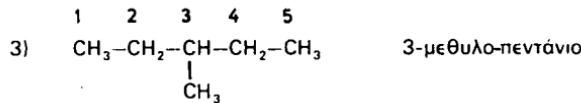
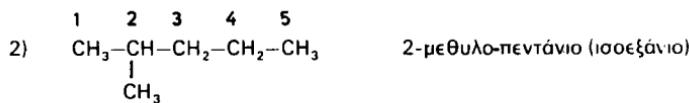
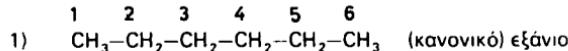
4) Τα 4 άτομα C σχηματίζουν τετραμελή αλυσίδα και τα δύο αλλα τοποθετούνται ωσδιακλαδώσεις στα δύο μεσαία άτομα C αυτής:



5) Τα 4 άτομα άνθρακα σχηματίζουν τετραμελή αλυσίδα και τα σλλα δύο τοποθετούνται ωσδιακλαδώσεις στο 2ο άτομο C (ή στο 3ο, που είναι ισοτίμο με το 2ο):



Συμπληρώνοντας με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας, προκύπτουν τα 5 ισομερή εξάνια::

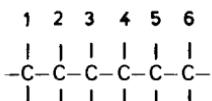


4. Γράψτε τους χημικούς τύπους των οργανικών ενώσεων:

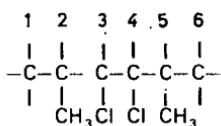
- α) 3,4-διχλωρο-2,5-διμέθυλο-εξάνιο
- β) 2,3,4-τριμέθυλο-4-αιθυλο-εννεένιο · 1
- γ) 2,2,5-τριμέθυλο-εξίνιο · 3
- δ) πεντεν-4-όλη · 1
- ε) 4-χλωροβουτίνιο · 1
- στ) 2-μεθυλο-πεντανόνη · 3
- ζ) 3-βρωμο-πεντένιο · 2
- η) 2,4-διμεθυλο-εξανάλη · 1
- θ) 2,2,4-τριμεθυλο-πεντανοδικό οξύ
- ι) 2-αμινο-βουτανικό οξύ.

Λύση:

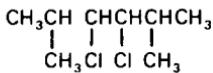
α) 1) Γράφομε μία εξαμελή αλυσίδα ατόμων C (εξ-), που συνδέονται μεταξύ τους με απλούς δεσμούς (-αν-), και στη συνέχεια τα αριθμούμε:



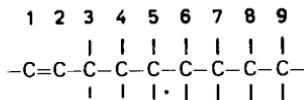
2) Τοποθετούμε στο 3ο και το 4ο άτομο άνθρακα δύο άτομα χλωρίου και στο 2ο και 5ο άτομα C δύο μεθύλια:



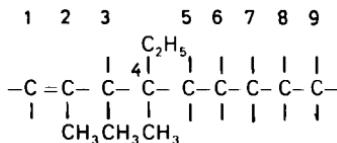
3) Συμπληρώνομε τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας, που απομένουν, με άτομα υδρογόνου:



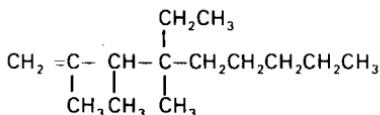
β) 1) Γράφομε μία εννεαμελή αλυσίδα ατόμων C (εννε-), αριθμούμε και τοποθετούμε ένα διπλό δεσμό ανάμεσα στο πρώτο και το δεύτερο άτομο C:



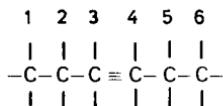
2) Τοποθετούμε 3 μεθύλια στο 2ο, 3ο και 4ο άτομα C και ένα αιθύλιο στο 4ο άτομο C:



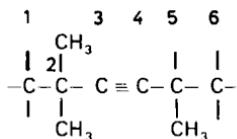
3) Συμπληρώνομε τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας με άτομα υδρογόνου:



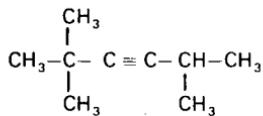
γ) 1) Γράφομε μία εξαμελή αλυσίδα ατόμων C (εξ-), αριθμούμε και τοποθετούμε ένα τριπλό δεσμό ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομα C (-iv-3).



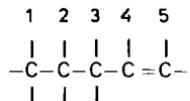
2) Τοποθετούμε 3 μεθύλια, δύο στο 2ο και ένα στο πέμπτο άτομο C:



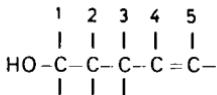
3) Συμπληρώνομε τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας με άτομα υδρογόνου:



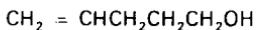
δ) 1) Γράφομε μία πενταμελή αλυσίδα ατόμων C (πεντ-), αριθμούμε και τοποθετούμε ένα διπλό δεσμό ανάμεσα στο 4ο και το 5ο άτομα C (-εν-4):



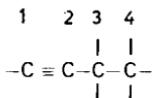
2) Τοποθετούμε ένα υδροξύλιο στο 1ο άτομο C (-όλη 1):



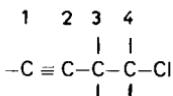
3) Συμπληρώνομε τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας με άτομα υδρογόνου:



ε) 1) Γράφομε μία τετραμελή αλυσίδα ατόμων C (βουτ-), αριθμούμε και τοποθετούμε ένα τριπλό δεσμό ανάμεσα στο 1ο και το 2ο άτομο C (-ινιο-1).



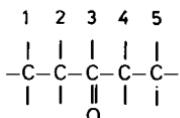
2) Τοποθετούμε ένα άτομο χλωρίου στο 4ο άτομο C:



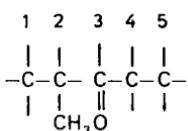
3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:



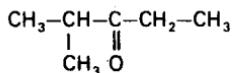
στ) 1) Γράφομε μία πενταμελή αλυσίδα ατόμων C (πεντ-), αριθμούμε και σχηματίζομε μία ρίζα καρβονυλίου στο 3ο άτομο άνθρακα (-όνη-3):



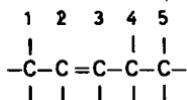
2) Τοποθετούμε ένα μεθύλιο στο 2ο άτομο άνθρακα:



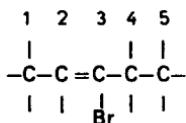
3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:



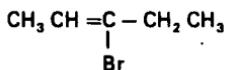
Q 1) Γράφομε μια πενταμελή αλυσίδα ατόμων C (πεντ-), αριθμούμε και τοποθετούμε ένα διπλό δεσμό ανάμεσα στο 2o και το 3o άτομο C (-εν- 2).



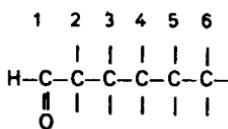
2) Τοποθετούμε ένα άτομο βρωμίου στο 3o άτομο C:



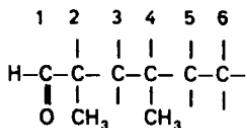
3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:



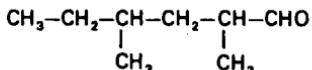
η) 1) Γράφομε μία εξαμελή αλυσίδα ατόμων C (εξ-), αριθμούμε και σχηματίζομε μία αλδεϋδομάδα στο 1o άτομο άνθρακα (-άλη 1):



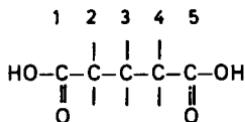
2) Τοποθετούμε δύο μεθύλια στο 2o και το 4o άτομο C:



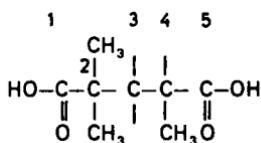
3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:



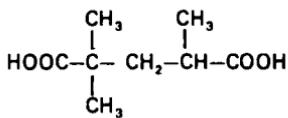
θ) 1) Γράφομε μία πενταμελή αλυσίδα ατόμων C (πεντ-) αριθμούμε και σχηματίζομε δύο ρίζες καρβοξυλίου στα ακραία άτομα C: (-διικό οξύ):



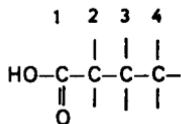
2) Τοποθετούμε τρία μεθύλια, δύο στο δεύτερο και ένα στο τέταρτο άτομο άνθρακα:



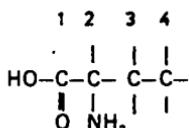
3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:



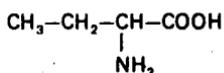
ψ) 1) Γράφομε μία τετραμελή αλυσίδα ατόμων C (βουτ-), αριθμούμε και σχηματίζομε μία ρίζα καρβοξυλίου στο 1ο άτομο άνθρακα: (-ικό οξύ).



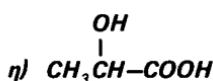
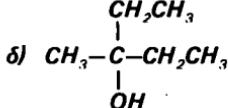
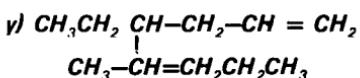
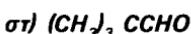
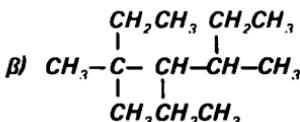
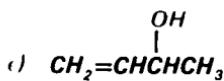
2) Τοποθετούμε μία αμινομάδα στο 2o άτομο C:



3) Συμπληρώνομε με άτομα υδρογόνου τις ελεύθερες μονάδες συγγένειας:

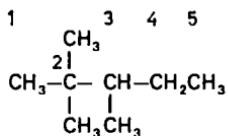


5. Δώστε τις ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC των παρακάτω οργανικών ενώσεων:



Λύση:

a) 1) Αναπτύσσομε το χημικό τύπο και αριθμούμε:



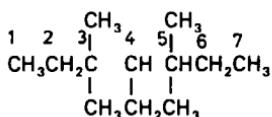
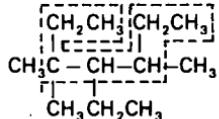
2) Η μεγαλύτερη ευθύγραμμη αλυσίδα έχει 5 άτομα C: **πεντ-**

3) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**

4) Είναι υδρογονάνθρακας **-ιο**

5) Έχει 3 μεθύλια: 2 στο 2o και 1 στο 3o άτομο C: **2,2,3-τριμεθυλο-** έτσι, ονομάζεται **2,2,3-τριμεθυλο-πεντάνιο**.

β) 1) Αναπτύσσομε κατά τη μεγαλύτερη δυνατή ανθρακική αλυσίδα και αριθμούμε:



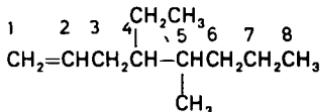
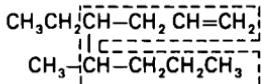
2) Η μεγαλύτερη δυνατή ευθύγραμμη αλυσίδα έχει 7 άτομα C: **επτ-**

3) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**

4) Είναι υδρογονάνθρακας: **-ιο**

5) Έχει 3 μεθύλια, 2 στο 3ο και 1 στο 5ο άτομο C και 1 αιθύλιο στο 4ο άτομο C: **3,3,5-τριμεθυλο-4-αιθυλο-**, έτσι ονομάζεται: **3,3,5-τριμεθυλο-4-αιθυλο-επτάνιο.**

γ) 1) Αναπτύσσομε κατά τη μεγαλύτερη δυνατή ανθρακική αλυσίδα και αριθμούμε



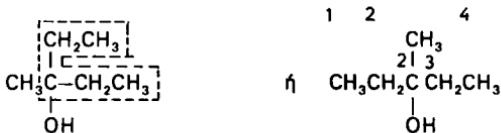
2) Η μεγαλύτερη δυνατή ευθύγραμμη αλυσίδα έχει 8 άτομα C: **οκτ-**

3) Υπάρχει ένας διπλός δεσμός ανάμεσα στο 1ο και το 2ο άτομο C: **-εν-** 1

4) Είναι υδρογονάνθρακας: **-ιο.**

5) Έχει 1 μεθύλιο στο 5ο και 1 αιθύλιο στο 4ο άτομο C: **5-μεθυλο-4-αιθυλο-** έτσι ονομάζεται: **5-μεθυλο-4-αιθυλο-οκτένιο-1.**

δ) 1) Αναπτύσσομε κατά τη μεγαλύτερη δυνατή ανθρακική αλυσίδα και αριθμούμε:



2) Η μεγαλύτερη δυνατή ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα έχει 5 άτομα C: **πεντ-**

3) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**.

4) Περιέχει 1 υδροξύλιο (αλκοόλη) στο 3ο άτομο C: **-δλη-3**

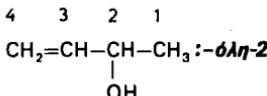
5) Έχει 1 μεθύλιο στο 3ο άτομο C: **3-μεθυλο-**

έτσι, ονομάζεται **3-μεθυλο-πεντανόλη - 3.**

ε) 1) Υπάρχουν 4 άτομα C σε ευθύγραμμη αλυσίδα: **βουτ-**

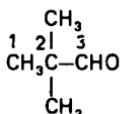
2) Υπάρχει ένα υδροξύλιο (αλκοόλη): **-δλη.**

3) Αριθμούμε, ξεκινώντας την αριθμηση από το άκρο του μορίου, που βρίσκεται πιο οντά στο υδροξύλιο:



4) Υπάρχει ένας διπλός δεσμός ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομο C: **-εν-3-** έτσι, ονομάζεται: **βουτεν-3-όλη - 2.**

στή 1) Αναπτύσσομε και αριθμούμε:



2) Η μεγαλύτερη δυνατή ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα έχει 3 άτομα C: **προπ-**

3) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**

4) Φέρει την ομάδα -CHO (αλδεϋδομάδα): **-όλη***

5) Έχει 2 μεθύλια στο 2ο άτομο C: **διμεθυλο -***

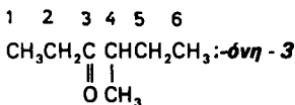
έτσι, ονομάζεται **διμεθυλο-προπανάλη.**

Ω 1) Υπάρχουν 6 άτομα C σε ευθύγραμη αλυσίδα: **-εξ-**

2) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**

3) Υπάρχει η ρίζα καρβονύλιο: **-όνη** (κετόνη)

4) Αριθμούμε, ξεκινώντας την αρίθμηση από το άκρο, που είναι πλησιέστερο στο καρβονύλιο:



5) Έχει 1 μεθύλιο στο 4ο άτομο C: **4-μεθυλο-**

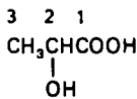
έτσι, ονομάζεται **4-μεθυλο-εξανόνη-3.**

η 1) Υπάρχουν 3 άτομα C σε ευθύγραμμη αλυσίδα: **προπ-**

2) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: **-αν-**

3) Υπάρχει η ρίζα καρβοξύλιο: **-ικό οξύ**

4) Αριθμούμε, ξεκινώντας την αρίθμηση από το άτομο C του καρβοξυλίου:



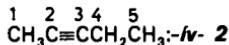
5) Έχει ένα υδροξύλιο στο 2ο άτομο C: **2-υδρόξυ-**

έτσι, ονομάζεται **2-υδρόξυ-προπανικό οξύ.**

θ 1) Υπάρχουν 5 άτομα C σε ευθύγραμμη αλυσίδα: **-πεντ-**

2) Υπάρχει ένας τριπλός δεσμός: **-ιν-**

3) Αριθμούμε, ξεκινώντας από το ίκρο, που είναι πλησιέστερα στον τριπλό δεσμό:



* Για τις ρίζες αυτές δεν υπάρχει άλλη δυνατή θέση τοποθετήσεως: έτσι, οι αριθμητικοί δείκτες: 2,2-διμεθυλο-προπανάλη-1 περιττεύουν.

4) Είναι υδρογονάνθρακας: -ιο-

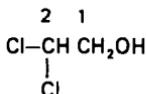
έτσι ονομάζεται πεντίνιο - 2.

✓ 1) Υπάρχουν 2 άτομα C σε ευθύγραμμη αλυσίδα: -αιθ-

2) Υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί: -αν-

3) Υπάρχει 1 υδροξύλιο: -όλη

4) Αναπτύσσομε και αριθμούμε, ξεκινώντας από το άκρο το πλησιέστερο στο υδροξύλιο:



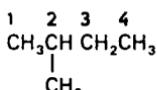
5) Έχει 2 άτομα χλωρίου στο 2ο άτομο C: 2,2-δίχλωρο -

έτσι, ονομάζεται 2,2-δίχλωρο-αιθανόλη.

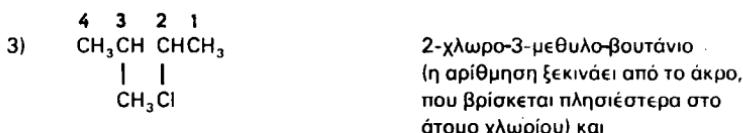
6. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC όλων των μονοχλωροπαραγώγων: α) Του ισοπεντανίου και β) του 2, 2, 4-τριμεθυλο-πεντανίου;

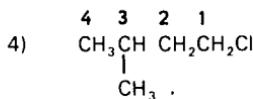
Λύση:

a) Το ισοπεντάνιο, όπως είδαμε στην άσκηση 3, έχει συντακτικό τύπο:



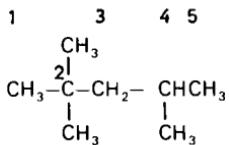
Όλα τα μονοχλωροπαραγάγα αυτού προκύπτουν με αντικατάσταση ενός από τα άτομα υδρογόνου του από ένα άτομο χλωρίου. Όπως διαπιστώνται πολύ εύκολα, διαφορετικά ισομερή (ισομερή θέσεως) θα προκύψουν, αν αντικατασταθεί άτομο υδρογόνου που ανήκει: 1) Στο 1ο άτομο C ή στο μεθύλιο, που βρίσκεται σε διακλάδωση στο 2ο άτομο C (τα άτομα αυτά υδρογόνου είναι όλα μεταξύ τους ισότιμα), 2) στο 2ο, 3) στο 3ο και 4) στο 4ο άτομο C. Έτσι, έχομε αντίστοιχα τα ισομερή:





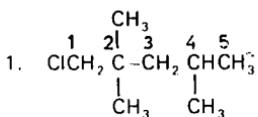
1-χλωρο-3-μεθυλο-βουτανιο

β) Το 2,2,4-τριμεθυλο-πεντάνιο θα έχει, όπως εύκολα προκύπτει, συντακτικό τύπο:

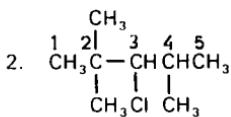


Πάλι διαπιστώνεται εύκολα ότι υπάρχουν 4 διαφορετικοί τύποι ατόμων υδρογονου:

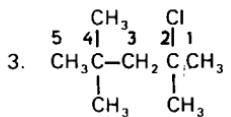
1) Αυτά που ανήκουν στο 1ο άτομο C, ή στα δύο μεθύλια, που αποτελούν διακλαδώσεις του 2ου ατόμου άνθρακα, 2) αυτά που ανήκουν στο 3ο άτομο C, 3· αυτο που ανήκει στο 4ο άτομο C και 4) αυτά που ανήκουν στο 5ο άτομο C ή στο μεθυλιο, που αποτελεί διακλάδωση του 4ου ατόμου C. Έτσι, έχομε τα ισομερή:



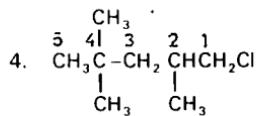
1-χλωρο-2,2,4-τριμεθυλο-πεντανιο



3-χλωρο-2,2,4-τριμεθυλο-πεντανιο



2-χλωρο-2,4,4-τριμεθυλο-πεντανιο, και

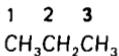


1-χλωρο-2,4,4-τριμεθυλο-πεντανιο

7. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC όλων των διβρωμοπαραγώγων του προπανίου;

Λύση:

Όπως γνωρίζομε, ο συντακτικός τύπος του προπανίου είναι:



Τα διβρωμοπαράγωγα αυτού προκύπτουν, αν αντικατασταθούν δύο άτομα υδρογόνου αυτού από άτομα βρωμίου. Έτσι, τα δύο άτομα βρωμίου είναι δυνατό να τοποθετηθούν έτσι μέσα στο μόριο του διβρωμοπαραγώγου, ώστε να ανήκουν ειτε στο ίδιο είτε σε δύο διαφορετικά άτομα άνθρακα. Στην πρώτη περίπτωση μπορούν να αντικαταστήσουν: 1) δύο άτομα H του 1ου (ή του 3ου) ατόμου C 2) τα δύο άτομα H του δευτέρου ατόμου C. Στη δεύτερη περίπτωση είναι δυνατό να αντικαταστήσουν: 3) από ένα άτομο H του 1ου και του 3ου ατόμου C και 4) από ένα άτομο H του 1ου και του 2ου (ή του 2ου και του 3ου) ατόμου C. Επομένως έχομε τα 4 παρακάτω ισομερή:



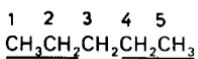
8. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC όλων των ισομερών: α) πεντινών και β) εξινίων;

Λύση:

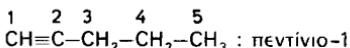
Τα αλκίνια μπορούν να προκύψουν θεωρητικά από τα αντίστοιχα αλκάνια, αν αφαιρέσουμε δύο ζεύγη ατόμων υδρογόνου από δύο γειτονικά άτομα άνθρακα του μορίου τους και σχηματίσουμε ένα τριπλό δεσμό ανάμεσα σ' αυτά. Απαραίτητη, όμως, προϋπόθεση για να είναι δυνατό κάτι τέτοιο, είναι, όπως είναι προφανές, τα δύο αυτά γειτονικά άτομα άνθρακα να είναι πρωτοταγή.

α) Όπως είδαμε στην άσκηση 3, υπάρχουν τρία ισομερή πεντάνια: απ' αυτά μπορούν να προκύψουν σύμφωνα με τα παραπάνω τα εξής πεντίνια:

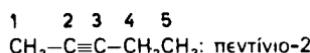
1) Από το κανονικό πεντάνιο, όπου υπάρχουν 5 πρωτοταγή άτομα C:



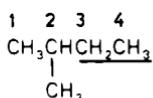
είναι δυνατό να σχηματισθεί ο τριπλός δεσμός είτε ανάμεσα στο 1ο και το 2ο (ή το 4ο και το 5ο) άτομο C:



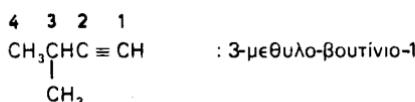
ή ανάμεσα στο 2ο και το 3ο (ή το 3ο και το 4ο) άτομο C:



2) Από το ισοπεντάνιο, όπου υπάρχουν μόνο δύο γειτονικά άτομα C (3ο και 4ο)



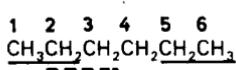
τριπλός δεσμός είναι δυνατό να σχηματισθεί μόνο ανάμεσα στο 3ο και 4ο άτομο C:



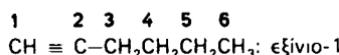
3) Από το νεοπεντάνιο $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ δεν είναι δυνατό να προκύψει κάποιο πεντίνιο, γιατί δεν υπάρχουν δύο γειτονικά πρωτοταγή άτομα C.

β) Όπως επίσης είδαμε στην άσκηση 3, υπάρχουν πέντε ισομερή εξάνια απ' αυτά μπορούν να προκύψουν τα παρακάτω εξίνια:

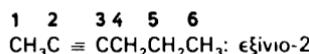
1) Από το κανονικό εξάνιο, όπου υπάρχουν 6 πρωτοταγή άτομα C:



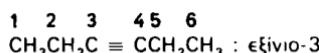
μπορούν να προκύψουν 3 εξίνια με δημιουργία του τριπλού δεσμού ανάμεσα στο 1ο και το 2ο άτομο C (που είναι το ίδιο με το 5ο και 6ο):



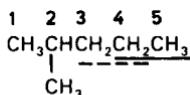
ή ανάμεσα στο 2ο και το 3ο άτομο C (που είναι το ίδιο με το 4ο και το 5ο):



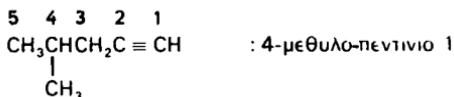
ή ανάμεσα στο 3ο και 4ο άτομο C:



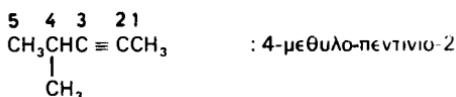
2) Από το ισοεξάνιο, όπου υπάρχουν 3 συνεχόμενα πρωτοταγή άτομα C.



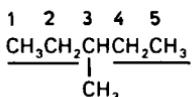
τριπλοί δεσμοί μπορούν να σχηματισθούν είτε ανάμεσα στο 4ο και 5ο άτομα C.



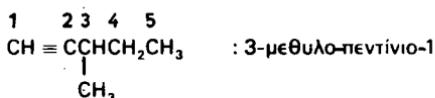
ή ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομο C αυτού:



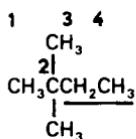
3) Από το 3-μεθυλο-πεντάνιο, όπου υπάρχουν δύο ζεύγη από συνεχόμενα πρωτοτάτα γή άτομα C, που είναι, δύναται, μεταξύ τους ισότιμα:



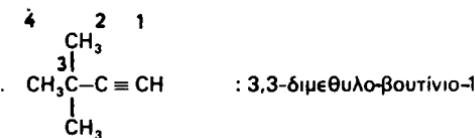
προκύπτει μόνο ένα εξίνιο:



4) Από το 2,2 διμεθυλο-πεντάνιο, όπου υπάρχουν μόνο δύο συνεχόμενα πρωτοτάτη άτομα C:



προκύπτει μόνο ένα εξίνιο:



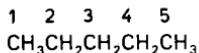
5) Από το 2,3-διμέθυλο-βουτάνιο $\text{CH}_3 \text{CH}(\text{CH}_3) \text{CHCH}_3$ δεν προκύπτει πεντίνιο, γιατί δεν υπάρχουν δύο συνεχόμενα πρωτοτάτη άτομα άνθρακα.

9. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC των ισομερών πεντανολών; Ταξινομήστε τις σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς.

Λύση:

Οι ισομερείς πεντανόλες είναι δυνατό να προκύψουν θεωρητικά από τα ισομερη πεντανία με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου αυτών από μια ριζική υδροξυλιού έτσι,

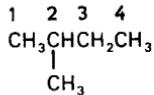
a) Από το κανονικό πεντάνιο:



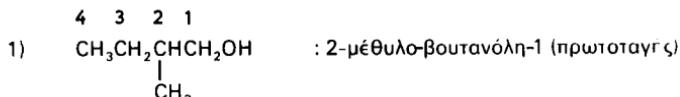
όπου υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τύποι ατόμων H: 1) αυτά, που ανήκουν στο 1ο (ή το 5ο) άτομο C, 2) αυτά που ανήκουν στο 2ο (ή το 4ο) άτομο C και 3) αυτά που ανήκουν στο 3ο άτομο C: Έτσι, έχουμε αντίστοιχα τα ισομερή:

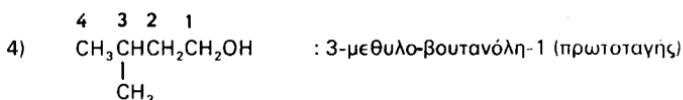
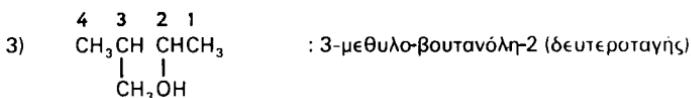
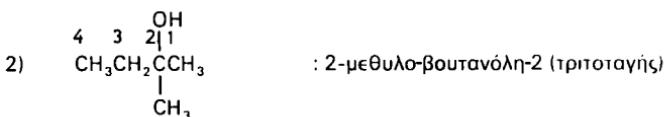


β) Από το ισοπεντάνιο:



όπου υπάρχουν τέσσερις διαφορετικοί τύποι ατόμων H: 1) αυτά που ενήκουν στο 1ο άτομο C (ή στο μεθύλιο, που απότελεί διακλάδωση του 2ου ατόμου C), 2) αυτά, που ανήκει στο 2ο άτομο C, 3) αυτά που ανήκουν στο 3ο άτομο C και 4) αυτά που ανήκουν στο 4ο άτομο C. Έτσι, έχουμε αντίστοιχα τα ισομερή:

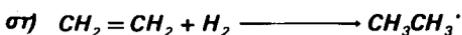
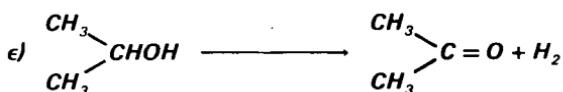
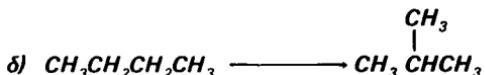
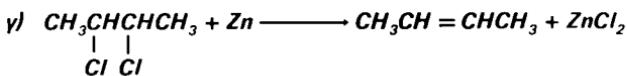




γ) Από το νεοπεντάνιο: $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$, του οποίου όλα τα άτομα H είναι ισοτιμα, προκύπτει μόνο μία εξανόλη:



10. Ταξινομήστε τις παρακάτω οργανικές αντιδράσεις σε κατηγορίες (συνθέσεις, αποσυνθέσεις, αντικαταστάσεις, οξειδωαναγωγές, ισομερειώσεις κλπ.), λαμβάνοντας υπ' όψη ότι μερικές απ' αυτές μπορεί να ανήκουν και σε περισσότερες από μία κατηγορίες:





α) Η αντίδραση αυτή είναι αφ' ενός μεν **αντίδραση προσθήκης**, γιατί τα δύο άτομα βρωμίου του Br₂ ανορθώνουν το διπλό δεσμό, που υπάρχει ανάμεσα στα δύο άτομα C του αιθυλενίου, και αφ' ετέρου **αντίδραση οξειδοαναγωγής**, γιατί ο αριθμός οξειδώσεως του Br₂ μεταβάλλεται από 0 σε -1 (αναγωγή), ενώ του άνθρακα από -2 που είναι στο αιθυλένιο (x + 2 + x + 2 = 2x + 4 = 0 ή x = -2) γίνεται -1 στο 1,2-διβρωμο-αιθάνιο

$$(x + 2 - 1 + x + 2 - 1 = 2x + 2 = 0 \text{ ή } x = -1): \text{ δηλαδή οξειδωση.}$$

β) Πρόκειται για **αντίδραση αντικαταστάσεως** ενός ατόμου χλωρίου από μια ρίζα υδροοξυλίου.

γ) Πρόκειται για **αντίδραση αποσπάσεως**, αφού ουσιαστικά αποσπώνται από το μόριο του αλογονιδίου τα δύο άτομα Cl αυτού και επίσης για **αντίδραση οξειδοαναγωγής**, επειδή πραγματοποιείται αύξηση του αριθμού οξειδώσεως του ψευδαργύρου και μείωση του αριθμού οξειδώσεως του άνθρακα.

δ) Πρόκειται για **αντίδραση ισομερειώσεως**.

ε) Πρόκειται για **αντίδραση αποσυνθέσεως**, αφού αποσπάται ένα μόριο H₂, αλλα και για **αντίδραση οξειδοαναγωγής**, αφού πρόκειται για κλασική περίπτωση οξειδώσεως δευτερογούς αλκοόλης σε κετόνη.

στ) Όπως και η πρώτη αντίδραση είναι **αντίδραση προσθήκης** και **αντίδραση οξειδοαναγωγής** (το αιθυλένιο ανάγεται σε αιθάνιο).

ζ) Πρόκειται για **αντίδραση αντικαταστάσεως** ατόμου υδρογόνου του αρωματικού δακτυλίου του βενζολίου από νιτροομάδα.

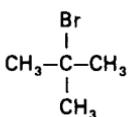
η) Πρόκειται για **αντίδραση προσθήκης**, κατά την οποία ανορθώνεται ο διπλός δεσμός C—O του καρβονυλίου της ακεταλδεύδης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

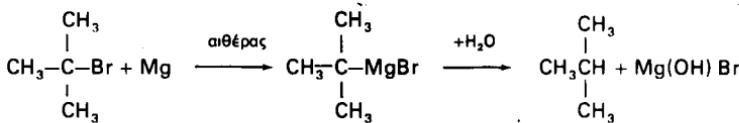
- 1. Να γραφεί η χημική αντίδραση, που περιγράφει την επίδραση Mg σε 2-βρωμο-2-μεθυλο-προπάνιο παρουσία αιθέρα. Τι θα συμβεί, αν στο προϊόν της αντιδράσεως αυτής προστεθεί νερό; Δώστε την ονομασία κατά IUPAC της ενώσεως, που τελικά θα προκύψει.**

Λύση:

Το 2-βρωμο-2-μεθυλο προπάνιο, δηλαδή εύκολα προκύπτει, έχει το συντακτικό τύπο:



Η επίδραση Mg , που πραγματοποιείται 'παρουσία αιθέρα, οδηγεί στο σχηματισμό οργανομαγνησιακής ενώσεως (αντιδραστηρίου Grignard), που με επίδραση με νερό παρέχει κορεσμένο υδρογονάνθρακα:



Ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας CH_3CHCH_3 , που σχηματίζεται, είναι το 2-μεθυλο-προπάνιο (ισοβουτάνιο).

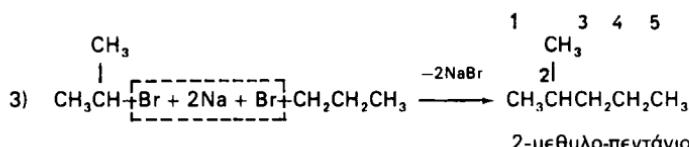
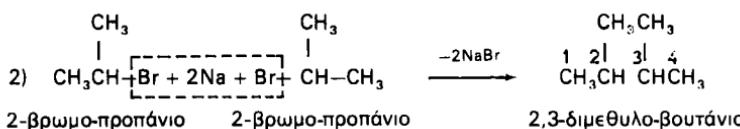
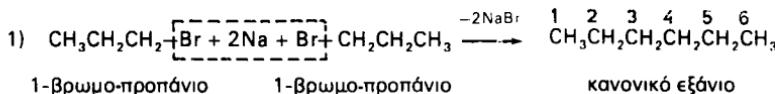
- 2. Ποιοι είναι οι χημικοί τύποι και οι ονομασίες κατά IUPAC των αλκανίων, που είναι δυνατό να προκύψουν από την αντίδραση 1 mole 1-βρωμο-προπανίου και 1 mole 2-βρωμο-προπανίου με 2 moles νατρίου;**

Λύση:

Πρόκειται για τη μέθοδο Würtz παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων, κατά την οποία το μεταλλικό Na αποσπά 2 άτομα αλογόνου από δύο μόρια αλκυλαλο-

γονιδίων με αποτέλεσμα τη συνένωση των δύο αλκυλίων, που απομένουν, σε ένα κορεσμένο υδρογονάνθρακα.

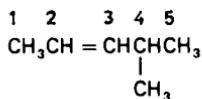
Στην περίπτωση αυτή, όπου έχομε ένα μίγμα δύο αλκυλαλογονίδιων, το Na μπορεί να αποσπάσει δύο άτομα αλογόνου από δύο δόμοια ή και δύο διαφορετικά μόρια αλκυλαλογονίδιων, οπότε προκύπτει τελικά ένα μίγμα από κορεσμένους υδρογονάνθρακες:



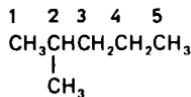
3. Παρασκευάστε: α) 2-μεθυλο-πεντάνιο από πρώτη ύλη 4-μεθυλο-πεντένιο 2. β) Ισοβουτάνιο από πρώτη ύλη 1-χλωρο-2-μεθυλο-προπάνιο και γ) 2-μεθυλο-βουτάνιο από πρώτη ύλη 2-χλωρο-2-μεθυλο βουτάνιο, επιλέγοντας τις κατάλληλες γενικές μεθόδους παρασκευής των κορεσμένων υδρογονανθράκων.

Λύση:

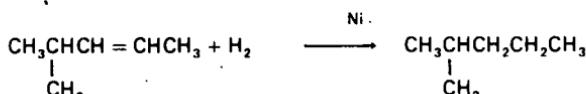
α) Ο χημικός τύπος του 4-μεθυλο-πεντενίου-2 είναι:



ενώ του 2-μεθυλο-πεντανίου είναι:



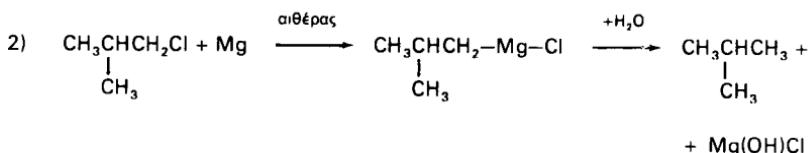
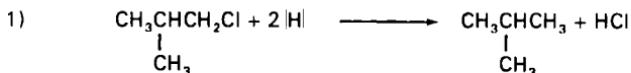
Όπως είναι προφανές, το δεύτερο προκύπτει από το πρώτο με μία απλή αντίδραση προσθήκης H_2 παρουσία Ni ως καταλύτη:



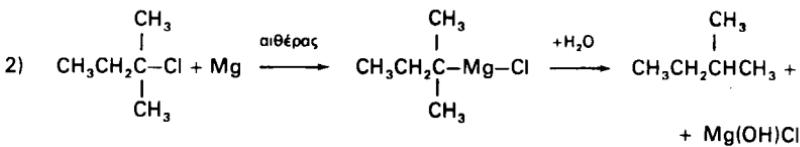
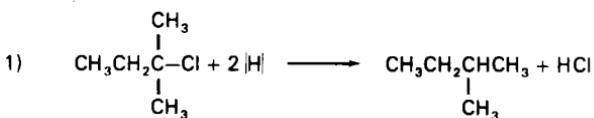
β) Οι χημικοί τύποι του 1-χλωρο-2-μεθυλο-προπανίου και του ισοβοτανίου είναι αντίστοιχα:



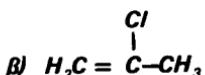
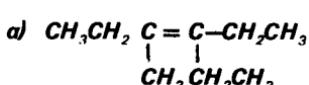
Το δεύτερο προκύπτει από το πρώτο είτε με αναγωγή του με υδρογόνο «εν τω γεννάσθαι» είτε μέσω σχηματισμού αντιδραστηρίου Grignard:



γ) Όμοια με την περίπτωση (β):



4. Ποιες από τις παρακάτω ακόρεστες ενώσεις είναι δυνατό να εμφανίσουν γεωμετρική ισομέρεια:



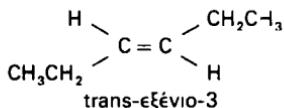
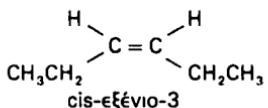
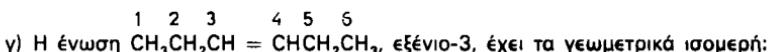


Δώστε τους ανεπιτυγμένους τύπους και τις ονομασίες των δυνατών γεωμετρικών ισομερών.

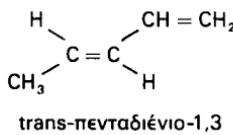
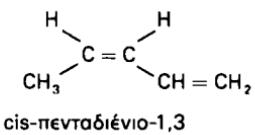
Λύση:

Οι δύο πρώτες ενώσεις δεν έχουν γεωμετρικά ισομερή, γιατί έχουν δύο όμοιους υποκαταστάτες στο ένα από τα δύο άτομα C του διπλού δεσμού: Η α) έχει δύο αιθυλία και η β) έχει δύο άτομα υδρογόνου στο ίδιο άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού.

Γεωμετρικά ισομερή εμφανίζουν οι επόμενες ενώσεις, γιατί έχουν διπλούς δεσμούς, τα άτομα άνθρακα των οποίων φέρουν ένα τουλάχιστον ζεύγος ομοιών υποκαταστάτων: Έτσι:



δ) Η ένωση $\begin{array}{ccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{H} & & \text{H} & & \\ & \diagdown & \diagup & & \\ & \text{C} = \text{C} & & & \\ & \diagup & \diagdown & & \\ \text{CH}_3 & & \text{CH} = \text{CH}_2 & & \end{array} = \text{CH}_2$, πενταδιένιο-1,3 έχει δύο διπλούς δεσμούς δυμώς, στο διπλό δεσμό ανάμεσα στο 1ο και το 2ο άτομο C δεν παρατηρείται γεωμετρική ισομέρεια, γιατί το ένα από τα δύο άτομα C αυτού φέρει δύο όμοιους υποκαταστάτες (άτομα υδρογόνου): Έτσι, έχομε τα εξής δύο γεωμετρικά ισομερή, που οφείλονται στο διπλό δεσμό ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομο C:



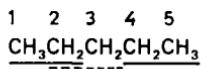
5. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, δώλων των ισομερών πεντενίων, συμπεριλαμβανομένων και των γεωμετρικών ισομερών;

Λύση:

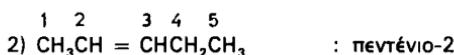
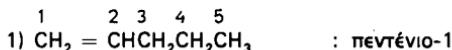
Όπως είναι γνωστό, τα αλκίνια είναι δυνατό να προκύψουν θεωρητικά από τους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, αν αφαιρεθούν δύο άτομα υδρογόνου από δύο γειτονικά άτομα C και να σχηματισθεί ένας διπλός δεσμός ανάμεσα σ' αυτό: επομένως, απαραίτητη προϋπόθεση για τη δημιουργία του διπλού δεσμού είναι τα δύο άτομα C, από τα οποία θα προέλθει, να είναι πρωτοταγή ή δευτεροταγή.

Όπως είδαμε, εξάλλου, στην άσκηση 3 του 3ου/4ου κεφαλαίου, τα σομερή πεντάνια είναι τρία: απ' αυτά είναι δυνατό να προκύψουν τα εξής πεντένια:

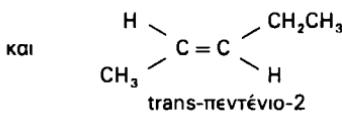
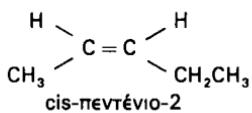
α) Από το κανονικό πεντάνιο, δπου υπάρχουν 5 πρωτοταγή άτομα C:



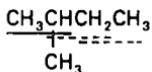
είναι δυνατό να σχηματισθεί ο διπλός δεσμός είτε ανάμεσα στο 1ο και το 2ο (ή το 4ο και το 5ο) άτομο C ή ανάμεσα στο 2ο και το 3ο (ή το 3ο και το 4ο) άτομο C, οπότε προκύπτουν τα εξής δύο πεντένια:



Απ' αυτά το πρώτο δεν έχει γεωμετρικά ισομερή, γιατί το ένα από τα δύο άτομα C του διπλού δεσμού (το 1ο) έχει δύο όμοιους υποκαταστάτες (δύο άτομα H). Αντίθετα, το πεντένιο-2 εμφανίζεται με τη μορφή των εξής δύο γεωμετρικών ισομερών:

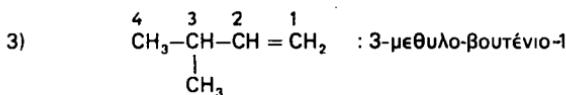
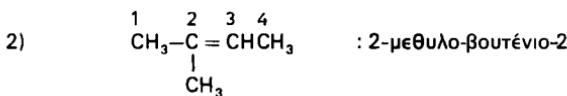
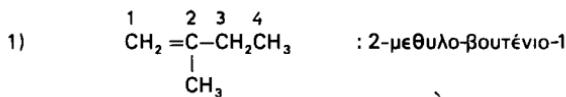


β) Από το ισοπεντάνιο:



CH₃

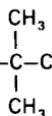
μπορούν να προκύψουν τρία ισομερή πεντένια, γιατί είναι δυνατό να σχηματισθούν διπλοί δεσμοί: 1) ανάμεσα στο 1ο και το 2ο, 2) ανάμεσα στο 2ο και το 3ο και 3) ανάμεσα στο 3ο και το 4ο άτομα C:



Απ' αυτά κανένα δεν εμφανίζεται με τη μορφή δύο γεωμετρικών ισομερών, γιατί σε όλα κάποιο από τα άτομα άνθρακα του διπλού δεσμού φέρει δύο όμοιους υποκαταστά-

τες: δύο άτομα H στο 1ο άτομο C, στο πρώτο και το τρίτο, και δύο μεθύλις στο 2ο άτομο άνθρακα στο δεύτερο ισομερές.

γ) Από το νεοπεντάνιο δεν προκύπτουν ισομερή πεντένια, γιατί δεν υπάρχουν δύο



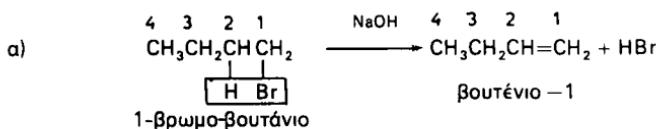
συνεχόμενα (γειτονικά) πρωτοταγή ή δευτεροταγή άτομα άνθρακα ($\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3$).

6. Ποια είναι τα αλκένια και πώς ονομάζονται σύμφωνα με το σύστημα IUPAC, που είναι δυνατό να προκύψουν με αφιδραλογόνωση των εξής αλκυλαλογονίδιων:

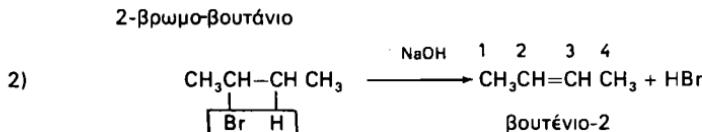
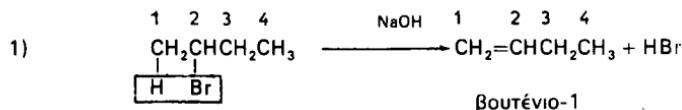
- α) 1-βρωμο-βουτάνιο
- β) 2-βρωμο-βουτάνιο
- γ) 3-βρωμο-πεντάνιο
- δ) 2-βρωμο-2-μεθυλο-πεντάνιο
- ε) 3-βρωμο-2-μεθυλο-πεντάνιο
- στ) 3-βρωμο-2, 3-διμεθυλο-πεντάνιο

Λύση:

Κατά την αφιδραλογόνωση αφαιρείται το άτομο του αλογόνου μαζί με ένα άτομο υδρογόνου από ένα γειτονικό άτομο C. Έτσι έχομε:

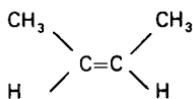


β) Υπάρχουν δυο δυνατότητες*:



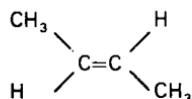
* Στις περιπτώσεις, όπου υπάρχει παραπάνω από μία δυνατότητα, σε μεγαλύτερο ποσοστό σχηματίζεται το προϊόν, που γράφεται τελευταίο, επειδή σ' αυτά το άτομο του αλογόνου φεύγει με το άτομο H, που βρίσκεται σε άτομο με τη μεγαλύτερη δυνατή τάξη (ευκολότερα φεύγει από το τριτοταγές, λιγότερο εύκολα από το δευτεροταγές και δυακολότερα από το πρωτοταγές άτομο άνθρακα).

όπου το βουτένιο 2 εμφανίζεται με τη μορφή των δύο γεωμετρικών ισομερών:



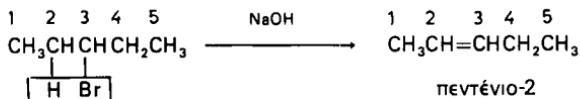
cis-βουτένιο-2

και



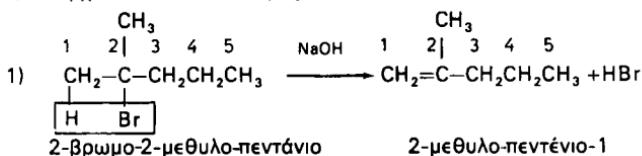
trans-βουτένιο-2

γ) Υπάρχει μία μόνο δυνατότητα, αφού το 2o ή το 4o άτομο C είναι ισότιμα:

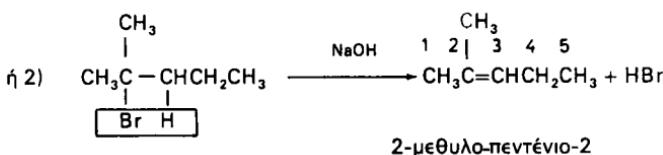


που εμφανίζεται με τη μορφή δύο γεωμετρικών ισομερών, όπως είδαμε στην δακηση 5.

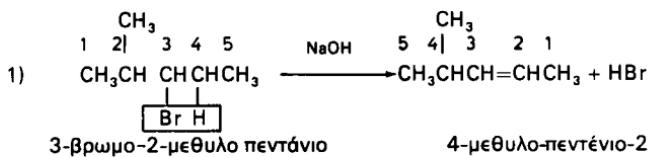
δ) Υπάρχουν δύο δυνατότητες :



2-μεθυλο-πεντένιο-1

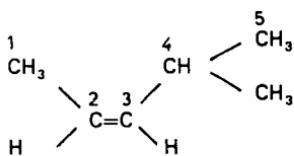


ε) Υπάρχουν δύο δυνατότητες :



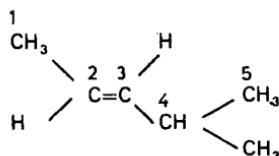
4-μεθυλο-πεντένιο-2

που εμφανίζεται με τη μορφή δύο γεωμετρικών ισομερών:

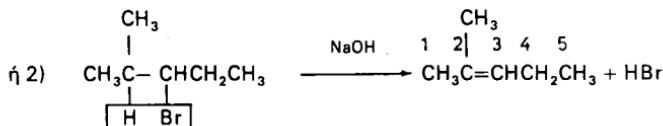


cis-4-μεθυλο-πεντένιο-2

και

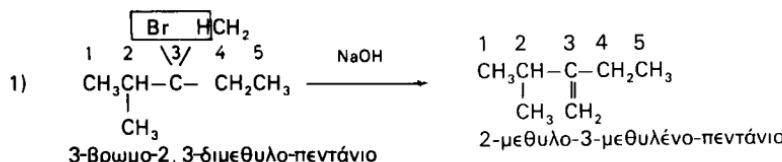


trans-4-μεθυλο-πεντένιο-2

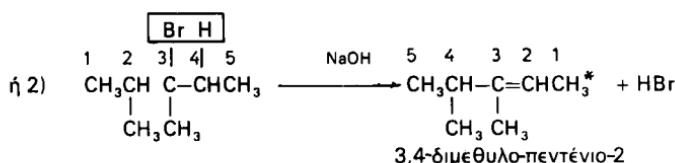


2-μεθυλο-πεντένιο-2

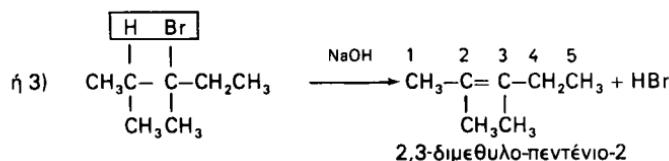
στ) Υπάρχουν τρεις δυνατότητες :



2-μεθυλο-3-μεθυλένο-πεντάνιο



3,4-διμεθυλο-πεντένιο-2

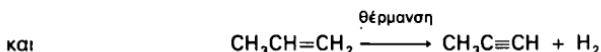
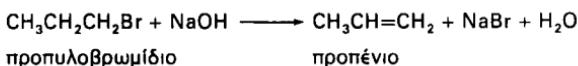


2,3-διμεθυλο-πεντένιο-2

7. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί προπίνιο από πρώτη ύλη προπυλοβρωμίδιο; Πώς μπορεί να παρασκευασθεί βουτάνιο από ανθρακασβέστιο και άλλες ανόργανες πρώτες ύλες;

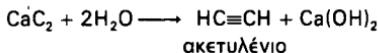
Λύση:

α) Με αφυδραλογόνωση του προπυλοβρωμίδιου θα παραχθεί το προγένιο (προπυλένιο), με αφυδρογόνωση (πυρόλυση) του οποίου παράγεται το προπίνιο:

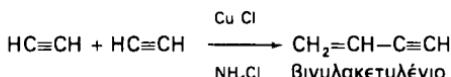


* cis- και trans- 3,4-διμεθυλο-πεντένιο-2

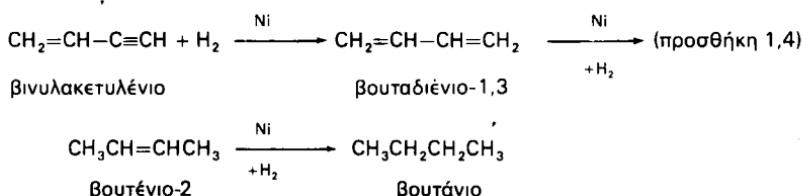
β) Αρχικά, με επίδραση νερού στο ανθρακασβέστιο, παράγεται, όπως είναι γνωστό, το ακετυλένιο:



Το ακετυλένιο, επειδή περιέχει τον τριπλό δεσμό, έχει τάση να δώσει αντιδράσις προσθήκης, που αποβλέπουν στην ανόρθωση αυτού του τριπλού δεσμού, δηλαδή υπηρεσία μετατροπής του σε διπλό ή απλό. Έτσι, σε κατάλληλες συνθήκες σ' ένα μόριο ακετυλενίου μπορεί να προστεθεί ένα δεύτερο μόριο ακετυλενίου:



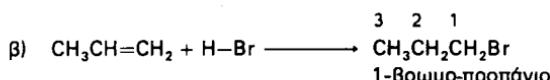
Η ένωση που παράγεται με τον τρόπο αυτό, το βινυλακετυλένιο (ακόρεστη ένωση με 4 άτομα άνθρακα), είναι δυνατό να υποστεί καταλυτική υδρογόνωση και να μετατραπεί τελικά σε βουτάνιο:



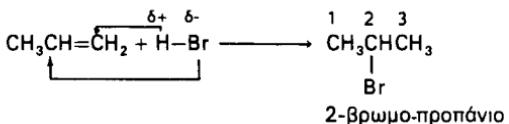
8. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων, που είναι δυνατό να προκύψουν με επίδραση: α) Βρωμίου. β) Υδροβρωμίου. γ) Υποβρωμιώδους οξέος και δ) νερού παρουσία οξέος σε προπολένιο; Στην πράξη ποιά από τα παραπάνω προϊόντα προκύπτουν; Αιτιολογήστε τις απαντήσεις σας.

Λύση:

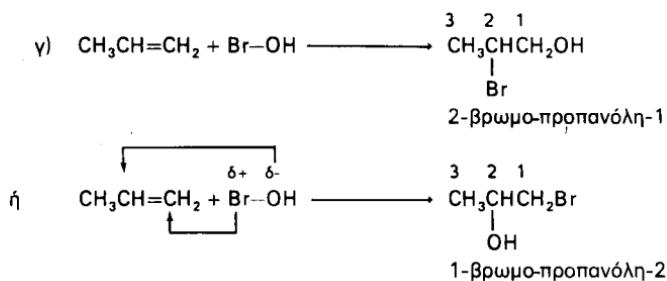
Πρόκειται για αντιδράσεις προσθήκης, κατά τις οποίες πραγματοποιείται ανόρθωση του διπλού δεσμού:



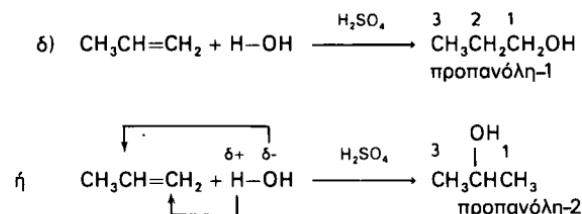
ή



Από τα δύο παραπάνω δυνατά προϊόντα σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικά το δεύτερο (το 2-βρωμο-προπάνιο), γιατί σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow, το ηλεκτραρνητικότερο τμήμα της ενώσεως, που προστίθεται, που στην προκειμένη περίπτωση είναι το άτομο του βρωμίου, προτιμάει να ενωθεί με εκείνο το άτομο του C του διπλού δεσμού, που έχει τα λιγότερα άτομα υδρογόνου.



Σχηματίζεται σχεδόν αποκλειστικά το δεύτερο προϊόν, γιατί ακολουθεί τον κανόνα του Markownikow.



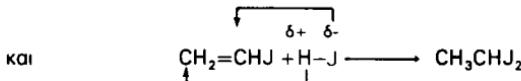
Σχηματίζεται κυρίως η προπανόλη-2, γιατί ακολουθείται ο κανόνας του Markownikow.

9. Γράψτε τις χημικές αντιδράσεις, που οδηγούν στη σύνθεση: α) 1,1-διιωδο-αιθανίου, από πρώτη ύλη ακετυλένιο. β) 2-βρωμο-προπανίου από πρώτη ύλη προπίνιο και γ) 2,3-διβρωμο-βουτανίου από πρώτη ύλη βουτίνιο-2.

Λύση:

α) Το 1,1-διιωδο-αιθανίου: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ είναι δυνατό να παρασκευασθεί με αντίδραση προστήκης HJ στο ακετυλένιο:

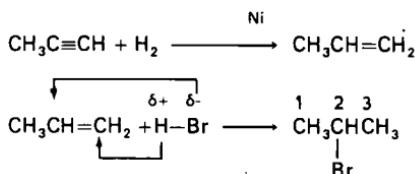




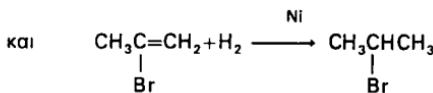
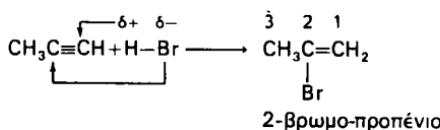
Η δεύτερη αντίδραση είναι προσθήκη σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow.

Br

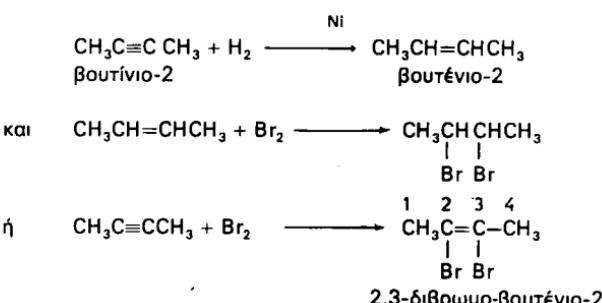
β) Το 2-βρωμο-προπάνιο CH_3CHCH_3 είναι δυνατό να παρασκευασθεί με προσθήκη H_2 στο προπίνιο και στη συνέχεια HBr στο παραγόμενο προπολένιο. Στην πρώτη φάση προφανώς θα πρέπει το H_2 να μην είναι σε περίσσεια αλλά στην αναλογία, που προβλέπεται ακριβώς από την αντίδραση:

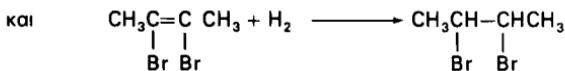


Στη δεύτερη αντίδραση ακολουθείται ο κανόνας του Markownikow. Η σύνθεση θα μπορούσε ακόμη να πραγματοποιηθεί προσθέτοντας πρώτα HBr και ύστερα H_2 :



γ) Το 2,3-διβρωμο-βουτάνιο $\text{CH}_3\text{CHCHCH}_3$ μπορεί να πραγματοποιηθεί με προσθήκη H_2 στο βουτίνιο-2: $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ και στη συνέχεια Br_2 , στο προϊόν, που σχηματίζεται, ή αντίστροφα:

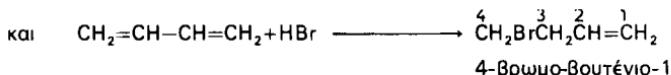
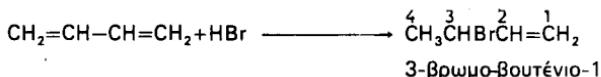
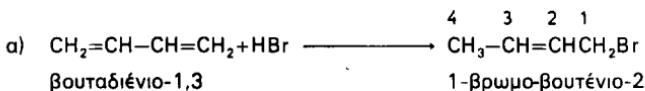




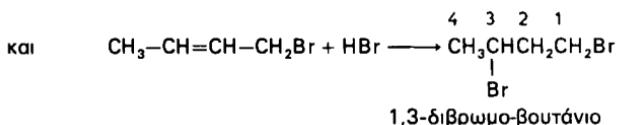
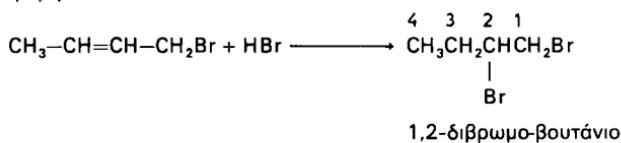
10. Ποια είναι τα δυνατά προϊόντα, που παράγονται από την επίδραση: α) HBr σε βουταδιένιο και β) Br_2 σε ισοπρένιο; Ποια απ' αυτά είναι τα επικρατέστερα και γιατί;

Λύση:

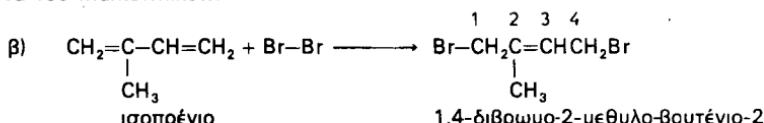
Πρόκειται για αντιδράσεις προσθήκης:

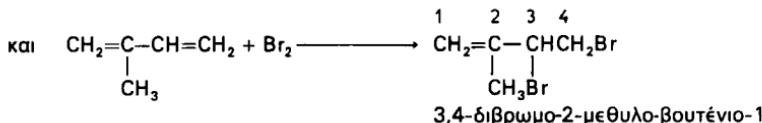
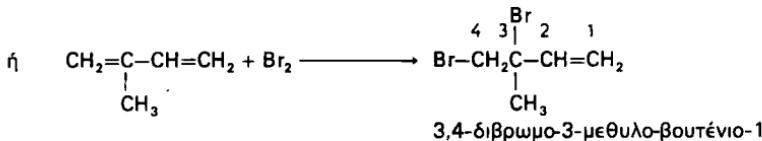


Από τα προϊόντα αυτά επικρατέστερο είναι μόνο το πρώτο, γιατί πραγματοποιείται σύμφωνα με την 1,4 προσθήκη· αν σ' αυτό προστεθεί κι άλλο HBr ανορθώνεται ο διπλός δεσμός και επειδή τα δύο ότομα C αυτού είναι ισότιμα, προκύπτει ένα μίγμα από δύο ισομερή:

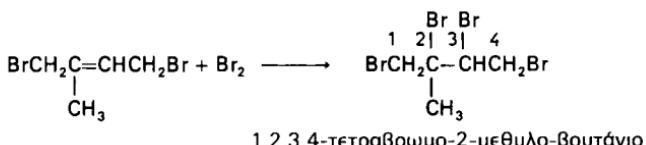


Τα δύο άλλα προϊόντα (3-βρωμο-βουτένιο-1 και 4-βρωμο-βουτένιο-1) πρακτικά δεν σχηματίζονται (1,2 προσθήκη), ιδιαίτερα το τελευταίο, που δεν ακολουθεί καν τον κανόνα του Markownikow.





Από τα παραπάνω προϊόντα επικρατέστερο είναι μόνο το πρώτο, που γίνεται σύμφωνα με την 1,4 προσθήκη περαιτέρω προσθήκη Br_2 σ' αυτό δίνει:



- 11.** Η εκατοστιαία σύσταση ενός υγρού, άκυκλου υδρογονάνθρακα είναι 84,21% C και 15,79% H. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός τύπος του υδρογονάνθρακα. β) Ο μοριακός του τύπος, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών του ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,9. γ) Ο συντακτικός του τύπος, αν υποτεθεί ότι η ανθρακική του αλισίδα είναι ευθύγραμμη και δ) ο απαιτούμενος δύκος αέρα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως, που απαιτείται για την καύση 100 g από αυτόν, καθώς και ο δύκος του παραγόμενου CO_2 . Η κατ' δύκον σύσταση του αέρα είναι 20% O_2 και 80% N_2 .

Λύση:

α) Από την εκατοστιαία σύσταση του υδρογονάνθρακα προκύπτει ότι τα 100 g αυτού αποτελούνται από 84,21 g C και από 15,79 g H ή (A.B. C: 12, H: 1) από:

$$\frac{84,21}{12} = 7,0175 \text{ g.at. C} \quad \text{και} \quad \frac{15,79}{1} = 15,79 \text{ g.at. H}$$

Επομένως η αναλογία g.at. και άρα η αναλογία ατόμων στο μόριο του υδρογονάνθρακα θα είναι:

$$\text{C} : \text{H} = \frac{7,0175}{7,0175} \div \frac{15,79}{7,0175} = 1 \div 2,25 \quad \text{ή} \quad 4 \div 9$$

Έτσι, ο εμπειρικός τύπος του υδρογονάνθρακα θα είναι $(\text{C}_4\text{H}_9)_v$

β) Όπως είναι γνωστό, το μοριακό βάρος (M) μιας ενώσεως, που βρίσκεται με τη

μορφή ατμών, δίνεται από τη σχέση:

$$M = d_{\text{σχ.}} \cdot 29 = 3,9 \cdot 29 = 113,1$$

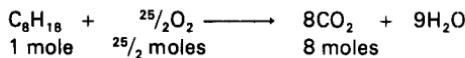
Εξ άλλου, το μοριακό βάρος της ενώσεως, εκφρασμένο συναρτήσει του v , είναι: $(4 \cdot 12 + 9 \cdot 1) v = (48 + 9)v = 57v$ ή $v = 57v / 57 = v$

$$57v = 113,1 \quad \text{ή} \quad v \cong 2$$

Έτσι ο μοριακός τύπος της ουσίας είναι: $(C_4H_9)_2$ ή C_8H_{18} , πρόκειται δηλαδή για ένα **οκτάνιο**.

γ) Αφού η ανθρακική αλυσίδα είναι ευθύγραμμη συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για το **κανονικό οκτάνιο**: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

δ) Το οκτάνιο καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του C_8H_{18} και του CO_2 είναι 114 και 44 αντίστοιχα. Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως:

Για 1 mole ή 114 g C_8H_{18} απαιτούνται $\frac{25}{2}$ moles ή $\frac{25}{2} \cdot 22,4$ lt O_2 και παράγονται 8 moles ή 8 · 44 g CO_2
για 100 g C_8H_{18} απαιτούνται x lt O_2 και παράγονται y g CO_2
και

$$x = \frac{\left(\frac{25}{2}\right) \cdot 22,4 \cdot 100}{114} = 245,614 \text{ lt } O_2 \quad \text{και} \quad y = \frac{8 \cdot 44 \cdot 100}{114} = 308,772 \text{ g } CO_2$$

Έτσι, στα 100 lt αέρα περιέχονται 20 lt O_2
στα x lt » » 245,614 lt O_2

$$\text{και} \quad x = \frac{100 \cdot 245,614}{20} = 1228,070 \text{ lt αέρα}$$

12. Ο σωλήνας ενός ευδιομέτρου βρίσκεται ανεστραμμένος μέσα σε μία λεκάνη υδραργύρου. Το ύψος του υδραργύρου μέσα στο σωλήνα είναι 45 cm πάνω από τη στάθμη της λεκάνης, ενώ ο σωλήνας περιέχει μεθάνιο, που καταλαμβάνει το υπόλοιπο τμήμα του σωλήνα μήκους 30 cm. Στη συνέχεια εισάγεται μέσα στο σωλήνα οξυγόνο, οπότε το μήκος του σωλήνα, που καταλαμβάνεται από το μήκος είναι 55 cm. Οι μετρήσεις των δύκων έγιναν σε θερμοκρασία $25^\circ C$ και πίεση 740 mmHg. Να προσδιορισθεί το ύψος του υδραργύρου στο σωλήνα μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα και την αποκατάσταση ισορροπίας: α) Στη θερμοκρασία των $100^\circ C$ και β) στη θερμοκρασία των $25^\circ C$, δεδομένου ότι η τάση ατμών του νερού και ο δύκος του έχουν πολύ μικρές τιμές, ώστε να μπορούν να θεωρηθούν αμελητέα.

Λύση:

- α) Το συνολικό μήκος του σωλήνα του ευδιομέτρου είναι ίσο προς $45 + 30 = 75$

cm. Απ' αυτά τα 45 cm καταλαμβάνονται από τον Hg και τα 30 cm από το CH₄. Αν η διατομή του σωλήνα έχει εμβαδόν έστω a cm, τότε ο όγκος του CH₄ μέσα στο ευδιόμετρο θα είναι:

$$V_1 = 30a \text{ cm}^2 \text{ σε θερμοκρασία } T_1 = 25^\circ\text{C} = 25 + 273 = 298^\circ\text{K}$$

και πίεση P₁ = (εξωτερική πίεση) - (ύψος στήλης Hg) ή

$$P_1 = 74 \text{ cmHg} - 45 \text{ cmHg} = 29 \text{ cmHg}$$

Έτσι, είναι δυνατός ο προσδιορισμός του όγκου (V₀) του CH₄ στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως (T₀ = 273°K, P₀ = 76 cmHg) με βάση τους νόμους των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \text{ή}$$

$$V_0 = \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot V_1 = \frac{29}{76} \cdot \frac{273}{298} \cdot 30 \text{ a} = 10,5 \text{ a cm}^3 \text{ CH}_4$$

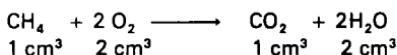
Μετά την εισαγωγή του O₂, το μήκος του σωλήνα, που κατέχεται από μίγμα είναι ίσο προς 55 cm· άρα ο όγκος του μίγματος είναι V_{1'} = 55 a cm³. Το ύψος της στήλης του Hg θα είναι 75 - 55 = 20 cm. Επομένως, η πίεση του μίγματος μέσα στο σωλήνα θα είναι P_{1'} = 74 - 20 = 54 cm Hg. Η θερμοκρασία είναι η ίδια: T₁ = 298°C. Έτσι έχομε:

$$\frac{P_0 V_0'}{T_0} = \frac{P_1' V_1'}{T_1} \quad \text{ή}$$

$$V_0' = \frac{P_1'}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot V_1' = \frac{54}{76} \cdot \frac{273}{298} \cdot 55 \text{ a} = 35,8 \text{ a cm}^3$$

Δηλαδή ο όγκος του μίγματος στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως θα είναι ίσος προς 35,8a cm³· απ' αυτά τα 10,5a cm³ είναι CH₄· άρα τα 35,8a - 10,5a = 25,3 a cm³ είναι O₂.

Τό CH₄ καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως τα 10,5 a cm³ CH₄ απαιτούν 2 · 10,5 a = 21 a cm³ O₂ και δίνουν 10,5 a cm³ CO₂ και 2 · 10,5 a = 21 a cm³ υδρατμών. Επομένως τα αέρια της καύσεως περιέχουν 10,5 a cm³ CO₂ + 21 a cm³ H₂O + (25,3 a - 21 a) cm³ O₂ και καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς 35,8 a cm³, μετρημένο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως· (στους 100°C = 373°C και το νερό βρίσκεται εξ ολοκλήρου με τη μορφή στρών).

Για να προσδιορισθεί το νέο ύψος της στήλης του Hg, έστω x, θα πρέπει να εφαρμοσθεί η σχέση των ιδανικών αερίων ανάμεσα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως και σ' αυτές, που επικρατούν στο ευδιόμετρο μετά τη δημιουργία του σπινθήρα:

κανονικές συνθήκες : $V_0''' = 35,8 \text{ a cm}^3$, $T_0 = 273^\circ\text{K}$, $P_0 = 76 \text{ cmHg}$
συνθήκες ευδιομέτρου : $V_1''' = (75 - x) \text{ a cm}^3$, $T_1''' = 373^\circ\text{K}$, $P_1''' = (74 - x)$

Έτσι:

$$\frac{P_0 V_0'''}{T_0} = \frac{P_1''' V_1'''}{T_1'''} \quad \text{ή} \quad \frac{76 \cdot 35,8 \cdot a}{273} = \frac{(74-x) \cdot (75-x)a}{373} \quad \text{ή}$$

$$(74-x)(75-x) = \frac{373 \cdot 76 \cdot 35,8}{273} = 3717,43 \quad \text{ή} \quad 5550 - 75x - 74x + x^2 = 3717,43$$

$$\text{ή } x^2 - 149x + 1832,57 = 0, \text{ όπου } x = 135,5 \text{ ή } x = 13,5$$

Από τις δύο αυτές λύσεις της δευτεροβάθμιας εξισώσεως, η πρώτη δεν είναι αποδεκτή, επειδή υπερβαίνει το μήκος του σωλήνα του ευδιομέτρου, που είναι ίσο προς 75 cm. Άρα, στους 100°C το ύψος της στήλης του Hg θα είναι ίσο προς **13,5 cm**.

β) Στη θερμοκρασία των 25°C ($= 298^\circ\text{K}$), οι υδρατμοί συμπυκνώνται σε νερό, του οποίου ο δύκος μπορεί να θεωρθεί αμελητέος σε σχέση με τις διαστάσεις του σωλήνα του ευδιομέτρου λόγω της μικρής μάζας του*. Αφ' ετέρου η τάση ατμών του H_2O στους 25°C είναι σχετικά μικρή, ώστε να μπορεί να παραληφθεί χωρίς να εισάγει μεγάλο σφάλμα στα αποτελέσματα των υπολογισμών. Έτσι, στους 25°C το μίγμα των καυσαερίων θα αποτελείται από $10,5 \cdot a \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ και $4,3 \cdot a \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ και θα καταλαμβάνει συνολικό δύκο ίσο προς $(10,5 \cdot a + 4,3 \cdot a) = 14,8 \text{ a cm}^3$, υπολογισμένο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Αν το νέο ύψος της στάθμης του Hg στο σωλήνα είναι $y \text{ cm}$, θα έχομε:

κανονικές συνθήκες $V_0''' = 14,8 \text{ a cm}^3$, $T_0 = 273^\circ\text{K}$, $P_0 = 76 \text{ cmHg}$
συνθήκες ευδιομέτρου $V_1''' = (75 - y) \text{ a cm}^3$, $T_1 = 298^\circ\text{K}$, $P_1''' = (74 - y) \text{ cmHg}$

Έτσι:

$$\frac{P_0 \cdot V_0'''}{T_0} = \frac{P_1''' \cdot V_1'''}{T_1} \quad \text{ή} \quad \frac{76 \cdot 14,8 \cdot a}{273} = \frac{(74-y) \cdot (75-y) \cdot a}{298} \quad \text{ή}$$

$$(74-y)(75-y) = \frac{76 \cdot 14,8 \cdot 298}{273} = 1227,8 \quad \text{ή} \quad 5550 - 75y - 74y + y^2 = 1227,8$$

$$\text{ή } y^2 - 149y + 4322,2 = 0 \text{ όπου } y = 109,5 \text{ και } y = 39,5$$

Αποδεκτή είναι μόνο η λύση $y = 39,5$. δηλαδή η στάθμη του Hg στο σωλήνα του ευδιομέτρου θα ανεβεί στα $39,5 \text{ cm}$.

* Αν π.χ. $a = 1 \text{ cm}$, τα 21 cm^3 υδρατμών έχουν μάζα: $18 \cdot \frac{21}{22400} = 0,017 \text{ g}$

(A.B. $\text{H}_2\text{O} : 18$), που καταλαμβάνουν δύκο ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 19 \text{ ml/l}$) ίσο προς $0,017 \text{ ml/cm}^3$.

- 13.** Μέσα σ' ένα δωμάτιο όγκου 80 m^3 , που περιέχει αέρα, του οποίου η κατ' όγκο σύσταση είναι $20\% \text{ O}_2$ και $80\% \text{ N}_2$, καίγεται επί 5 h φωταέριο μέσω μιας στρόφιγγας, της οποίας η παροχή είναι 192 lt/h . Η σύσταση του φωταέριου είναι: CH_4 : 50%, H_2 : 35%, CO : 8%, N_2 : 3% και CO_2 : 4% κατ' όγκο. Να προσδιορισθούν: α) Η σύσταση του αέρα μέσα στο δωμάτιο μετά από 5 h , δεδομένου ότι η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 0°C . β) Το βάρος του Ba(OH)_2 , που απαιτείται για να απορροφήσει όλο το CO_2 , που βρίσκεται μέσα στο δωμάτιο και γ) τον όγκο του κανονικού διαλύματος HCl , που απαιτείται για να διασπάσει το BaCO_3 , που σχηματίζεται. Όλοι οι όγκοι των αερίων ανάγονται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Λύση:

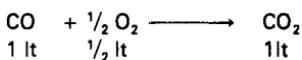
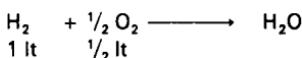
α) Στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας, πριν από την εισαγωγή και την καύση του φωταερίου, στο δωμάτιο περιέχονται $80 \text{ m}^3 = 80.000 \text{ lt}$ αέρα, που αποτελούνται από $20/100 \cdot 80.000 = 16.000 \text{ lt} \text{ O}_2$ και από $80/100 \cdot 80.000 = 64.000 \text{ lt} \text{ N}_2$. Εξ άλλου μέσα σε 5 h διοχετεύονται στο δωμάτιο $5 \cdot 192 = 960 \text{ lt}$ φωταερίου, υπολογισμένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, που αποτελούνται από:

$$\frac{50}{100} \cdot 960 = 480 \text{ lt} \text{ CH}_4, \quad \frac{35}{100} \cdot 960 = 336 \text{ lt} \text{ H}_2,$$

$$\frac{8}{100} \cdot 960 = 76,8 \text{ lt} \text{ CO}, \quad \frac{3}{100} \cdot 960 = 28,8 \text{ lt} \text{ N}_2$$

και $\frac{4}{100} \cdot 960 = 38,4 \text{ lt} \text{ CO}_2$.

Απ' αυτά τα τρία πρώτα καίγονται από το O_2 του αέρα, που βρίσκεται σε περίσσεια, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

τα $480 \text{ lt} \text{ CH}_4$ απαιτούν $2 \cdot 480 = 960 \text{ lt} \text{ O}_2$ και δίνουν $480 \text{ lt} \text{ CO}_2$

τα $336 \text{ lt} \text{ H}_2$ απαιτούν $(1/2) \cdot 336 = 168 \text{ lt} \text{ O}_2$

τα $76,8 \text{ lt} \text{ CO}$ απαιτούν $(1/2) \cdot 76,8 = 38,4 \text{ lt} \text{ O}_2$ και δίνουν $76,8 \text{ lt} \text{ CO}_2$

Παράγονται δηλαδή συνολικά $480 + 76,8 = 556,8 \text{ lt CO}_2$, ενώ καταναλώνονται: $960 + 168 + 38,4 = 1166,4 \text{ lt O}_2$.

Επομένως, μετά από 5 h, το δωμάτιο περιέχει ένα μίγμα αερίων, που στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως αποτελείται από:

- $556,8 \text{ lt CO}_2$, που σχηματίσθηκαν, και $38,4 \text{ lt CO}_2$, που περιέχονταν στο φωταέριο, ήτοι $556,8 + 38,4 = 595,2 \text{ lt CO}_2$
- 64.000 lt N_2 , που περιέχονταν στον αέρα, και $28,8 \text{ lt N}_2$, που περιέχονταν στο φωταέριο, ήτοι $64.000 + 28,8 = 64.028,8 \text{ lt N}_2$
- $16\ 000 \text{ lt O}_2$, που περιέχονταν στον αέρα μείον $1166,4 \text{ lt O}_2$, που καταναλώθηκαν ήτοι $16.000 - 1166,4 = 14.833,6 \text{ lt O}_2$.

Οι υδρατοί, που σχηματίζονται κατά την καύση, στη θερμοκρασία των 0°C , έχουν συμπυκνωθεί σε νερό. Έτσι, ο όγκος των αερίων, που περιέχονται στο δωμάτιο μετά τις 5 h, όταν ανάγεται στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, είναι ίσος προς $595,2 + 64.028,8 + 14.833,6 = 79.457,6 \text{ lt}$, που αποτελείται κατά:

$$\frac{595,2 \cdot 100}{79.457,6} = 0,75\% \text{ κ.ο. CO}_2$$

$$\frac{64.028,8 \cdot 100}{79.457,6} = 80,58\% \text{ κ.ο. N}_2 \quad \text{και}$$

$$\frac{14.833,6 \cdot 100}{79.457,6} = 18,67\% \text{ κ.ο. O}_2$$

Δηλαδή, ο αέρας του δωματίου μετά από την πεντάωρη καύση του φωταερίου, έγινε φτωχότερος σε O_2 κατά $20 - 18,67 = 1,33\%$.

β) Το CO_2 , που βρίσκεται μέσα στο δωμάτιο, μετά την καύση του φωταερίου, καταλαμβάνει όγκο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, όπως υπολογίσαμε, ίσο προς $595,2 \text{ lt}$: το CO_2 απορροφάται από το Ba(OH)_2 σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του Ba(OH)_2 , και του BaCO_3 είναι αντίστοιχα: 171,4 και 197,4. Έτσι, στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας:

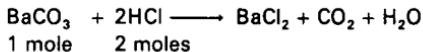
Το 1 mole ή 171,4 g Ba(OH)_2 απαιτεί 1 mole ή 22,4 lt CO_2 και δίνει 1 mole ή 197,4 g BaCO_3

και τα x g Ba(OH)_2 απαιτούν 595,2 lt CO_2 και δίνουν y g BaCO_3
και

$$x = \frac{171,4 \cdot 595,2}{22,4} = 4554,35 \text{ g ή περίπου } 4,55 \text{ kg } \text{Ba(OH)}_2 \text{ και}$$

$$y = \frac{197,4 \cdot 595,2}{22,4} = 5245,2 \text{ g } \text{BaCO}_3$$

γ) Το HCl διασπά το BaCO₃ σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι: το 1 mole ή τα 197,4 g BaCO₃ απαιτεί 2 moles HCl
τα 5245,2 g BaCO₃ απαιτούν x moles HCl

καὶ

$$x = \frac{2 \cdot 5245,2}{197,4} = 53,143 \text{ moles HCl}$$

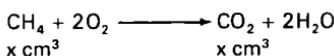
Επειδή το HCl είναι μονοβασικό οξύ:

Το 1 lt N διαλύματος HCl περιέχει 1 g .eq. HCl = 1 mole HCl
τα x lt N διαλύματος HCl περιέχουν 53,143 moles HCl
καὶ x = 53,143 lt διαλύματος N HCl

14. Ένα μίγμα μεθανίου και ακετυλενίου καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 60 cm³. απ' αυτά καίγονται τα 20 cm³ με τον όγκο του O₂, που ακριβώς απαιτείται για το σκοπό αυτό, και δίνουν μετά την ψύξη τους 28 cm³ αερίου, που δεσμεύεται, όταν διαβιβάζεται μέσα σε διάλυμα KOH. Τα υπόλοιπα 40 cm³ του μίγματος αναμιγνύονται με 40 cm³ H₂ και θερμαίνονται πάνω από καταλύτη σκόνη Ni. Να προσδιορισθούν οι συστάσεις κατά βάρος και κατ' όγκο: α) Του αρχικού μίγματος και β) του μίγματος, που προέκυψε μετά την αντίδραση με το H₂. Οι όγκοι έχουν υπολογισθεί όλοι στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Λύση:

α) Το CH₄ και το C₂H₂ καίγονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



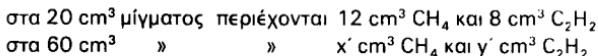
Έστω ότι το μίγμα των 20 cm³ αποτελείται από x cm³ CH₄ και y cm³ C₂H₂ στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας:

Από x cm³ CH₄ παράγονται x cm³ CO₂, και
από y cm³ C₂H₂ παράγονται 2y cm³ CO₂

Έτσι, παράγονται συνολικά (x + 2y) cm³ CO₂, που καταλαμβάνουν όγκο 28 cm³, αφού απορροφούνται εξ ολοκλήρου από το KOH. Έτσι, ισχύει το σύστημα των εξισώσεων:

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 20 \\ x + 2y = 28 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} x = 12 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \\ y = 8 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 \end{array}$$

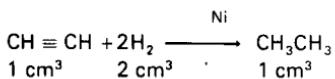
Έτσι αφού:



όπου:

$$x' = \frac{12 \cdot 60}{20} = 36 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \quad \text{και} \quad y' = \frac{8 \cdot 60}{20} = 24 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$$

β) Στα 40 cm^3 μίγματος περιέχονται $2 \cdot 12 = 24 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ και $2 \cdot 8 = 16 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$. Απ' αυτά μόνο το ακετυλένιο αντιδρά με το H_2 , επειδή, έτσι, ανορθώνεται ο τριπλός δεσμός αυτού:



Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως: τα $16 \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ αντιδρούν με $2 \cdot 16 = 32 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$ και δίνουν $16 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CH}_3$. Έτσι, περισσεύουν και $40 - 32 = 8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$. Άρα, το μίγμα, που σχηματίσθηκε, αποτελείται από: **$24 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$, $16 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{CH}_3$ και $8 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$** .

Τα μοριακά βάρη του CH_4 , του C_2H_2 , του CH_3CH_3 και του H_2 είναι αντίστοιχα: 16, 26, 30 και 2. Έτσι, κατά βάρος το πρώτο μίγμα αποτελείται από:

$$\frac{36}{22400} \cdot 16 = 0,026 \text{ g CH}_4 \quad \text{και} \quad \frac{24}{22400} \cdot 26 = 0,028 \text{ g C}_2\text{H}_2$$

ενώ το δεύτερο από:

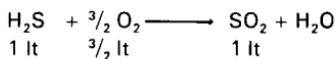
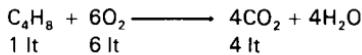
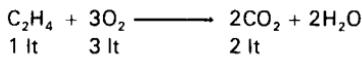
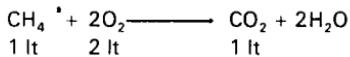
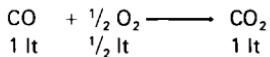
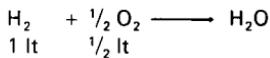
$$\frac{24}{22400} \cdot 16 = 0,017 \text{ g CH}_4, \quad \frac{16}{22400} \cdot 30 = 0,021 \text{ g CH}_3\text{CH}_3 \quad \text{και}$$

$$\frac{8 \cdot 2}{22400} = 0,007 \text{ g H}_2$$

15. Ένα καύσιμο αέριο έχει την ακόλουθη κατ' όγκο εκατοσταία σύσταση: H_2 : 34,9%, CO : 6,64%, CH_4 : 45,58%, C_2H_4 : 4,08%, C_4H_8 : 2,4%, N_2 : 2,46%, H_2S : 0,3% και CO_2 : 3,64%. Να υπολογισθούν: α) Το βάρος του αέρα, που απαιτείται για την πλήρη καύση 1 m^3 από το παραπάνω αέριο, μετρημένου στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, και β) η κατ' όγκο σύσταση του μίγματος των αερίων της καύσεως μετά την φύξη τους. Δίδονται η πυκνότητα του αέρα: $1,293 \text{ g/lt}$ και η κατ' όγκο σύστασή του: 20% O_2 και 80% N_2 .

Λύση:

α) Από τα συστατικά του αερίου μίγματος, όπως είναι γνωστό, δεν καιγονται το N_2 και το CO_2 . Τα υπόλοιπα καίγονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στο 1 m³ = 1000 lt αερίου μίγματος περιέχονται:

$$\frac{34,9}{100} \cdot 1000 = 349 \text{ lt H}_2 \quad \frac{6,64}{100} \cdot 1000 = 66,4 \text{ lt CO},$$

$$\frac{45,58}{100} \cdot 1000 = 455,8 \text{ lt CH}_4, \quad \frac{4,08}{100} \cdot 1000 = 40,8 \text{ lt C}_2\text{H}_4,$$

$$\frac{2,4}{100} \cdot 1000 = 24 \text{ lt C}_4\text{H}_8, \quad \frac{2,46}{100} \cdot 1000 = 24,6 \text{ lt N}_2,$$

$$\frac{0,3}{100} \cdot 1000 = 3 \text{ lt H}_2\text{S} \text{ και} \quad \frac{3,64}{100} \cdot 1000 = 36,4 \text{ lt CO}_2$$

μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως: έτσι:

τα 349 lt H₂ απαιτούν $(\frac{1}{2})$. 349 = **174,5 lt O₂**

τα 66,4 lt CO απαιτούν $(\frac{1}{2})$. 66,4 = **33,2 lt O₂** και δίνουν **66,4 lt CO₂**

τα 455,8 lt CH₄ απαιτούν 2 . 455,8 = **911,6 lt O₂** και δίνουν **455,8 lt CO₂**

τα 40,8 lt C₂H₄ απαιτούν 3 . 40,8 = **122,4 lt O₂** και δίνουν 2 . 40,8 = **81,6 lt CO₂**

τα 24 lt C₄H₈ απαιτούν 6 . 24 = **144 lt O₂** και δίνουν 4 . 24 = **96 lt CO₂**

τα 3 lt H₂S απαιτούν $\frac{3}{2}$. 3 = **4,5 lt O₂** και δίνουν **3 lt SO₂**

Έτσι, κατά την καύση απαιτούνται **1390,2 lt O₂** και παράγονται **699,8 lt CO₂** και **3 lt SO₂**.

Η παραπάνω ποσότητα O₂ περιέχεται σε $\frac{100}{20} \cdot 1390,2 = 6951$ lt αέρα, από τον οποίο περιέρχονται $\frac{80}{20} \cdot 1390,2 = 5560,8$ lt N₂ στα αέρια καύσεως. Τα 6951 lt αέρα, τέλος, έχουν μάζα ίση προς 6951 . 1,293 lt . g/lt = 8987,643 g (ή περίπου 9 kg).

β) Τα αέρια της καύσεως αποτελούνται από:

- CO₂ ίσο προς 699,8 lt που παράγονται, και 36,4 lt, που υπήρχαν στο καύσιμο μίγμα, ήτοι 699,8 + 36,4 = **736,2 lt CO₂**.

- SO_2 , που πρόκειψε από την καύση, ήτοι **3 lt SO_2**
- N_2 , ίσο προς 5560,8 lt, που προήλθαν από τον αέρα, και 24,6 lt, που υπήρχαν στο καύσιμο μίγμα, ήτοι **5585,4 lt N_2** .

Έτσι, το μίγμα των αερίων της καύσεως έχει συνολικό όγκο στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως 6324,6 lt και αποτελείται κατά:

$$\frac{736,2}{6324,6} \cdot 100 = \mathbf{11,64\% \text{ k.o. } \text{CO}_2},$$

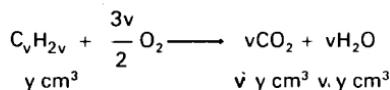
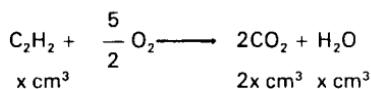
$$\frac{3}{6324,6} \cdot 100 = \mathbf{0,05\% \text{ k.o. } \text{SO}_2}, \text{ και}$$

$$\frac{5 \cdot 585,4}{6324,6} \cdot 100 = \mathbf{88,31\% \text{ k.o. } \text{N}_2}$$

- 16.** Ένα μίγμα ακετυλενίου και ενός υδρογονάνθρακα της ομόλογης σειράς των αλκενίων όγκου $8,2 \text{ cm}^3$ καίγεται με περίσσεια O_2 . Μετά την καύση και την ψύξη των αερίων της καύσεως στη συνήθη θερμοκρασία, παρατηρείται μείωση του όγκου τους κατά $14,6 \text{ cm}^3$. Με κατεργασία με διάλυμα KOH παρατηρείται επί πλέον μείωση του όγκου κατά $19,6 \text{ cm}^3$. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος του αλκενίου. β) Η κατ' όγκο σύσταση του μίγματος και γ) ο όγκος του O_2 , που απαιτείται για την καύση 100 cm^3 του αρχικού μίγματος. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Λύση:

Οι αντιδράσεις καύσεως του ακετυλενίου: C_2H_2 και του αλκενίου: C_vH_{2v} είναι οι ακόλουθες:



Έστω ότι το μίγμα αποτελείται από $x \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ και από $y \text{ cm}^3 \text{ C}_v\text{H}_{2v}$ στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως: έτσι, αφού ο συνολικός όγκος του μίγματος είναι $8,2 \text{ cm}^3$, ισχύει η σχέση:

$$x + y = 8,2 \tag{1}$$

Στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως από $x \text{ cm}^3 \text{ C}_2\text{H}_2$ παράγονται $2x \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ και $x \text{ cm}^3$ υδρατμών και από τα $y \text{ cm}^3 \text{ C}_v\text{H}_{2v}$ παράγονται $v \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ και $v \text{ cm}^3$ υδρατμών. Όμως, ο όγκος των υδρατμών είναι $14,6 \text{ cm}^3$, επειδή αυτοί συμπυκνώνονται κατά την ψύξη και ο όγκος του CO_2 είναι $19,6 \text{ cm}^3$, επειδή το CO_2 απορροφάται από το διάλυμα του KOH . Έτσι, ισχύουν οι σχέσεις:

$$x + v \cdot y = 14,6 \quad (2)$$

$$2x + v \cdot y = 19,6 \quad (3)$$

Από τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (1), (2) και (3):

$$\begin{array}{l} x + y = 8,2 \\ x + vy = 14,6 \\ 2x + vy = 19,6 \end{array} \quad \text{προκύπτει ότι:} \quad \begin{array}{l} x = 5 \\ y = 3,2 \\ v = 3 \end{array}$$

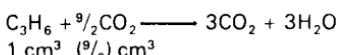
Επομένως:

α) Το αλκενίο έχει μοριακό τύπο C_3H_6 : πρόκειται δηλαδή για το **προπυλένιο**: $CH_2 = CHCH_3$.

β) Το μίγμα αποτελείται από **5 cm³ C₂H₂** και **3,2 cm³ C₃H₆** ή:

$$\frac{5}{8,2} \cdot 100 \approx 61\% C_2H_2 \quad \text{και} \quad \frac{3,2}{8,2} \cdot 100 \approx 39\% C_3H_6$$

γ) Η αντίδραση καύσεως του προπυλενίου γίνεται:



Τα 100 cm^3 μίγματος αποτελούνται από $61 \text{ cm}^3 C_2H_2$ και $39 \text{ cm}^3 C_3H_6$: έτσι, από τις αντιδράσεις καύσεως του C_2H_2 και του C_3H_6 προκύπτει ότι:

Τα $61 \text{ cm}^3 C_2H_2$ απαιτούν $\left(\frac{9}{2}\right) \cdot 61 = 152,5 \text{ cm}^3 O_2$
τα $39 \text{ cm}^3 C_3H_6$ απαιτούν $\left(\frac{9}{2}\right) \cdot 39 = 175,5 \text{ cm}^3 O_2$

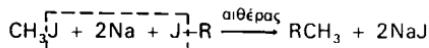
Έτσι, απαιτούνται συνολικά **$32,8 \text{ cm}^3 O_2$** .

17. Μέσα σ' ένα ευδιόμετρο τοποθετούνται 10 cm^3 ενός αερίου κορεσμένου υδρογονάνθρακα «Α», 10 cm^3 ενός υδρογονάνθρακα «Β» και $120 \text{ cm}^3 O_2$. Μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα και την ψύξη των αερίων της καύσεως παραμένουν 85 cm^3 αερίων, από τα οποία τα 70 cm^3 απορριφώνται από διάλυμα $NaOH$ και τα υπόλοιπα από φωσφόρο. Αφ' ετέρου 10 cm^3 από τον υδρογονάνθρακα «Β» με κατεργασία τους με $20 \text{ cm}^3 H_2$ παρουσία σκόνης Ni , που δρα ως καταλύτης, δίνουν 10 cm^3 ενός νέου υδρογονάνθρακα «Γ». Ο «Γ», όταν μετατραπεί στο μονοϊωδοπαράγωγο αυτού και θερμανθεί με ιωδομεθάνιο παρουσία μεταλλικού νατρίου δίνει τον υδρογονάνθρακα «Α». Να βρεθούν: α) Οι μοριακοί και οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των τριών υδρογονανθράκων «Α», «Β» και «Γ» και β) ο όγκος του Cl_2 , που απαιτείται για την πλήρη απανθράκωση 50 cm^3 από τον υδρογονάνθρακα «Γ». Όλοι οι όγκοι έχουν υπολογισθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως.

Λύση:

α) Ο υδρογονάνθρακας «Α», αφού ανήκει στους κορεσμένους υδρογονάνθρακες, θα

περιγράφεται από το γενικό τύπο $C_\mu H_{2\mu+2}$. Ο υδρογονάνθρακας «Β», αφού αντιδρά με υδρογόνο θα είναι κάποιος ακόρεστος υδρογονάνθρακας. Ο υδρογονάνθρακας «Γ» εξ άλλου είναι ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας: αυτό συμπεριφέρεται από το γεγονός ότι το μονοϊωδοπαράγωγο αυτού, όταν θερμανθεί με το CH_3J παρουσία μεταλλικού Na, δίνει τον επίσης κορεσμένο υδρογονάνθρακα «Α» (αντίδραση Würtz): πραγματικά η αντίδραση Würtz πραγματοποιείται ως εξής:

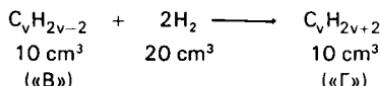


Εφ' όσον το RCH_3 είναι κορεσμένος υδρογονάνθρακας, η ρίζα R, είναι πρυφανες ότι θα προήλθε από κάποιον κορεσμένο υδρογονάνθρακα.

Εφ' όσον ο υδρογονάνθρακας «Β» με προσθήκη H_2 μετατρέπεται σε κορεσμένο υδρογονάνθρακα σημαίνει ότι η υδρογόνωση είναι πλήρης. Αφ' ετέρου είναι γνωστό ότι ένας αέριος υδρογονάνθρακας με ένα διπλό δεσμό ($C_v H_{2v}$) ορισμένου όγκου απαιτεί ίσο όγκο H_2 , μετρημένου στις ίδιες συνθήκες για την πλήρη υδρογόνωσή του:



Ένας αέριος υδρογονάνθρακας με ένα τριπλό δεσμό ή με δύο διπλούς δεσμούς ($C_v H_{2v-2}$) απαιτεί διπλάσιο όγκο H_2 για την πλήρη υδρογόνωσή του κ.ο.κ. Στην περίπτωση του ακόρεστου υδρογονάνθρακα «Β», σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως 10 cm^3 αυτού αντιδρούν με 20 cm^3 H_2 (διπλάσιο όγκο) και δίνουν 10 cm^3 (ίσο όγκο) του κορεσμένου υδρογονάνθρακα «Γ». Επομένως ο «Β» είναι ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας με ένα τριπλό δεσμό (αλκίνιο) ή με δύο διπλούς δεσμούς (αλκαδίενιο) του γενικού τύπου $C_v H_{2v-2}$ και η σχετική αντίδραση υδρογονώσεως θα είναι:

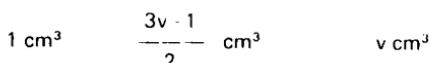
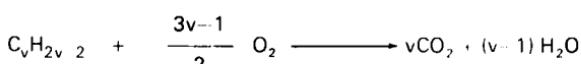
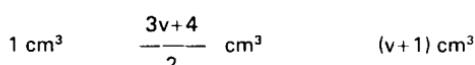
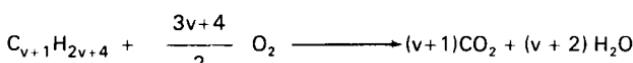


Ο «Γ» ($C_v H_{2v+2}$) σχηματίζει το μονοϊωδοπαράγωγο $C_v H_{2v+1}J$ που δίνει την αντίδραση Würtz με το CH_3J ως εξής:

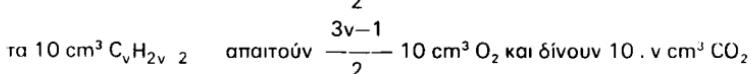
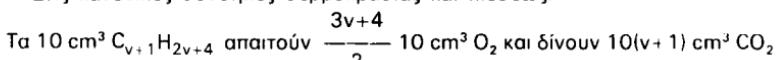


Επομένως ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας «Α» $C_\mu H_{2\mu+2}$ ή $C_v H_{2v+1}CH_3$ έχει ένα άτομο C περισσότερο από τον «Γ», δηλαδή $\mu = v + 1$: $C_{v+1}H_{2v+4}$.

Οι αντιδράσεις καύσεως του αρχικού μίγματος των «Α» και «Β» θα είναι:



Στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:



Τα αέρια της καύσεως όγκου 85 cm^3 αποτελούνται από $70 \text{ cm}^3 CO_2$, που απορροφώνται από το διάλυμα NaOH και από $15 \text{ cm}^3 O_2$, που απορροφώνται από το φωσφόρο. Δηλαδή κατά την καύση καταναλώθηκαν $120 - 15 = 105 \text{ cm}^3 O_2$. Έτσι ισχουν οι σχέσεις:

$$10(v+1) + 10 \cdot v = 70 \quad (1)$$

$$\text{και } 10\left(\frac{3v+4}{2}\right) + 10\left(\frac{3v-1}{2}\right) = 105 \quad (2)$$

Από τις δύο εξισώσεις προκύπτει ότι $v = 3$, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι τα ανεξαρτητά πειραματικά δεδομένα του προβλήματος είναι συμβιβαστά. Έτσι:

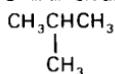
Ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας «Α» έχει μοριακό τύπο C_4H_{10}

Ο κορεσμένος υδρογονάνθρακας «Γ» έχει μοριακό τύπο C_3H_8

Ο ακόρεστος υδρογονάνθρακας «Β» έχει μοριακό τύπο C_3H_4

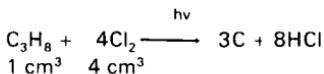
Ο «Γ» είναι το **προπάνιο** $CH_3CH_2CH_3$

Ο «Α» είναι είτε το **κανονικό βουτάνιο**: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ ή το **ισοβουτάνιο**



Ο «Β» είναι είτε το **προπίνιο**: $CH_3C \equiv CH$ ή το **προπαδιένιο**: $CH_2=C=CH_2$

β) Το προπάνιο, όπως όλοι οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες, απανθρακώνεται από Cl_2 , σε άπλετο ηλιακό φως σύμφωνα με την αντίδραση:



Στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

τα $50 \text{ cm}^3 C_3H_8$ απαιτούν $4 \cdot 50 = 200 \text{ cm}^3 Cl_2$.

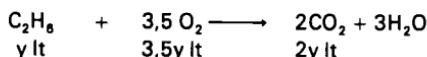
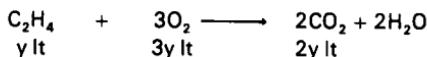
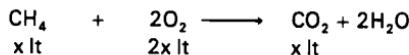
- 18. Αέριο μίγμα αποτελείται από μεθάνιο, αιθάνιο και αιθυλένιο. Ο όγκος του αιθανίου στο μίγμα είναι ίσος προς τον όγκο του αιθυλενίου. Το μίγμα αυτό καίγεται τελείως από την απαιτούμενη ποσότητα αέρα και δίνει προϊόντα καύσεως, στα οποία η γραμμομοριακή αναλογία αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα είναι $20 \text{ moles } N_2 : 3 \text{ moles } CO_2$. Η κατ' όγκον σύσταση του αέρα, που χρησιμοποιήθηκε για την καύση, είναι 80% N_2 και 20%**

O₂. Να βρεθεί η εκατοσταία κατ' όγκο σύσταση του μίγματος. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Λύση:

Εφ' όσον στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, ο όγκος του αιθανίου είναι ίσος με τον όγκο του αιθυλενίου, μπορούμε να υποθέσουμε ότι το μίγμα των υδρογονανθράκων αποτελείται από x lt CH₄, y lt C₂H₄ και y lt C₂H₆.

Οι αντιδράσεις καύσεως των συστατικών του μίγματος είναι οι ακόλουθες:



Έτσι, στις ίδιες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας:

τα x lt CH₄ απαιτούν 2 x lt O₂ και δίνουν x lt CO₂,
τα y lt C₂H₄ απαιτούν 3 y lt O₂ και δίνουν 2 y lt CO₂, και
τα y lt C₂H₆ απαιτούν 3,5 y lt O₂ και δίνουν 2 y lt CO₂.

Επομένως:

$$\begin{array}{ll} \text{απαιτούνται συνολικά} & 2x + 3y + 3,5y = (2x + 6,5y) \text{ lt O}_2, \\ \text{και παράγονται} & x + 2y + 2y = (x + 4y) \text{ lt CO}_2. \end{array}$$

Επειδή ο αέρας αποτελείται κατ' όγκο από 20% O₂ και 80% N₂, δηλαδή ο όγκος του N₂ είναι τετραπλάσιος του όγκου του O₂, η κατανάλωση των (2x + 6,5y) lt O₂ συνεπάγεται εισαγωγή στα αέρια καύσεως τετραπλάσιου όγκου N₂, δηλαδή 4(2x + 6,5y) lt N₂. Επειδή, όμως, στις ίδιες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας η αναλογία moles αερίων σωμάτων είναι και αναλογία όγκων, ισχύει η σχέση:

$$\begin{aligned} \frac{\text{moles N}_2}{\text{moles CO}_2} &= \frac{\text{lt N}_2}{\text{lt CO}_2} = \\ \frac{4(2x + 6,5y)}{x + 4y} &= \frac{20}{3} \quad \text{ή} \quad 3(2x + 6,5y) = 5(x + 4y) \quad \text{ή} \end{aligned}$$

$$6x + 19,5y = 5x + 20y \quad \text{ή} \quad x = y/2 \quad \text{ή} \quad y = 2x$$

Έτσι, αν το μίγμα περιέχει x lt CH₄, θα περιέχει ακόμη 2x lt C₂H₄ και 2x lt C₂H₆, δηλαδή θα έχει συνολικό όγκο ίσο προς x + 2x + 2x = 5x lt· επομένως:

$$\begin{array}{ll} \text{Στα } 5x \text{ lt μίγματος υπάρχουν } & \text{2x lt C}_2\text{H}_4 \text{ και C}_2\text{H}_6 \\ \text{στα } 100 \text{ lt μίγματος υπάρχουν } & \text{·z lt CH}_4 \text{ και από } \\ & \text{w lt C}_2\text{H}_4 \text{ και C}_2\text{H}_6 \end{array}$$

και

$$z = \frac{x \cdot 100}{5x} = 20\% \text{ } CH_4 \quad \text{και}$$

$$\omega = \frac{2x \cdot 100}{5x} = 40\% \text{ } C_2H_4 \quad \text{και} \quad 40\% \text{ } C_2H_6$$

19. Ένα μίγμα δύο αερίων υδρογονανθράκων, μιας παραφίνης και μιας ολεφίνης, ορισμένης συστάσεως, διαβιβάζεται άργα μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει 10 g βρωμίου, μέχρις ότου πραγματοποιήθει αποχρωματισμός του περιεχομένου του σωλήνα· τη χρονική αυτή στιγμή διαβιβάσθηκαν 3,65 lt αερίου μίγματος, ενώ το βάρος του σωλήνα, που περιείχε το Br₂, αυξήθηκε κατά 1,75 g. Από το άέριο, που δεν συγκρατήθηκε από τη μάζα του Br₂ (μέρος των 3,65 lt), ένα μέρος διοχετεύθηκε σε ένα μπαλόνι χωρητικότητας 1 lt, του οποίου αύξησε το βάρος κατά 1,34 g. Σε 0,187 g, εξ άλλου, από το υγρό περιεχόμενο του σωλήνα, που υπέστη τον αποχρωματισμό, πραγματοποιήθηκε ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του βρωμίου, κατά την οποία σχηματίσθηκαν 0,375 g ιζήματος AgBr. a) Να προσδιορισθούν οι μοριακοί τύποι των δύο υδρογονανθράκων και η κατ' όγκο σύσταση του αρχικού μίγματος αυτών και β) να εκτιμηθεί κατά πόσο το αποτέλεσμα της ποσοτικής αναλύσεως είναι αξιόποστο. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Υποτίθεται ότι στις συνθήκες του πειράματος οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες δεν αντιδρούν με το βρώμιο.

Λύση:

α) Σύμφωνα με τα δεδομένα της ασκήσεως, το συστατικό του μίγματος, που αντιδρά με το Br₂, είναι ένας ακόρεστος υδρογονάνθρακας με ένα διπλό δεσμό (ολεφίνη), που ακολουθεί το γενικό τύπο C_vH_{2v}, και το άλλο συστατικό, που δεν αντιδρά με το Br₂, είναι ένας κορεσμένος υδρογονάνθρακας (παραφίνη) που ακολουθεί το γενικό τύπο C_μH_{2μ+2} ($\mu \neq v$).

Το γεγονός ότι διαβιβάζεται τόσος όγκος αερίου μίγματος, όσος απαιτείται για τον αποχρωματισμό της μάζας του βρωμίου, σημαίνει ότι δεσμεύεται η ποσότητα της ολεφίνης, που αντιδρά ακριβώς με την ποσότητα των 10 g Br₂, ενώ το άέριο που συλλέχθηκε μετά την έξοδό του από το βρώμιο είναι καθαρή παραφίνη. Το υγρό, που υπέστη τον αποχρωματισμό, είναι καθαρό προϊόν προσθήκης Br₂ στην ολεφίνη, του γενικού τύπου C_vH_{2v} Br₂, αφού η αντίδραση, που πραγματοποιείται είναι:



και η μάζα του είναι ίση προς $10 + 1,75 = 11,75$ g C_vH_{2v} Br₂, ενώ η μάζα της ολεφίνης, που συγκρατήθηκε, είναι ίση προς 1,75 g.

Το ατομικό βάρος του Br είναι ίσο προς 79,9 και το μοριακό βάρος του Br₂ είναι ίσο προς $2 \cdot 79,9 = 159,8$. Ακόμη, το μοριακό βάρος της ολεφίνης, εκφρασμένο ως συνάρτηση του v, είναι ίσο προς $12v + 2v = 14v$. Έτσι:

το 1 mole ή τα $14v$ g C_vH_{2v} αντιδρούν με 1 mole ή $159,8$ g Br_2
 τα $1,75$ g C_vH_{2v} αντιδρούν με 10 g Br_2

Από την αναλογία:

$$\frac{14v}{1,75} = \frac{159,8}{10} \text{ προκύπτει η τιμή του } v: \quad v = \frac{159,8 \cdot 1,75}{10 \cdot 14} = 2$$

Δηλαδή $v = 2$ και η ολεφίνη, έχει μοριακό τύπο C_2H_4 : πρόκειται δηλαδή για το **αιθυ-λένιο**: $CH_2 = CH_2$.

Εξ άλλου, από το αέριο, που συλλέγεται μετά τη διέλευση των μίγματος μέσα από τη μάζα του, δηλαδή από τον κορεσμένο υδρογονάθρακα, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως 1 lt αυτού (δηλαδή ο όγκος, που στη θερμοκρασία των $0^\circ C$ και κάτω από πιέση ίση προς 760 mm Hg χωράει μέσα στο μπαλόνι του πειράματος), ζυγίζει $1,34$ g (αύξηση του βάρους του μπαλονιού). Το μοριακό βάρος του κορεσμένου υδρογονάθρακα, εκφρασμένο ως συνάρτηση του μ είναι: $12\mu + 2\mu + 2 = 14\mu + 2$. Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ mole } \text{ ή } & (14\mu + 2) \text{ g } & C_\mu H_{2\mu+2} \text{ καταλαμβάνει όγκο του προς } 22,4 \text{ lt} \\ \text{ta} & 1,34 \text{ g } & C_\mu H_{2\mu+2} \text{ καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς } 1 \text{ lt} \end{array}$$

Από την αναλογία:

$$\frac{14\mu + 2}{1,34} = \frac{22,4}{1} \text{ προκύπτει η τιμή του } \mu:$$

$$14\mu + 2 = 22,4 \cdot 1,34 \quad \text{ή} \quad 14\mu + 2 = 30 \quad \text{ή} \quad 14\mu = 28 \quad \text{ή} \quad \mu = 2$$

Δηλαδή, ο μοριακός τύπος του υδρογονάθρακα είναι C_2H_4 : πρόκειται, άρα, για το **αιθάνιο**: CH_3CH_3 .

Επομένως έχομε ένα μίγμα αιθανίου και αιθυλενίου, που καταλαμβάνει υπό κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, όγκο ίσο προς 3,65 lt. Η μάζα του αιθυλενίου είναι ίση προς $1,75$ g: επομένως μπορεί να προσδιορισθεί ο όγκος του: το μοριακό βάρος του C_2H_4 είναι ίσο προς 28 : άρα, στις κανονικές συνθήκες:

$$\begin{array}{llllll} 1 \text{ mole } \text{ ή } 28 \text{ g } & C_2H_4 \text{ καταλαμβάνουν } & \text{όγκο } & \text{ίσο } & \text{προς } & 22,4 \text{ lt} \\ \text{ta } 1,75 \text{ g } & » & » & » & » & x \text{ lt} \end{array}$$

και

$$x = \frac{22,4 \cdot 1,75}{28} = 1,4 \text{ lt } C_2H_4: \text{ επομένως ο όγκος του αιθανίου θα είναι:}$$

$$3,65 - 1,4 = 2,25 \text{ lt } C_2H_6$$

β) Το μοριακό βάρος του $AgBr$ είναι ίσο προς 187,8. Άρα:

Στα 187,8 g $AgBr$ περιέχονται 79,9 g βρωμίου
 στα 0,375 g $AgBr$ περιέχονται x g βρωμίου

και:

$$x = \frac{79,9 \cdot 0,375}{187,8} = 0,16 \text{ g βρωμίου, που περιέχονται σε } 0,187 \text{ g βρωμοπαράγωγου}$$

Κατά την αντίδραση βρωμιώσεως, όμως, σχηματίσθηκαν 11,75 g βρωμοπαράγωγου επομένως:

$$\begin{array}{lll} \text{Στα } 0,187 \text{ g βρωμοπαράγωγου περιέχονται} & 0,16 \text{ g Br}_2 \\ \text{στα } 11,75 \text{ g} & » & x \text{ g Br}_2 \end{array}$$

$$\text{kai } x = \frac{0,16 \cdot 11,75}{0,187} = 10,05 \approx 10 \text{ g βρωμίου}$$

όσο ακριβώς βρώμιο σύμφωνα με τα δεδομένα της ασκήσεως περιεχεται στα 11,75 g της ενώσεως. Επομένως, το αποτέλεσμα της ποσοτικής στοιχειακης αναλυσεως ειναι απόλυτα αξιόπιστο.

20. Ένας βαρομετρικός σωλήνας διατομής 1 cm^2 γεμάτος με υδράργυρο βρι σκεται ανεστραμμένος μέσα σε μία λεκάνη υδραργύρου. Το ύψος του σωλήνα πάνω από την ελεύθερη στάθμη της λεκάνης είναι ίσο προς 60 cm, ενώ η εξωτερική (ατμοσφαιρική) πίεση είναι ίση προς 74 cm Hg. Μέ σα στο σωλήνα εισάγονται 10 cm^3 αιθυλενίου, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. α) Να βρεθεί το ύψος του υδραρ γύρου μέσα στο σωλήνα, δεδομένου ότι η θερμοκρασία είναι ίση προς 20°C . β) Να προσδιορισθεί το βάρος του Cl_2 , που πρέπει να εισαχθεί μέ σα στο σωλήνα, ώστε πριν αντιδράσει αυτό με το αιθυλένιο, η στάθμη του Hg μέσα στο σωλήνα να εξισωθεί με τη στάθμη του Hg της λεκάνης και γι να προσδιορισθεί το ύψος της στάθμης του Hg μέσα στο σωλήνα μετά την πραγματοποίηση της χημικής αντιδράσεως ανάμεσα στο αιθυλέ νιο και το χλώριο. υποτίθεται ότι το υγρό προϊόν της αντιδράσεως χλω ρίου και αιθυλενίου καταλαμβάνει όγκο, που είναι αμελητέος σε σύγκριση με τις διαστάσεις του σωλήνα, ενώ η τάση ατμών του είναι επίσης αμελη τέα.

Λύση:

α) Το συνολικό μήκος του σωλήνα πάνω από την επιφάνεια του Hg της λεκανης ειναι ίσο προς 60 cm. Αν μετά την εισαγωγή του αιθυλενίου στο σωλήνα το υψος της στή λής του Hg σ' αυτόν είναι x cm, το μήκος του σωλήνα, που καταλαμβανεται απο το αι θυλένιο θα είναι ίσο προς $(60 - x)$ cm, ενώ ο όγκος, που θα καταλαμβανει στις συνθή κες θερμοκρασίας και πιέσεως, που επικρατούν μέσα στο σωλήνα, θα είναι V_1 $(60 - x) \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}^2 = (60 - x) \text{ cm}^3$. Έτσι, με εφαρμογή των νόμων των ιδανικων αε ρίων ανάμεσα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως και ω αυτες, που επικρατούν μέσα στο σωλήνα, έχομε:

$$\begin{array}{lll} \text{κανονικές συνθήκες: } & V_0 = 10 \text{ cm}^3, & T_0 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}, & P_0 = 76 \text{ cm Hg} \\ \text{συνθήκες σωλήνα: } & V_1 = (60 - x) \text{ cm}^3, & T_1 = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}, & P_1 = (74 - x) \text{ cm Hg} \end{array}$$

και

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \text{ή} \quad \frac{76 \cdot 10}{273} =$$

$$\frac{(74-x)(60-x)}{293} \quad \text{ή} \quad (74-x)(60-x) = \frac{76 \cdot 10 \cdot 293}{273} = 815,68$$

$$\text{ή} \quad 60 \cdot 74 - 60x - 74x + x^2 = 815,68 \quad \text{ή} \quad x^2 - 134x + 3624,32 = 0$$

οπότε: $x = 96,4$ και $x = 37,6$.

Από τις δύο παραπάνω λύσεις της δευτεροβάθμιας εξισώσεως αποδεκτή είναι μόνη η $x = 37,6$ cm, επειδή η άλλη, δηλαδή η $x = 96,4$ cm, αντιστοιχεί σε μήκος μεγαλύτερο από το ύψος του σωλήνα. Έτσι, μετά την εισαγωγή του αιθυλενίου στο σωλήνα, το ύψος της στάθμης του Hg σ' αυτόν γίνεται ίσο προς **37,6 cm**.

β) Αν μέσα στο σωλήνα εισαχθεί Cl_2 έτσι, ώστε πριν αυτό αντιδράσει με το αιθυλένιο, η στάθμη του Hg να κατεβεί στα 0 cm, δηλαδή να εξισωθεί με τη στάθμη του Hg στη λεκάνη, ο όγκος των αερίων μέσα στο σωλήνα θα είναι: $V'_1 = 60 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}^2 = 60 \text{ cm}^3$, ενώ η πίεσή του θα είναι ίση με την εξωτερική πίεση των 74 cm Hg. Έτσι έχομε:

κανονικές συνθήκες: V'_0 (προς υπολογισμό), $T_0 = 273^\circ\text{K}$, $P_0 = 76 \text{ cm Hg}$
συνθήκες σωλήνα: $V'_1 = 60 \text{ cm}^3$, $T_1 = 293^\circ\text{K}$, $P'_1 = 74 \text{ cm Hg}$

και

$$\frac{P_0 V'_0}{T_0} = \frac{P'_1 \cdot V'_1}{T_1} \quad \text{ή} \quad V'_0 = \frac{P'_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} V'_1 =$$

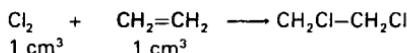
$$= \frac{74}{76} \cdot \frac{273}{293} \cdot 60 = 54,4 \text{ cm}^3$$

Από τα $54,4 \text{ cm}^3$ αερίου μίγματος τα 10 cm^3 είναι αιθυλένιο· επομένως τα $54,4 - 10 = 44,4 \text{ cm}^3$ είναι ο όγκος του Cl_2 στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως. Το μοριακό βάρος του Cl_2 είναι ίσο προς 71· έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως:

το 1 mole ή τα 71 g Cl_2 καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς 22400 cm^3
 τα $x \text{ g Cl}_2$ » » » » $44,4 \text{ cm}^3$

και $x = \frac{71 \cdot 44,4}{22400} = 0,141 \text{ g Cl}_2$

γ) Η αντίδραση ανάμεσα στο αιθυλένιο και το Cl_2 είναι η εξής:



Έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως τα $10 \text{ cm}^3 \text{CH}_2=\text{CH}_2$ αντιδρούν με $10 \text{ cm}^3 \text{Cl}_2$ για να δώσουν το υγρό προϊόν $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ αμελητέου όγκου και τάσεως ατμών επομένως πρακτικά το μόνο αέριο, που θα περιέχει ο σωλήνας θα είναι Cl_2 , που περίσσεψε από την αντίδραση, που στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας θα καταλαμβάνει όγκο ίσο προς $44,4 - 10 = 34,4 \text{ cm}^3$. Όμως, πραγματοποιείται μείωση του όγκου των αερίων μέσα στο σωλήνα, που θα έχει ως αποτέλεσμα την ανύψωση της στάθμης του Hg σ' αυτόν σ' ένα ύψος, έστω y , από την επιφάνεια του Hg της λεκάνης. Έτσι έχουμε:

$$\begin{array}{lll} \text{κανονικές συνθήκες: } V_0'' = 34,4 \text{ cm}^3 (\text{Cl}_2), & T_0 = 273^\circ\text{K}, & P_0 = 76 \text{ cm Hg} \\ \text{συνθήκες σωλήνα: } V_1'' = (60-y) \text{ cm}^3, & T_1 = 293^\circ\text{K}, & P_1'' = (74-y) \text{ cmHg} \end{array}$$

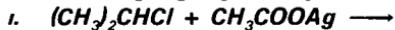
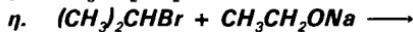
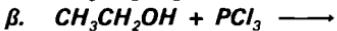
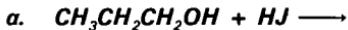
$$\text{και } \frac{P_0 V_0''}{T_0} = \frac{P_1'' V_1''}{T_1} \quad \text{ή} \quad \frac{76 \cdot 34,4}{273} = \frac{(74-y)(60-y)}{293}$$

$$\text{ή } (74-y)(60-y) = \frac{76 \cdot 34,4 \cdot 293}{273} = 2805,93$$

$$\text{ή } 74 \cdot 60 - 60y - 74y + y^2 = 2805,93 \text{ ή } y^2 - 134y + 1634,07 = 0 \text{ και } y = 120,4 \text{ και} \\ y = 13,6. \text{ Αποδεκτή λύση είναι } y = 13,6. \text{ Δηλαδή, μετά την αντίδραση το ύψος της στάθμης του } \text{Hg} \text{ στο σωλήνα γίνεται ίσο προς } \mathbf{13,6 \text{ cm}}.$$

**ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΕΚΤΟ, ΕΒΔΟΜΟ, ΟΓΔΟΟ, ΕΝΑΤΟ
ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ
ΚΟΡΕΣΜΕΝΕΣ ΜΟΝΟΣΘΕΝΕΙΣ ΑΛΚΟΟΛΕΣ
ΠΟΛΥΑΛΟΓΟΝΟΠΑΡΑΓΩΓΑ ΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ
ΑΙΘΕΡΕΣ**

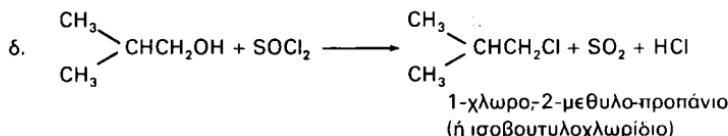
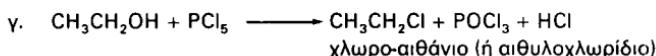
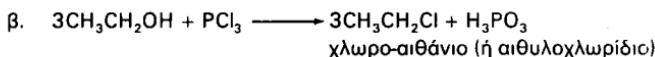
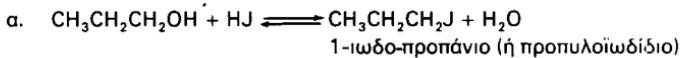
1. Να συμπληρωθούν οι αντιδράσεις:

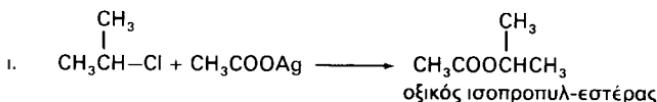
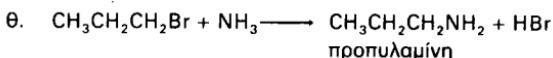
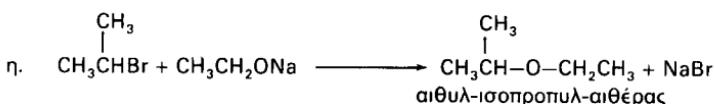
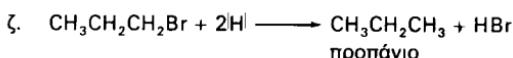
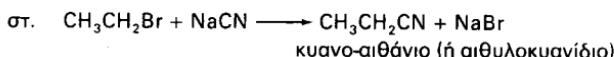
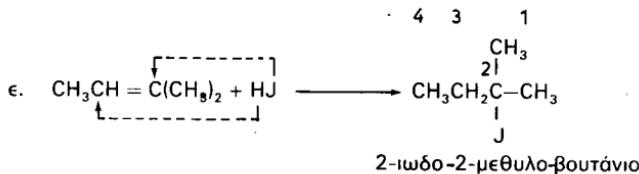


Πώς ονομάζονται τα προϊόντα που παράγονται;

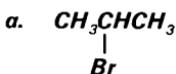
Λύση:

Οι πέντε πρώτες αντιδράσεις, αναφέρονται στις γενικές μεθόδους παρασκευής των αλκυλαλογονίδιων, ενώ οι υπόλοιπες στις χημικές τους ιδιότητες:

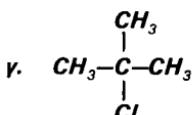




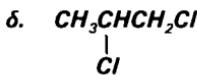
2. Να παρασκευασθούν τα αλκυλαλογονίδια:



(2-βρωμο-προπάνιο ή ισοπροπυλοβρωμίδιο)



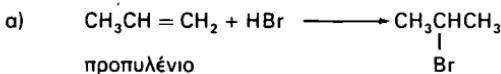
(2-χλωρο-2-μεθυλο-προπάνιο)



(1,2-διχλωρο-προπάνιο)

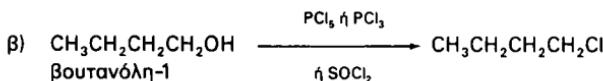
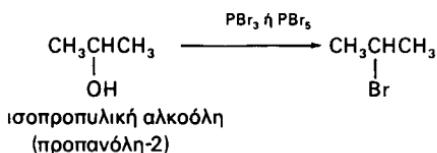
από πρώτη ύλη ένα υδρογονάνθρακα ή μία αλκοόλη.

Λύση:

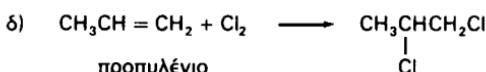
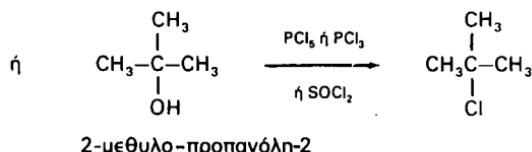
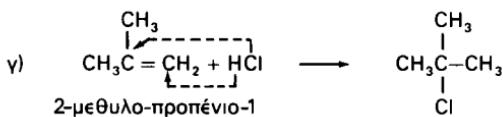


Η παραπάνω αντίδραση οδηγεί σχεδόν αποκλειστικά σε 2-βρωμο-προπάνιο, γιατί πραγματοποιείται σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow: αντίθετα η μέθοδος αυτή δεν είναι καταλληλή για την παρασκευή του 1-βρωμο-προπανίου: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$.

Ακόμη το 2-βρωμο-προπάνιο παρασκευάζεται σύμφωνα π.χ. με την αντίδραση:



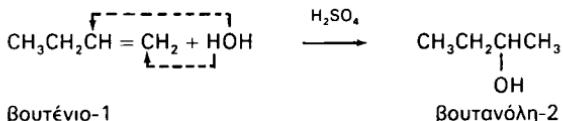
Η παρασκευή του 1-χλωρο-βουτανίου με προσθήκη HCl στο βουτένιο-1, δεν είναι καταλληλή, επειδή σύμφωνα με τον κανόνα του Markownikow, η προσθήκη αυτή οδηγεί κυρίως στο 2-χλωρο-βουτάνιο.



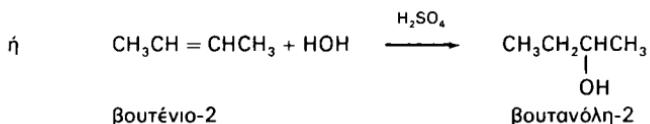
3. Πως μπορεί να παρασκευασθεί η βουτανόλη-2 από πρώτη ύλη: α) Ένα αλκένιο, β) 2-χλωρο-βουτάνιο και γ) χλωρο-αιθάνιο; Θα μπορούσε με ανάλογες μεθόδους να παρασκευασθεί η βουτανόλη-1;

Αύστη:

α) Κατάλληλο αλκένιο για τη σύνθεση της βουτανόλης-2 είναι το βουτένιο-1 ή το βουτένιο-2· αυτή πραγματοποιείται με προσθήκη H_2O παρουσία H_2SO_4 :

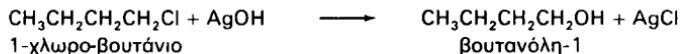


σχηματίζεται κυρίως η βουτανόλη-2, γιατί η σύνθεσή της είναι σύμφωνη με τον κανόνα του Markownikow.

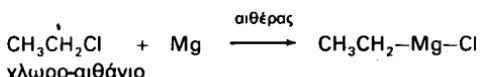


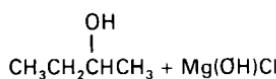
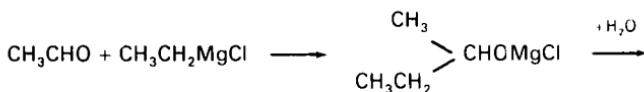
Επομένως η μέθοδος αυτή δεν είναι κατάλληλη για την παρασκευή της βουτανόλης 1.

β) Η βουτανόλη-2 μπορεί να παρασκευασθεί με επίδραση $AgOH$ στο 2-χλωρο-βουτάνιο· αντίστοιχα, η βουτανόλη-1, παρασκευάζεται με επίδραση $AgOH$ στο 1-χλωρο βουτάνιο:

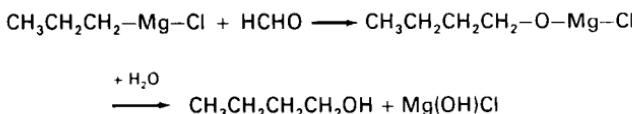
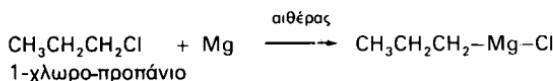


γ) Η βουτανόλη-2 έχει σε σχέση με το χλωρο-αιθάνιο 2 άτομα C περισσότερα· αφ' ετέρου είναι δευτεροταγής αλκοόλη· έτσι, είναι δυνατό να παρασκευασθεί με μετατροπή του χλωρο-αιθανίου σε αντιδραστήριο Grignard, με επίδραση Mg μέσα σε άνυδρο αιθέρα και επίδραση πάνω σ' αυτό μιάς κατάλληλης αλδεϋδής: αυτή είναι η ακεταλδεϋδη, που έχει 2 άτομα C στο μόριό της: (όπως είναι γνωστό, οι δευτεροταγείς αλκοόλες παρασκευάζονται με επίδραση αλδεϋδών, πλην της φορμαλδεϋδης: $HCHO$, σε αντιδραστήρια Grignard):





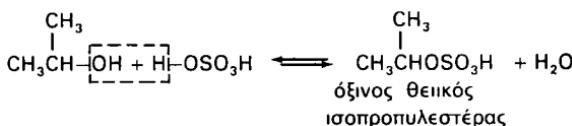
Αντίστοιχα η βουτανόλη-1 παρασκευάζεται από πρώτη ύλη το 1-χλωρο-προπάνιο, που, αφού μετατραπεί σε αντιδραστήριο Grignard, προστίθεται σε φορμαλδεΰδη: HCHO · (όπως, είναι γνωστό, οι πρωτοταγείς αλκοόλες, όπως είναι η βουτανόλη-1, μπορούν να παρασκευασθούν με επιδραση HCHO σε αντιδραστήρια Grignard):



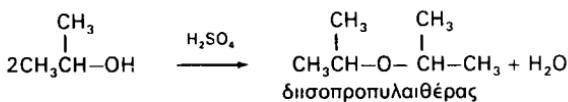
4. Ποια είναι τα προϊόντα της αντιδράσεως της προπανόλης-2 με πυκνό H_2SO_4 : α) Στη συνήθη θερμοκρασία, β) στους 130°C και γ) στους 180°C ;

Λύση:

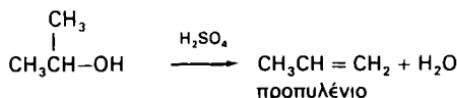
- α) Στη συνήθη θερμοκρασία η προπανόλη-2, όπως όλες οι αλκοόλες, σχηματίζει απλά εστέρα με το H_2SO_4 (αντίδραση εστεροποιήσεως).



- β) Στους 130°C το H_2SO_4 αφυδατώνει την αλκοόλη, σχηματίζοντας αιθέρα:



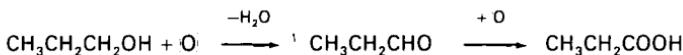
- γ) Στους 180°C , το H_2SO_4 αφυδατώνει την αλκοόλη σε αλκένιο:



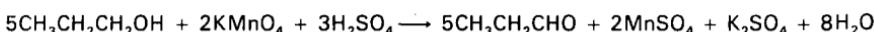
5. Ποια είναι τα προϊόντα της αντιδράσεως της προπανόλης-1: α) Με $KMnO_4$ παρουσία υδατικού διαλύματος H_2SO_4 και β) με CH_3COOH παρουσία H_2SO_4 .

Λύση:

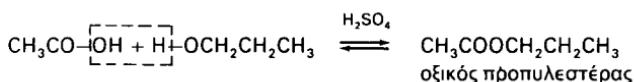
α) Η προπανόλη-1, σαν πρωτοαγής αλκοόλη, οξειδώνεται από το $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4 αρχικά προς αλδεύδη (προπανάλη) και στη συνέχεια προς προπανικό οξύ:



Π.χ.:



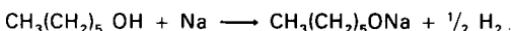
β) Η προπανόλη-1 εστεροποιείται από το CH_3COOH παρουσία του H_2SO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση εστεροποιήσεως:



6. Πώς θα μπορούσατε να διακρίνετε, αν μία οργανική ένωση είναι: α) Κανονικό εξανόλη-1, β) βουτανόλη-1 ή 2-μεθυλο-προπανόλη-2, γ) βουτανόλη-1 ή βουτεν-2-όλη-1 και δ) εξανόλη-1 ή 1-βραμο-εξάνιο;

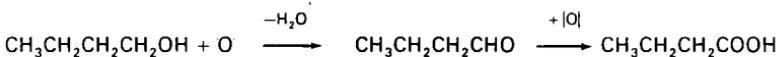
Λύση:

α) Η εξανόλη-1, όπως όλες οι αλκοόλες, αντιδρά με μεταλλικό Na με έκλυση H_2 :

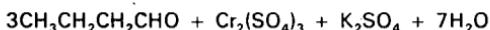
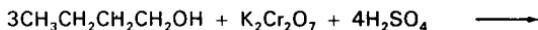


αντίθετα, στο κανονικό εξανόλιο, που είναι ένας υδρογονάνθρακας, δεν έχει καμία επίδραση το μεταλλικό νάτριο.

β) Η βουτανόλη-1: $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ είναι μία πρωτοαγής αλκοόλη έτσι, μπορεί να οξειδωθεί εύκολα προς βουτανάλη και στη συνέχεια προς βουτανικό οξύ:



αυτό είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί π.χ. με επίδραση οξινισμένου με H_2SO_4 διαλύματος $K_2Cr_2O_7$:



οπότε το πορτοκαλί χρώμα του διαλύματος, που οφείλεται στο $K_2Cr_2O_7$, μέτατρέπεται

σε πράσινο, που οφείλεται στο $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Η 2-μεθυλο-προπανόλη-2: $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

αντίθετα, που είναι μία τριτοταγής αλκοόλη, δεν οξειδώνεται, και επομένως δεν μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

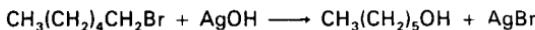
γ) Η βουτεν-2-όλη-1: $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}}=\overset{2}{\text{CH}}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{OH}$, επειδή περιέχει το διπλό δεσμό (είναι ακόρεστη ένωση), αντιδρά με το Br_2 και προκαλεί τον αποχρωματισμό του:



Η βουτανόλη-1, αντίθετα, που είναι κορεσμένη ένωση, δεν αντιδρά στις ίδιες συνθήκες με το Br_2 .

δ) Η εξανόλη-1: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$, επειδή είναι πρωτοταγής αλκοολη, οξειδώνεται προς εξανάλη και στη συνέχεια προς εξανικό οξύ, π.χ. από οξινισμένο με H_2SO_4 διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Το 1-βρωμο-εξάνιο, αντίθετα, δεν οξειδώνεται.

Αφ' ετέρου, το 1-βρωμο-εξάνιο αντιδρά με ένυδρο οξείδιο του αργύρου (AgOH) προς εξανόλη-1, δίνοντας χαρακτηριστικό κίτρινο ίζημα βρωμιούχου αργύρου:



αντίθετα η εξανόλη-1, δεν δίνει αυτή την αντίδραση.

7. Ποιες από τις ισομερείς βουτανόλες είναι δυνατό να δώσουν την αλοφορμική αντίδραση; Να γραφούν οι σχετικές αντίδρασεις.

Λύση:

Οι ισομερείς βουτανόλες προκύπτουν θεωρητικά από τα ισομερή βουτάνια με αντικατάσταση ενός από τα άτομα υδρογόνου αυτών από ένα υδροξύλιο. Έτσι:

α) Από το κανονικό βουτάνιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, που, όπως είναι φανερό, διαθέτει δύο είδη ατόμων υδρογόνου, προκύπτουν:

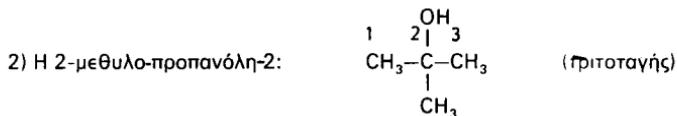
1) Η βουτανόλη-1: $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{OH}$ (πρωτοταγής) και

2) Η βουτανόλη-2: $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}}\overset{1}{\text{CH}_3}$ (δευτεροταγής)

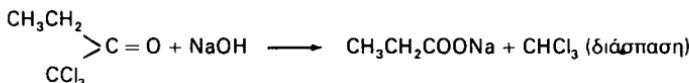
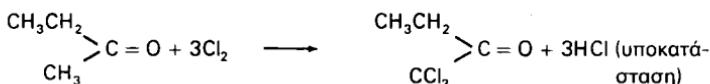
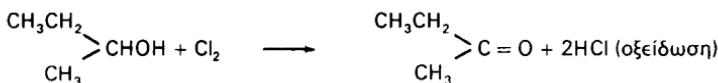
β) Από το ισοβουτάνιο: CH_3CHCH_3 , που, όπως είναι φανερό, διαθέτει επίσης δύο είδη ατόμων υδρογόνου, προκύπτουν:

1) Η 2-μεθυλο-προπανόλη-1: $\overset{3}{\text{CH}_3}\overset{2}{\text{CH}}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{OH}$ (πρωτοταγής) και

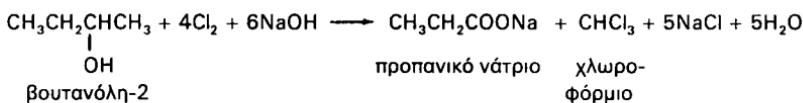
CH_3



Όπως όμως είναι γνωστό, απαραίτητη προϋπόθεση για να μπορεί να δώσει μία αλκοόλη την αλοφορμική αντίδραση είναι: 1) Να είναι δευτεροταγής (με εξαίρεση την αιθυλική αλκοόλη), και 2) το ένα αλκύλιο, που συνδέεται με το δευτεροταγές άτομο άνθρακα να είναι το μεθύλιο ($-\text{CH}_3$). Έτσι, από τις 4 ισομερείς βουτανόλες, την προϋπόθεση αυτή πληρεί μόνο η βουτανόλη-2:



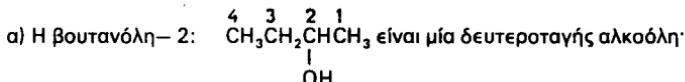
Προσθέτοντας κατά μέλη, παίρνομε τη συνολική αλοφορμική αντίδραση:



8. Με τη βοήθεια ποιων χημικών αντιδράσεων είναι δυνατό να παρασκευασθούν: α) Η βουτανόλη-2, β) η 2,4-διμεθυλο-πεντανόλη-3 και γ) η 2-μεθυλο-προπανόλη-2, από τις κατάλληλες καρβονυλικές ενώσεις και αντιδραστήρια Grignard;

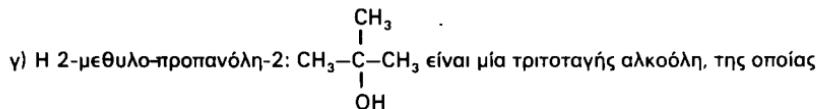
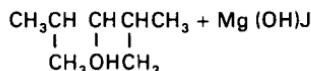
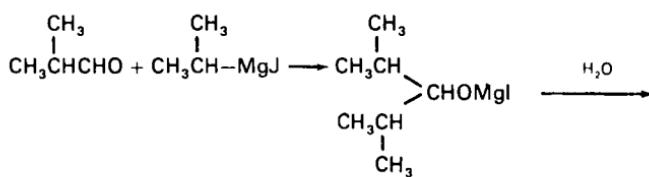
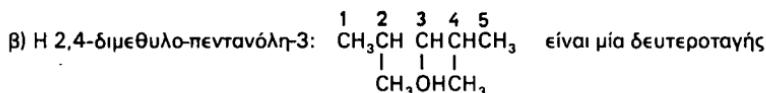
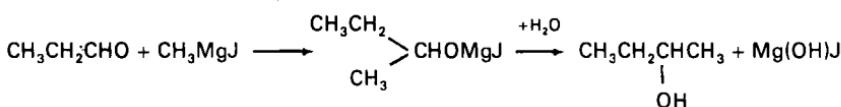
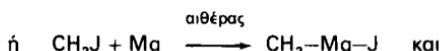
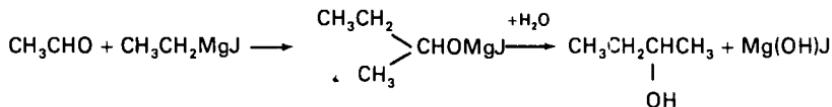
Λύση:

Όπως είναι γνωστό, από τα αγτιδραστήρια Grignard προκύπτουν οι πρωτοταγείς αλκοόλες με επίδραση φορμαλδεύδης, οι δευτεροταγείς με επίδραση άλλων πλην της HCHO αλδευδών και οι τριτοταγείς με επίδραση κετονών. Έτσι:

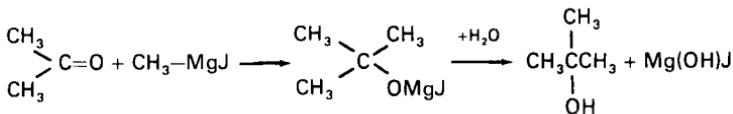
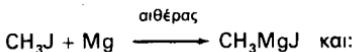


το δευτεροταγές άτομο C αυτής συνδέεται με ένα μεθύλιο και ένα αιθύλιο· άρα μπορεί

να επιλεγεί γιά τη σύνθεσή της είτε η ακεταλδεύδη και ένα αιθυλαλογονίδιο ή η προπανόλη και ένα μεθυλαλογονίδιο:

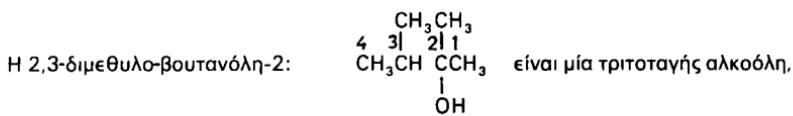


να χρησιμοποιηθεί η ακετόνη: $\text{CH}_3\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{CH}_3$ και ένα μεθυλαλογονίδιο:



9. Πώς είναι δυνατόν να παρασκευασθεί η 2,3-διμεθυλ-βουτανόλη-2, όταν η μοναδική οργανική ένωση, που είναι διαθέσιμη, είναι η ισοπροπυλική αλκοόλη;

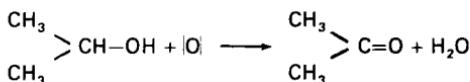
Λύση:



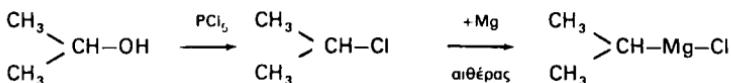
της οποίας το τριτοταγές άτομο άνθρακα συνδέεται με δύο μεθύλια και με ένα ισοπροπύλιο· επομένως θα μπορούσε να παρασκευασθεί με επίδραση μιας κατάλληλης κετόνης, που είναι η ακετόνη $\text{CH}_3\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{CH}_3$, που θα δώσει τα δύο μεθύλια, σε ένα αντιδραστή-

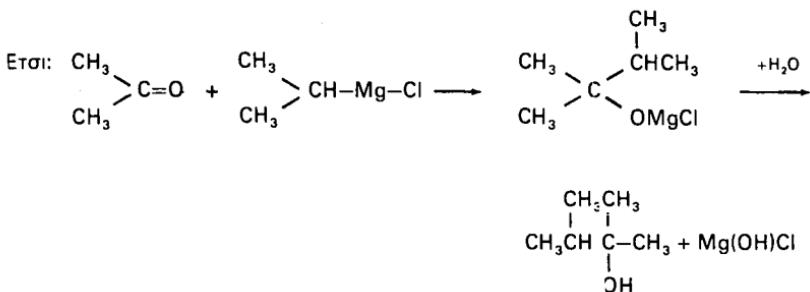
ριο Grignard, που θα προκύψει με επίδραση Mg σ' ένα ισοπροπυλαλογονίδιο παρουσία αιθέρα.

Η ακετόνη μπορεί εύκολα να προκύψει με οξείδωση της δευτεροταγούς ισοπροπυλικής αλκοόλης:



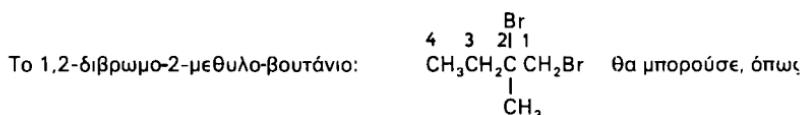
ενώ το ισοπροπυλαλογονίδιο π.χ. με επίδραση ενός μέσου χλωριώσεως (PCl_5 , PCl_3 ή SOCl_2) στην ισοπροπυλική αλκοόλη:



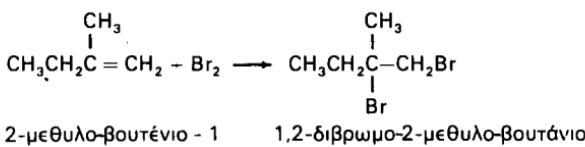
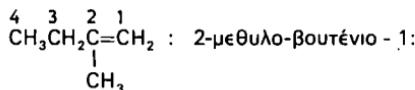


10. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθεί το 1,2-διβρωμο-2-μεθυλο-βουτάνιο, όταν οι μοναδικές πρώτες ύλες, που είναι διαθέσιμες, είναι η βουτανόλη - 2 και η φορμαλδεύδη.

Λύση:

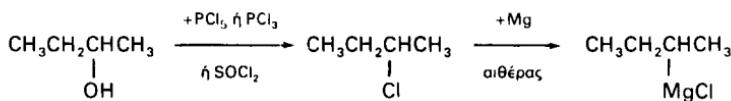


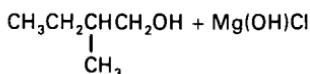
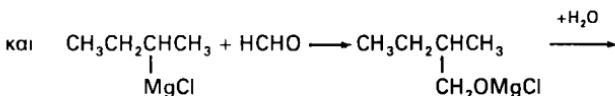
φαίνεται εύκολα, να παρασκευασθεί με προσθήκη Br_2 στο αλκένιο:



Το 2-μεθυλο-βουτένιο με τη σειρά του προκύπτει με αφιδάτωση της 2-μεθυλο-βουτανόλης 1: $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Αρκεί, λοιπόν, να παρασκευασθεί η αλκοόλη αυτή, γεγο-

νός που επιτυγχάνεται, εφ' όσον είναι πρωτοταγής αλκοόλη, με επίδραση φορμαλδεύδης σε κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard: αυτό προκύπτει εύκολα από τη βουτανόλη - 2 ως εξής:

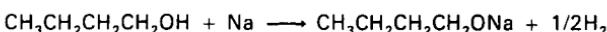




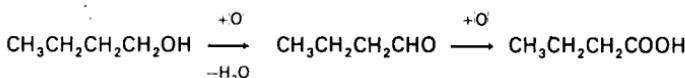
11. Πώς θα μπορούσατε να διακρίνετε αν μία οργανική ένωση είναι: α) ο διαιθυλαιθέρας ή η ισομερής του βουτανόλη - 1, β) ο διαιθυλαιθέρας ή το κανονικό πεντάνιο (ενώσεις, που έχουν παραπλήσια μοριακά βάρη).

Λύση:

α) Η διάκριση της βουτανόλης - 1 από το διαιθυλαιθέρα βασίζεται σε αντιδράσεις, που δίνουν μεν οι αλκοόλες αλλά όχι και οι περισσότερο αδρανείς απ' αυτές αιθέρες. Εποιητικό, η βουτανόλη - 1 αντιδρά με μεταλλικό Na με ταυτόχρονη έκλυση H_2 :

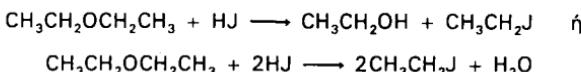


ή οξειδώνεται π.χ. από οξινισμένο με H_2SO_4 διάλυμα $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ προς βουτανόλη και στη συνέχεια προς βουτανικό οξύ:



Αντίθετα, ο διαιθυλαιθέρας δεν δίνει καμία από τις παραπάνω αντιδράσεις.

β) Ο διαιθυλαιθέρας διασπάται από τα υδραλογόνα και κυρίως από το HJ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

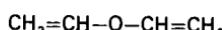
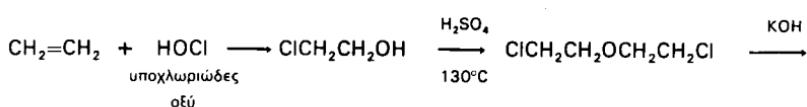


Αντίθετα, το π-εξάνιο δεν αντιδρά με το HJ.

12. Να συμπληρωθεί κατάλληλα η παρακάτω σειρά χημικών αντιδράσεων:



Λύση:



- 13. Κατά τη διαβίβαση 3 g μιας κορεσμένης οργανικής ενώσεως μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει διάπυρο CuO, σχηματίζονται 3,6 g H₂O και 6,6 g CO₂. Αφ' ετέρου, κατά τη διάλυση 2 g απ' αυτή την ουσία μέσα σε 100 g νερού, διαπιστώνεται ταπείνωση του σημείου πήξεως του νερού κατά 0,61°C. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως β) οι δυνατοί συντακτικοί τύποι, που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο, που υπολογίσθηκε και γ) ο συντακτικός τύπος της ενώσεως, αν διαπιστώθηκε ότι αυτή αντιδρά με μεταλλικό νάτριο, ενώ δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Δίνεται η κρυοσκοπική σταθερά του νερού: 1,85°C.**

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του CO₂ και του H₂O είναι 44 και 18 αντίστοιχα. Έτσι:

στα 44 g CO ₂ περιέχονται	12 g C (A.B. C: 12)
στα 6,6 g CO ₂ »	x g C και
στα 18 g H ₂ O »	2 g H (A.B. H: 2)
στα 3,6 g H ₂ O »	y g H και

$$x = \frac{12 \cdot 6,6}{44} = 1,8 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 3,6}{18} = 0,4 \text{ g H}$$

Έτσι, στα 3 g της ενώσεως περιέχονται 1,8 g C, 0,4 g H και άρα 3 - (1,8 + 0,4) = 0,8 g O (A.B. O: 16) ή:

$$\frac{1,8}{12} = 0,15 \text{ g.at. C}, \quad \frac{0,4}{1} = 0,4 \text{ g.at. H} \quad \text{και} \quad \frac{0,8}{16} = 0,05 \text{ g.at.O}$$

Επομένως η αναλογία g.at και άρα η αναλογία ατόμων στο μόριο της ενώσεως είναι:

$$\text{C:H:O} = \frac{0,15}{0,05} \div \frac{0,4}{0,05} \div \frac{0,05}{0,05} = 3:8:1$$

και ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι **(C₃H₈O)v**.

Από τα αποτελέσματα της κρυοσκοπίας προκύπτει το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως:

$$M = K_f \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_f} \quad \text{όπου } K_f = 1,85^\circ\text{C}, m = 2 \text{ g ενώσεως}, m' = 100 \text{ g H}_2\text{O} \text{ και } \Delta T_f = 0,61^\circ\text{C}.$$

$$\text{Έτσι, } M = \frac{1,85 \cdot 2 \cdot 1000}{100 \cdot 0,61} = 60,7$$

Εξ άλλου, το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο συναρτήσει του v είναι: (3 . 12 + 8 . 1 + 1 . 16)v = 60v και 60v = 60,7 ή v ≈ 1.

Άρα ο μοριακός της ενώσεως είναι **C₃H₈O**.

β) Η ένωση ανήκει στο γενικό τύπο C_vH_{2v}O. επομένως, πρόκειται είτε για μία

κορεσμένη μονοσθενή αλκοόλη: C_3H_7OH (προπανόλη) ή για ένα αιθέρα. Οπως είνα γνωστό οι ισομερείς προπανόλες είναι:

η προπανόλη - 1 (προπυλική αλκοόλη): $CH_3CH_2CH_2OH$, και

η προπανόλη - 2 (ισοπροπυλική αλκοόλη): $CH_3\underset{OH}{|}CHCH_3$

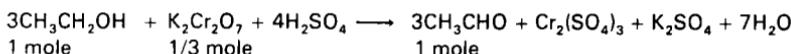
ενώ ο αιθέρας, που αντιστοιχεί στον παραπάνω μοριακό τύπο είναι ο μεθυλαιθυλαιθέρας: $CH_3CH_2OCH_3$. Εφ' όσον, όμως, η ένωση αντιδρά με μεταλλικό νάτριο, είναι αλκοόλη, δηλαδή κάποια από τις δύο ισομερείς προπανόλες.

γ) Από τις δύο ισομερείς προπανόλες την αλοφορμική αντίδραση δίνει μόνο η προπανόλη-2, επειδή είναι δευτερογής αλκοόλη, της οποίας το ένα αλκύλιο, που είναι συνδεμένο με το δευτεροταγές άτομο C, είναι μεθύλιο. Η προπανόλη - 1, αντίθετα, δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση· έτσι, η ζητούμενη οργανική ένωση είναι η προπανόλη-1 (προπυλική αλκοόλη): $CH_3CH_2CH_2OH$.

14. Ποιο είναι το βάρος του διχρωμικού καλίου, που απαιτείται για τη μετατροπή 100 g αιθυλικής αλκοόλης σε ακεταλδεύδη; Ποιο είναι το βάρος της ακεταλδεύδης, που σχηματίζεται;

Λύση:

Όπως είναι γνωστό, η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνεται από το οξινισμένο με H_2SO_4 διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, προς ακεταλδεύδη σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη της αιθυλικής αλκοόλης, της ακεταλδεύδης και του διχρωμικού καλίου είναι αντίστοιχα 46, 44 και 294,35· έτσι, έχομε:

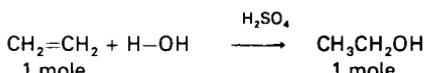
το 1 mole ή 46 g CH_3CH_2OH απαιτεί 1/3 mole ή (1/3) . 294,35 g $K_2Cr_2O_7$, και δίνει 1 mole ή 44 g CH_3CHO
 τα 100 g CH_3CH_2OH απαιτούν x g $K_2Cr_2O_7$, και δίνουν y g CH_3CHO

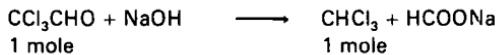
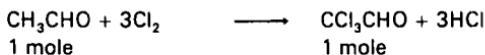
$$\text{και } x = \frac{(1/3).294,35.100}{46} = 213,3 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \text{ και } y = \frac{44 \cdot 100}{46} = 95,65 \text{ g } CH_3CHO$$

15. Ποσότητα αιθυλενίου ίση προς 56 g μετατρέπεται ποσοτικά προς αιθυλική αλκοόλη, που στη συνέχεια μετατρέπεται ποσοτικά σε ακεταλδεύδη, η οποία, τέλος, μετατρέπεται σε χλωροφόρμιο. Να γραφούν οι σχετικές αντιδράσεις και να προσδιορισθούν τα βάρη της αιθυλικής αλκοόλης, της ακεταλδεύδης και του χλωροφορμίου, που σχηματίζονται.

Λύση:

Οι παραπάνω μετατροπές περιγράφονται από τις χημικές αντιδράσεις:





Αρχικά πραγματοποιείται προσθήκη νερού στο αιθυλένιο, παρουσία καταλύτη SO_4^- η αλκοόλη, που παράγεται, οξειδώνεται σε ακεταλδεύδη, που υποβάλλεται στη υνέχεια σε αλοφορμική αντίδραση για να δώσει το χλωροφόριο: CHCl_3 . (Οι δύο τε-ευταίες αντιδράσεις είναι τα στάδια της αλοφορμικής αντίδρασεως, που ενδιαφέρουν για άσκηση).

Τα μοριακά βάρη του $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, της CH_3CHO και του CHCl_3 είναι ντίστοιχα: 28, 46, 44 και 119,5 έτσι:

mole ή 28 g $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ δίνει 1 mole ή 46 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 1 mole ή 44 g CH_3CHO και
1 mole ή 119,5 g CHCl_3
τα 56 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ δίνουν x g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ y g CH_3CHO και z g CHCl_3

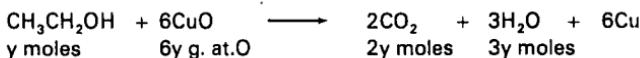
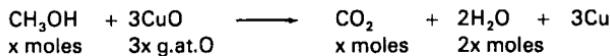
$$x = \frac{46 \cdot 56}{28} = 92 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \quad y = \frac{44 \cdot 56}{28} = 88 \text{ g } \text{CH}_3\text{CHO} \quad \text{και}$$

$$z = \frac{119,5 \cdot 56}{28} \quad 239 \text{ g } \text{CHCl}_3$$

16. Μέσα σ' ένα σωλήνα, που περιέχει CuO σε κατάσταση ερυθροπυρώσεως, διαβιβάζεται μίγμα ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης. Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως διαβιβάζονται αρχικά μέσα από ένα σωλήνα, που περιέχει πυκνό H_2SO_4 και στη συνέχεια μέσα από άλλο σωλήνα, που περιέχει διάλυμα NaOH . Τελικά διαποτώθηκε ότι το βάρος του σωλήνα, που περιείχε το CuO , ελαττώθηκε κατά 4 g, ενώ το βάρος του σωλήνα, που περιείχε το H_2SO_4 αυξήθηκε κατά 2,6 g. Να υπολογισθούν:
α) Τα βάρη των δύο συστατικών του μίγματος και β) η αύξηση βάρους, που υπέστη ο σωλήνας, που περιείχε το διάλυμα του NaOH .

Λύση:

- α) Οι δύο αλκοόλες: CH_3OH και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ καίγονται από το CuO σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Έστω ότι το μίγμα από x moles CH_3OH και y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. Από τις αντιδράσεις καύσεως αυτών προκύπτει ότι:

Από x moles CH_3OH παράγονται x moles CO_2 και $2x$ moles H_2O και από y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται $2y$ moles CO_2 και $3y$ moles H_2O

έτσι, παράγονται συνολικά: $(x + 2y)$ moles CO_2 και $(2x + 3y)$ moles H_2O

Εξ άλλου, από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι τα x moles CH_3OH απαιτούν για την καύση τους $3x$ g. at. O, ενώ τα y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απαιτούν $6y$ g. at. O. Έτσι, για την καύση του μίγματος των αλκοολών απαιτούνται συνολικά $(3x + 6y)$ g.at.O.

Η απώλεια βάρους του σωλήνα, που περιέχει το CuO (4g), οφείλεται στην απώλεια οξυγόνου, ενώ η αύξηση βάρους του σωλήνα, που περιέχει το H_2SO_4 (2,6 g), οφείλεται στο νερό, που σχηματίσθηκε. Τα μοριακά βάρη των CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και H_2O είναι αντίστοιχα: 32, 46 και 18, ενώ το ατομικό βάρος του οξυγόνου είναι ίσο προς 16. Έτσι, προκύπτει το σύστημα των εξισώσεων:

$$\left. \begin{array}{l} (2x + 3y) \cdot 18 = 2,6 \\ (3x + 6y) \cdot 16 = 4 \end{array} \right\} \text{από το οποίο προκύπτει:} \quad \begin{array}{l} x = 0,0389 \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} \text{ και} \\ y = 0,0222 \text{ moles } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

$$\text{ή } 0,0389 \cdot 32 = 1,244 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH} \text{ και } 0,0222 \cdot 46 = 1,022 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$

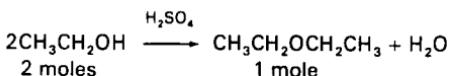
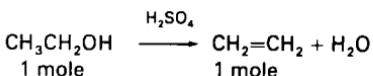
β) Η αύξηση του βάρους του σωλήνα, που περιέχει το διάλυμα του NaOH , οφείλεται στο CO_2 , που σχηματίζεται από την καύση του μίγματος των αλκοολών. Το μοριακό βάρος του CO_2 είναι ίσο προς 44: έτσι, η αύξηση βάρους του διαλύματος NaOH θα είναι ίση προς:

$$(x + 2y) \cdot 44 \text{ g ή } (0,0389 + 2 \cdot 0,0222) \cdot 44 = 3,665 \text{ g } \text{CO}_2$$

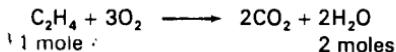
17. Θερμαίνεται ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης βάρους 50 g με την κατάλληλη ποσότητα H_2SO_4 . Η αλκοόλη μετατρέπεται πλήρως εν μέρει προς αιθυλένιο και η υπόλοιπη προς διαιθυλαιθέρα. Πραγματοποιείται καύση του παραγόμενου αιθυλενίου, από την οποία προκύπτουν 15 g H_2O . Να προσδιορισθούν: α) Ο όγκος του παραγόμενου αιθυλενίου, μετρημένος στους 20°C και σε πίεση 740 mmHg. β) Το βάρος της αλκοόλης που μετατράπηκε σε αιθυλένιο και γ) η μεταβολή σε $^\circ\text{C}$ του σημείου πήξεως του νερού, αν σε ποσότητα 1 lt αυτού θερμοκρασίας 4°C και πυκνότητας ίσης προς 1 g/lt, διαλυθεί όλη η ποσότητα του παραγόμενου αιθέρα. Η κρυστοποική σταθερά του νερού είναι ίση προς $1,85^\circ\text{C}$.

Λύση:

α) Η αιθυλική αλκοόλη υφίσταται αφυδάτωση παρουσία H_2SO_4 προς αιθυλένιο και αιθέρα σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αφ' ετέρου, το αιθυλένιο, που σχηματίζεται, καίγεται ως εξής:



Το μοριακό βάρος του H_2O είναι ίσο προς 18· έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

Από 1 mole ή 22,4 lt C_2H_4 παράγονται 2 moles H_2O ή 2 · 18 g H_2O
από x lt C_2H_4 παράγονται 15 g H_2O

και

$$x = \frac{22,4 \cdot 15}{2 \cdot 18} = 9,3333 \text{ lt } \text{C}_2\text{H}_4$$

Ο παραπάνω όγκος του C_2H_4 ανάγεται στις ζητούμενες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως με βάση τους νόμους των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \text{ή} \quad V_1 = \frac{P_0}{P_1} \cdot \frac{T_1}{T_0} \cdot V_0$$

όπου $P_1 = 740 \text{ mmHg}$, $P_0 = 760 \text{ mmHg}$, $T_1 = 20^\circ\text{C} = 293^\circ\text{K}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ και $V_0 = 9,3333 \text{ lt}$, οπότε:

$$V_1 = \frac{760}{740} \cdot \frac{293}{273} \cdot 9,3333 = 10,2878 \text{ lt αιθυλενίου}$$

β) Το μοριακό βάρος της αιθυλικής αλκοόλης είναι ίσο προς 46· έτσι από την πρώτη αντίδραση προκύπτει ότι στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας:

Από 1 mole ή 46 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγεται 1 mole ή 22,4 lt C_2H_4
από x g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται 9,3333 lt C_2H_4

και

$$x = \frac{46 \cdot 9,3333}{22,4} = 19,167 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ μετατρέπονται σε αιθυλένιο}$$

Επομένως $50 - 19,167 = 30,833 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \text{ μετατρέπονται σε διαιθυλαιθέρα.}$

'Έτσι, τα 50 g της αιθυλικής αλκοόλης μετατρέπονται κατά $\frac{19,167 \cdot 100}{5} = 38,3\%$

σε C_2H_4 και κατά 61,7% σε αιθέρα.

γ) Όπως είναι γνωστό, η ταπείνωση (ΔT_f) του σημείου πήξεως ενός υγρού μάζας m', λόγω της διαλύσεως σ' αυτό ουσίας μάζας m, δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta T_f = k_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot M}$$

όπου k_f η κρυοσκοπική σταθερά του νερού και M το μοριακό βάρος της ουσίας.

Το μοριακό βάρος του αιθέρα είναι ίσο προς 74· έτσι, έχομε με βάση τη δεύτερη αντίδραση:

Από 2 moles ή 2 . 46 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγεται 1 mole ή 74 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 από 30,833 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται m g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
 και

$$m = \frac{74 \cdot 30,833}{2 \cdot 46} = 24,8 \text{ g αιθέρα}$$

Έτσι, m = 24,8 g, m' = 1000 g (αφού 1 lt H_2O στους 4°C έχει πυκνότητα 1 g/lt και επομένως μάζα ίση προς 1000 g), M = 74 και $k_f = 1,85^\circ\text{C}$ · οπότε:

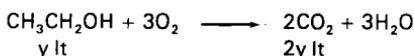
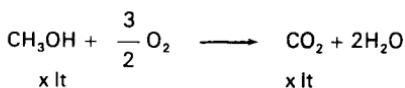
$$\Delta T_f = 1,85 \cdot \frac{24,8 \cdot 1000}{1000 \cdot 74} = 0,62^\circ\text{C}$$

Επομένως το σημείο πήξεως του νερού μειώνεται κατά 0,62°C, δηλαδή το διάλυμα πήζει στους $-0,62^\circ\text{C}$.

18. Κατά την καύση μίγματος ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης όγκου 1 lt παράγεται ο ίδιος όγκος CO_2 με εκείνο, που προέρχεται από την πλήρη καύση μίγματος όγκου 1 lt, που περιέχει τον ίδιο αριθμό moles CH_4 , C_2H_4 και C_2H_2 . Να προσδιορισθεί η αναλογία moles μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης στο μίγμα. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Λύση:

Οι δύο αλκοόλες του μίγματος καίγονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Αν υποτεθεί ότι στις συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, που μετρήθηκαν οι όγκοι, το μίγμα των ατμών των αλκοολών αποτελείτο από x lt CH_3OH και y lt $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, θα ισχύει η σχέση:

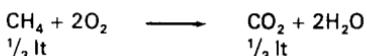
$$x + y = 1 \tag{1}$$

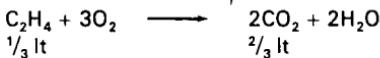
Αφ' ετέρου, στις ίδιες συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας:

Από x lt CH_3OH παράγονται x lt CO_2 και
 από y lt $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται 2y lt CO_2

Δηλαδή, παράγονται συνολικά $(x + 2y)$ lt CO_2 .

Στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως η αναλογία moles αερίων ενώσεων είναι και αναλογία όγκων· έτσι, το μίγμα CH_4 , C_2H_4 και C_2H_2 αποτελείται από ίσους όγκους CH_4 , C_2H_4 και C_2H_2 και, αφού καταλαμβάνει όγκο 1 lt, το κάθε ένα αέριο θα καταλαμβάνει όγκο ίσο προς $1/3$ lt. Οι αντιδράσεις καύσεως των συστατικών του μίγματος είναι:





Έτσι, από $\frac{1}{3}$ lt CH₄ παράγεται $\frac{1}{3}$ lt CO₂
 από $\frac{1}{3}$ lt C₂H₄ παράγονται $\frac{2}{3}$ lt CO₂
 από $\frac{1}{3}$ lt C₂H₂ παράγονται $\frac{2}{3}$ lt CO₂
 οπότε παράγονται συνολικά $\frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} = \frac{5}{3}$ lt CO₂

Επομένως αφού οι όγκοι των αερίων και των δύο πειραμάτων έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, ισχύει η σχέση:

$$x + 2y = \frac{5}{3} \quad (2)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2):

$$\left. \begin{array}{l} x + y = 1 \\ x + 2y = \frac{5}{3} \end{array} \right\} \begin{array}{l} x = \frac{1}{3} \text{ lt CH}_3\text{OH} \\ \text{προκύπτει ότι:} \\ y = \frac{2}{3} \text{ lt CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

και αφού στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως οι αναλογίες όγκων είναι και αναλογίες moles ισχύει:

$$\text{moles CH}_3\text{OH} : \text{moles CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \frac{1}{3} : \frac{2}{3} = 1 : 2$$

19. Από τη διαδικασία της ποιοτικής και ποσοτικής αναλύσεως ενός δείγματος πολυαλογονοπαραγώγου υδρογονάνθρακα βάρους 0,2081 g προέκυψαν 0,185 g CO₂, και 0,0756 g H₂O. Αφ' ετέρου, 0,1557 g αυτού με κατεργασία τους με AgNO₃ δίνουν 0,4455 g ιζήματος AgCl. Να προσδιορισθεί ο μοριακός του τύπος, αν είναι γνωστό ότι η σχετική πυκνότητα των ατμών του ως προς το υδρογόνο είναι ίση με 50.

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του νερού και του CO₂, είναι αντίστοιχα 18 και 44· έτσι:

στα 44 g CO₂, περιέχονται 12 g C

στα 0,185 g CO₂, περιέχονται x g C

στα 18 g H₂O περιέχονται 2 g H

στα 0,075 g H₂O περιέχονται y g H

και

$$x = \frac{12 \cdot 0,185}{44} = 0,0505 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,075}{18} = 0,0083 \text{ g H}$$

Εξ άλλου, το μοριακό βάρος του AgCl είναι ίσο προς 143,4· έτσι:

Στα 143,4 g AgCl περιέχονται 35,5 g Cl (A.B. Cl: 35,5)

στα 0,4455 g AgCl περιέχονται x g Cl

και

$$x = \frac{35,5 \cdot 0,4455}{143,4} = 0,1103 \text{ g Cl.}$$

Έτσι:

Στα 0,1557 g ενώσεως περιέχονται 0,1103 g Cl

στα 0,2081 g » » x g Cl

και

$$x = \frac{0,1103 \cdot 0,2081}{0,1537} = 0,1493 \text{ g Cl}$$

Επομένως, στα 0,2081 g ενώσεως περιέχονται 0,0505 g C, 0,0083 g H και 0,1493 g Cl

$$\frac{0,0505}{12} = 0,0042 \text{ g . at. C}, \quad \frac{0,0083}{1} = 0,0083 \text{ g . at. H} \quad \text{και}$$

$$\frac{0,1493}{35,5} = 0,0042 \text{ g . at. Cl}$$

Έτσι, η αναλογία g. at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C:H:Cl = \frac{0,0042}{0,0042} : \frac{0,0083}{0,0042} : \frac{0,0042}{0,0042} = 1:2:1$$

και ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι $(CH_2Cl)_n$.

Από τη σχετική πυκνότητα των ατμών της ενώσεως ως προς το H, προσδιορίζεται το μοριακό της βάρος (M) με βάση τη σχέση:

$$M = d_{\sigma_X} \cdot 2 = 50 \cdot 2 = 100$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο συναρτήσει του ν είναι:

$$(12 + 2 + 35,5)\nu = 49,5\nu \quad \text{Έτσι: } 49,5\nu = 100 \quad \text{και} \quad \nu = 2$$

Έτομένως ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι: $C_2H_4Cl_2$, δηλαδή είναι ένα διχλωροπαράγωγο του αιθανίου.

- 20. Κατά την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα βάρους 1 g ενός ιωδοπαράγωγου του μεθανίου, σχηματίσθηκαν μετά την επεξεργασία του με $AgNO_3$, 1,789 g ίζηματος AgJ . Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος του ιωδοπαράγωγου και β) η ποσότητα σε g του ανθρακασβεστίου, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή της παραπάνω ποσότητας του 1 g του ιωδοπαράγωγου του μεθανίου.**

Λύση:

Το ατομικό βάρος του Ag είναι ίσο προς 107,88 ενώ του J ίσο προς 126,92. Έτσι, το μοριακό βάρος του AgJ είναι ίσο προς 234,8. Επομένως:

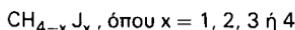
Στα 234,8 g AgJ περιέχονται 126,92 g ιωδίου
στα 1,789 g AgJ » x g ιωδίου

ΚΑΙ

$$x = \frac{1,789 \cdot 126,92}{234,8} = 0,967 \text{ g ιωδίου}$$

Δηλαδή σε 1 g ενώσεως περιέχονται 0,967 g ιωδίου, δηλαδή η περιεκτικότητά της σε ιώδιο είναι ίση προς 96,7%.

Το μεθάνιο, όπως είναι γνωστό, σχηματίζει τέσσερα ιωδοπαράγωγα, ανάλογα με το πόσα άτομα υδρογόνου αυτού έχουν αντικατασταθεί από άτομα ιωδίου, που περιγράφονται όλα από τον τύπο:



Το μοριακό βάρος, επομένως, της ενώσεως, εκφρασμένο συναρτήσει του x θα είναι:

$$1 \cdot 12 + (4 - x) \cdot 1 + x \cdot 126,92 = 12 + 4 - x + 126,92x = 16 + 125,92x$$

Έτσι:

Στα 16 + 125,92 x g ενώσεως περιέχονται 126,92 . x g ιωδίου
στο 1 g ενώσεως περιέχονται 0,967 g ιωδίου

Από την αναλογία:

$$\frac{16 + 125,92 \cdot x}{1} = \frac{126,92 \cdot x}{0,967}$$

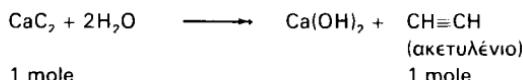
προσδιορίζεται η τιμή του x:

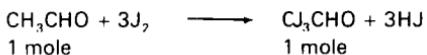
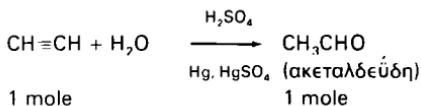
$$126,92x = 0,967(16 + 125,92x) \quad \text{ή} \quad 126,92x = 15,472 + 121,76x \quad \text{ή} \\ 5,16x = 15,472 \quad \text{ή}$$

$$x = \frac{15,472}{5,16} = 3,$$

Επομένως ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι **CH₃J₃**, πρόκειται δηλαδή για το **ιωδοφόρμιο**.

β) Το ιωδοφόρμιο δεν μπορεί να παρασκευασθεί με απ' ευθείας αντιδραση ιωδίου σε μεθάνιο. Έτσι, για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται συνήθως η αλοφορμική αντιδραση: επίδραση J₂, παρουσία NaOH σε αιθυλική αλκοόλη ή σε ακεταλδεύδη ή σε ακετόνη. Όταν, όμως, ως πρώτη ύλη είναι διαθέσιμο το CaC₂, ακολουθείται η εξής σειρά αντιδράσεων:





Από το ανθρακασβέστιο με κατέργασία με νερό παράγεται ακετυλένιο· απ' αυτό με επίδραση νερού παρουσία καταλυτών H_2SO_4 , Hg και HgSO_4 προκύπτει η ακεταλδεύδη, από την οποία με αλοφορμική αντίδραση παρασκευάζεται τελικά το ιωδοφάρμιο.

Τα μοριακά βάρη του CaC_2 , και του CHJ_3 είναι αντίστοιχα: 64,1 και 393,8. Από την παραπάνω σειρά αντιδράσεων προκύπτει ότι:

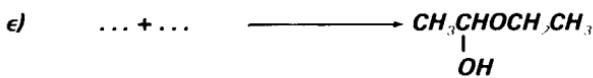
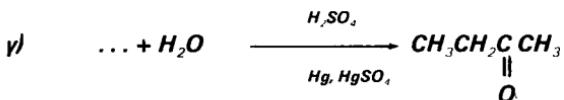
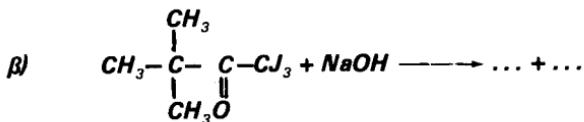
$$\begin{array}{l} \Sigma 1 \text{ mole} = 64,1 \text{ g } \text{CaC}_2, \text{ αντιστοιχεί } 1 \text{ mole} = 393,8 \text{ g } \text{CHJ}_3 \\ \text{σε} \qquad \qquad \qquad x \text{ g } \text{CaC}_2, \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad 1 \text{ g } \text{CHJ}_3 \end{array}$$

και

$$x = \frac{64,1 \cdot 1}{393,8} = 0,163 \text{ g } \text{CaC}_2,$$

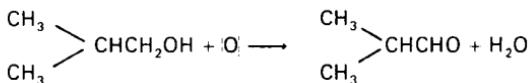
**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ
ΚΑΡΒΟΝΥΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ**

1. Να συμπληρωθούν κατάλληλα οι χημικές αντιδράσεις:

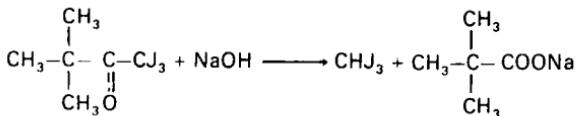


Λύση:

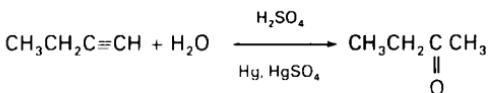
α) Πρόκειται για την οξείδωση πρωτοταγούς αλκοόλης προς αλδεΰδη:



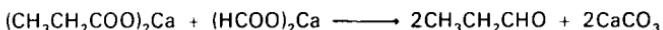
β) Πρόκειται για το στάδιο της διασπάσεως από το NaOH μιας αλοφορμικής αντιδράσεως:



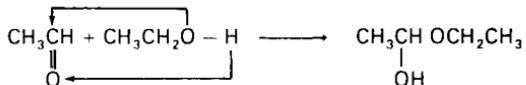
γ) Πρόκειται για αντίδραση προσθήκης νερού σε αλκίνιο:



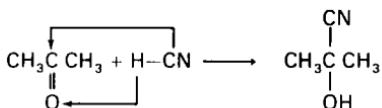
δ) Πρόκειται για θερμική διάσπαση μίγματος αλάτων ασβεστίου λιπαρών οξέων για την παραγωγή καρβονυλικών ενώσεων:



ε) Πρόκειται για αντίδραση προσθήκης της αιθυλικής αλκοόλης στο διπλό δεσμό άνθρακα - οξυγόνου της ακεταλδεύδης: σχηματίζεται μία ημιακετάλη:



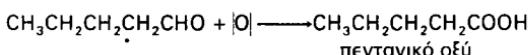
στ) Πρόκειται για αντίδραση προσθήκης HCN στην ακετόνη: σχηματίζεται μία κυανοδρίνη:



2. Με τη βοήθεια ποιων απλών αντιδράσεων μπορούμε να διακρίνομε: α) Την πεντανάλη από τη διαιθυλοκετόνη. β) Τη διαιθυλοκετόνη από τη μεθυλο-προπυλο-κετόνη και γ) την πεντανόλη-2 από την πεντανόνη-2;

Λύση:

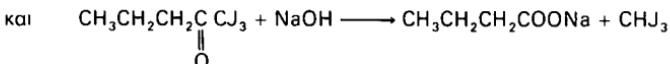
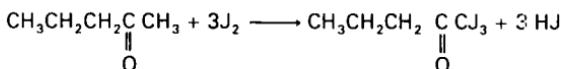
α) Η πεντανάλη: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, αφού είναι αλδεύδη, οξειδώνεται πολύ εύκολα και από ήπια οξειδωτικά μέσα, όπως είναι το φελίγγιο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 , προς το αντίστοιχο οξύ:



Αντίθετα η ισομερής της διαιθυλοκετόνη: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}} \text{CH}_2\text{CH}_3$ δεν οξειδώνεται από τα ήπια οξειδωτικά μέσα.

β) Η μεθυλο-προπυλο-κετόνη: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{CH}_3$ (πεντανόνη-2), επειδή είναι μία με-

θυλοκετόνη, δίνει την αλοφορμική αντίδραση:

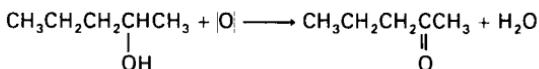


σχηματίζοντας χαρακτηριστικό κίτρινο ίζημα το ιωδοφόρμιο: CHJ_3 : αντίθετα, η ισομερής της διαιθυλοκετόνη: $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\underset{\text{O}}{\parallel}}{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ (πεντανόνη - 3) δεν δίνει την αλοφορμι-

κή αντίδραση.

γ) Η πεντανόλη - 2: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\underset{\text{OH}}{\mid}}{\text{C}}\text{CH}_3$ σαν δευτερογής αλκοόλη, που είναι, οξει-

δώνεται εύκολα, με τη βοήθεια π.χ. οξινισμένου με H_2SO_4 διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, προς την αντίστοιχη κετόνη, την πεντανόνη - 2:

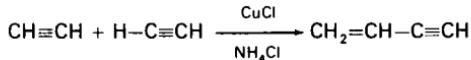
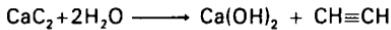


αλλάζοντας συγχρόνως το χρώμα του διαλύματος από πορτοκαλί σε ποάσινο, όπως είδαμε στην άσκηση 6 του προηγούμενου κεφαλαίου. Αντίθετα η πεντανόνη-2, όπως όλες οι κετόνες, δεν οξειδώνεται παρά μόνο κάτω από πολύ εντονότερες οξειδωτικές συνθήκες.

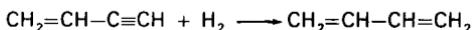
3. Με ποια σειρά αντιδράσεων είναι δυνατό να παρασκευασθούν η βουτανόλη-1 και η βουτανόλη-2 από το ανθρακασβέστιο και άλλες ανόργανες πρώτες ύλες;

Λύση:

Όπως είδαμε και στην άσκηση 7 του 5ου κεφαλαίου (Υδρογονάνθρακες), από το ανθρακασβέστιο, αρχικά, με κατεργασία με νερό προκύπτει το ακετυλένιο: $\text{CH}\equiv\text{CH}$: με αντίδραση προσθήκης ενός μορίου ακετυλενίου σε ένα άλλο, παρουσία καταλυτών CuCl και NH_4Cl παράγεται το βινυλακετυλένιο $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$:

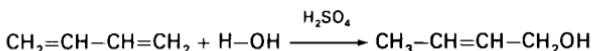


Με ελεγχόμενη υδρογόνωση του βινυλακετυλενίου προκύπτει το βουταδιένιο-1,3:

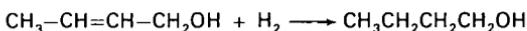


ακολούθως:

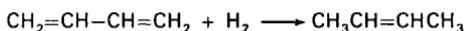
α) αν σ' αυτό γίνει προσθήκη νερού παρουσία H_2SO_4 , αυτή ακολουθεί μηχανισμό 1,4 και παράγεται βουτεν-2-όλη-1:



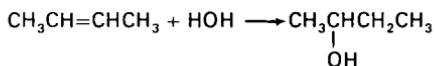
η οποία με προσθήκη H_2 δίνει βουτανόλη-1:



β) αν στο βουταδιένιο-1,3 γίνει πρώτα ελεγχόμενη προσθήκη H_2 (1,4), παράγεται βουτένιο-2:

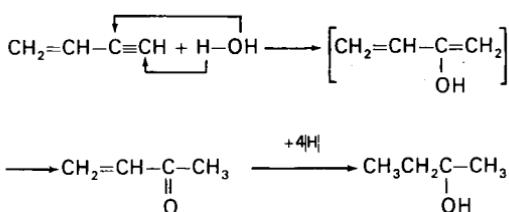


από το οποίο με προσθήκη νερού, παράγεται η βουτανόλη-2:



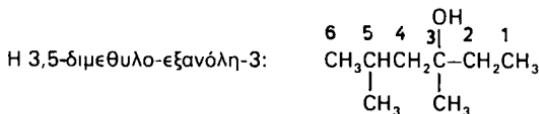
Η βουτανόλη-2, εξάλλου, μπορεί να παρασκευασθεί και ως εξής:

Από το βινυλακετυλένιο με προσθήκη H_2O παρουσία Hg , H_2SO_4 και HgSO_4 προκύπτει κετόνη με αναγωγή ή καταλυτική υδρογόνωση της οποίας προκύπτει η βουτανόλη-2:

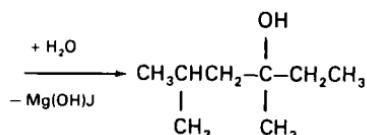
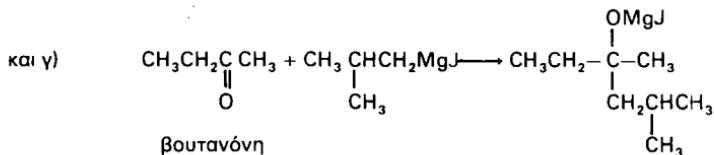
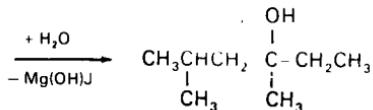
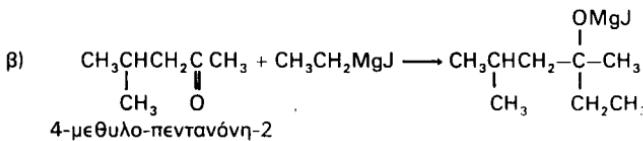
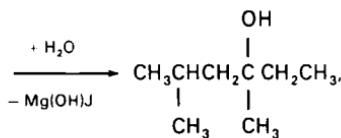
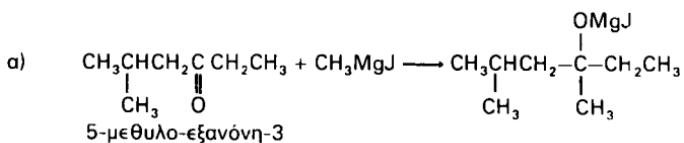


4. Γράψτε τις δυνατές αντιδράσεις σύμφωνα με τις οποίες είναι δυνατό να παρασκευασθεί η 3,5-διμεθυλο-εξανόλη-3 από μία κετόνη και ένα αντιδραστήριο Grignard.

Λύση:



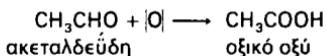
είναι μια τριτοταγής αλκοόλη, της οποίας το τριτοταγές άτομο άνθοακα είναι συνδεδεμένο με τρία διαφορετικά αλκύλια: $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ και $-\text{CH}_2\text{CHCH}_3$. Έτσι, είναι δυνατό να παρασκευασθεί από μία κετόνη, της οποίας το καρβονύλιο θα είναι συνδεδεμένο με τα δύο από τα τρία αυτά αλκύλια, κι ένα αντιδραστήριο Grignard, που θα έχει προκύψει από το τρίτο αλκύλιο, που δεν περιλαμβάνει η κετόνη:



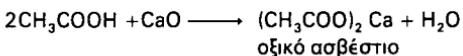
- 5. Με ποια σειρά χημικών αντιδράσεων θα μπορούσαμε από πρώτη ύλη ακεταλδεύδη να παρασκευάσουμε: α) Ακετόνη. β) Χλωροφόρμιο. γ) Χλωραιθάνιο. δ) Αιθυλένιο και ε) οξικό αιθυλεστέρα;**

Λύση:

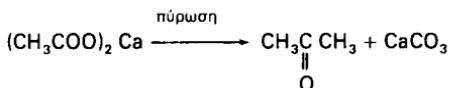
- α) Με οξείδωση της ακεταλδεύδης παράγεται οξικό οξύ:



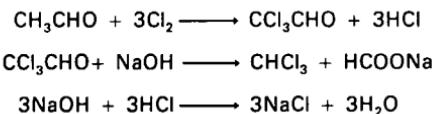
Το οξικό οξύ αντιδρά με κάποια ένωση του ασβέστιου, π.χ. CaO ή Ca(OH)₂ ή CaCO₃, και σχηματίζει το άλας του με ασβέστιο:



Το οξικό ασβέστιο, παραλαμβάνεται, ξηραίνεται και υποβάλλεται σε πύρωση, οπότε παράγεται η ακετόνη:



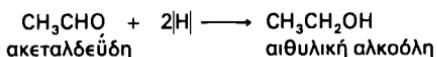
β) Η ακεταλδεύδη υποβάλλεται σε αλοφορμική αντίδραση, δηλαδή επιδρά Cl₂ παρουσία διαλύματος NaOH:



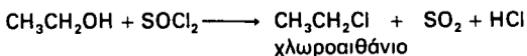
και προσθέτοντας κατά μέλη:



γ) Η ακεταλδεύδη υποβάλλεται σε αναγωγή ή καταλυτική υδρογόνωση, οπότε παράγεται αιθυλική αλκοόλη:

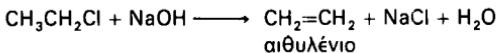


Η αιθυλική αλκοόλη στη συνέχεια υφίσταται κατεργασία με κατάλληλο μέσο χλωρίωσεως (PCl₅, PCl₃ ή SOCl₂) οπότε μετατρέπεται σε χλωραιθάνιο:

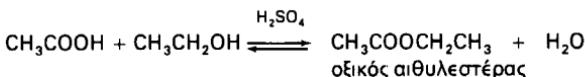


δ) Το χλωραιθάνιο, πού παρασκευάσθηκε στην προηγούμενη περίπτωση, υποβάλ-

λεται σε αφυδραλογόνωση, παρουσία NaOH, και μετατρέπεται σε αιθυλένιο:



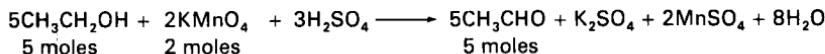
ε) Ένα μέρος της ακεταλδεύδης οξειδώνεται σε οξικό οξύ και ένα άλλο υφίσταται αναγωγή ή καταλυτική υδρογόνωση προς αιθυλική αλκοόλη, όπως είδαμε στις περιπτώσεις (α) και (γ) αντίστοιχα. Το οξικό οξύ και η αιθυλική αλκοόλη στη συνέχεια αντιδρούν μεταξύ τους παρουσία H_2SO_4 ως καταλύτη (εστεροποίηση) προς οξικό αιθυλεστέρα:



6. Ποιο είναι το βάρος του υπερμαγγανικού καλίου, που απαιτείται για την οξείδωση 100 g αιθυλικής αλκοόλης προς ακεταλδεύδη; Ποιο βάρος οξικού ασβεστίου πρέπει να υποστεί κατάλληλη επεξεργασία για να δώσει την ίδια ποσότητα ακεταλδεύδης;

Λύση:

α) Η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνεται από το $KMnO_4$ παρουσία διαλύματος H_2SO_4 , σύμφωνα με την αντίδραση:

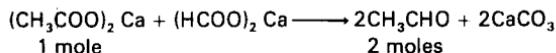


Τα μοριακά βάρη των $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3CHO και KMnO_4 είναι αντίστοιχα 46, 44 και 158· έτσι:

Για 5 moles ή $5 \cdot 46$ g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απαιτούνται 2 moles ή $2 \cdot 158$ g KMnO_4 και δίνουν
 5 moles ή $5 \cdot 44$ g CH_3CHO
 για 100 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απαιτούνται x g KMnO_4 και δίνουν
 y g CH_3CHO

$$x = \frac{2 \cdot 158 \cdot 100}{5.46} = 137,391 \text{ g } KMnO_4 \text{ KAI Y} = \frac{5.44 \cdot 100}{5.46} = 95,652 \text{ g CH}_3\text{CHO}$$

β) Η ακεταλδεύδη, όπως είναι γνωστό, παράγεται επίσης και με πύρωση ισομοριακού μίγματος $(CH_3COO)_2Ca$ και $(HCOO)_2Ca$:



Τα μοριακά βάρη του $(CH_3COO)_2Ca$ και της CH_3CHO είναι 158 και 44 αντίστοιχα.

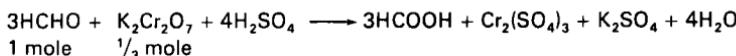
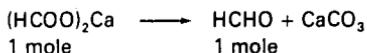
Από 1 mole ή 158 g $(CH_3COO)_2Ca$ παράγονται 2 moles ή 2 . 44 g CH_3CHO
 από x g $(CH_3COO)_2Ca$ » 95,652 g CH_3CHO

$$\text{και } x = \frac{158 \cdot 95,652}{2 \cdot 44} = 171,739 \text{ g } (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$$

7. Ορισμένο βάρος μυρμηκικού ασβεστίου υποβάλλεται σε κατεργασία πυρώσεως. Τα αέρια προϊόντα διοχετεύονται σε διάλυμα θεικού οξεούς, που περιέχει 5 g K₂Cr₂O₇. Διαπιστώνεται ότι μετά το τέλος της πυρώσεως και αφού διαβιβασθούν όλα τα αέρια προϊόντα αυτής μέσα από το διάλυμα, έμειναν χωρίς να αντιδράσουν 2 g K₂Cr₂O₇. Να υπολογισθεί η ποσότητα του μυρμηκικού ασβεστίου, που πυρώθηκε.

Λύση:

Κατά την πύρωση του μυρμηκικού ασβεστίου παράγεται φορμαλδεΰδη, η οποία οξειδώνεται στη συνέχεια προς μυρμηκικό οξύ από το διάλυμα του K₂Cr₂O₇, σε H₂SO₄ σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα μοριακά βάρη του (HCOO)₂Ca και του K₂Cr₂O₇, είναι αντίστοιχα 130,1 και 294,3· έτσι, με συνδυασμό των δύο παραπάνω αντιδράσεων και δεδομένου ότι καταναλώθηκαν 5–2 = 3 g K₂Cr₂O₇, προκύπτει ότι:

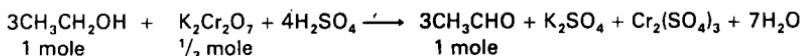
το 1 mole ή 130,1 g (HCOO)₂Ca αντιστοιχεί σε (1/3) mole ή (1/3) · 294,3 g K₂Cr₂O₇,
τα x g (HCOO)₂Ca αντιστοιχούν σε 3 g K₂Cr₂O₇,
και

$$x = \frac{130,1 \cdot 3}{(1/3) \cdot 294,3} = 3,979 \text{ g } (\text{HCOO})_2\text{Ca}$$

8. Ποιο είναι το βάρος του διχρωμικού καλίου, που απαιτείται για τη μετατροπή 40 ml «απόλυτης» αιθυλικής αλκοόλης, πυκνότητας 0,8 g/ml σε ακεταλδεΰδη; Πόσος όγκος φελίγγειου υγρού, που περιέχει 35 g ένυδρου θεικού χαλκού ανά λίτρο διαλύματος, μπορεί να αναχθεί από την αλδεΰδη, που σχηματίζεται; Ποιο είναι το βάρος του υπολείμματος, που δημιουργείται; Ποιο είναι το βάρος του ανθρακασβεστίου του εμπορίου περιεκτικότητας 80% σε CaC₂, που απαιτείται για την παρασκευή της ίδιας ποσότητας ακεταλδεΰδης;

Λύση:

α) Η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνεται προς ακεταλδεΰδη από το K₂Cr₂O₇, παρουσία H₂SO₄ σύμφωνα με την αντίδραση:



Από τη σχέση $\rho = m/V$ ή $m = \rho V$ προσδιορίζεται η μάζα, που αντιστοιχεί στα 40 ml της αιθυλικής αλκοόλης ($\rho = 0,8$ g/ml):

$$m = 40 \cdot 0,8 \text{ ml} \cdot \text{g/ml} = 32 \text{ g}$$

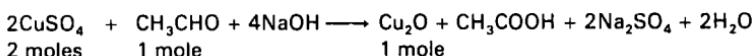
Τα μοριακά βάρη της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ της CH_3CHO και του $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}$, είναι αντίστοιχα 46, 44 και 294,3· έτσι:

Το 1 mole ή τα 46 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απαιτεί $(1/3)$ mole ή $(1/3)$ 294,3 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}$, και δίνει 1 mole ή 44 g CH_3CHO
τα 32 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ απαιτούν x g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}$, και δίνουν y g CH_3CHO
και

$$x = \frac{(1/3) \cdot 294,3 \cdot 32}{46} = 68,243 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}, \quad \text{και}$$

$$y = \frac{44 \cdot 32}{46} = 30,609 \text{ g } \text{CH}_3\text{CHO}$$

β) Η ακεταλδεύδη οξειδώνεται από το φελίγγειο υγρό προς οξικό οξύ, ενώ ταυτόχρονα καταβυθίζεται το «κεραμέρυθρο» ίζημα Cu_2O :



Τα μοριακά βάρη της CH_3CHO , του CuSO_4 και του Cu_2O είναι αντίστοιχα: 44, 159,7 και 143,3· έτσι:

Από 2 moles ή $2 \cdot 159,7$ g CuSO_4 και 1 mole ή 44 g CH_3CHO παράγεται 1 mole ή 143,3 g Cu_2C
από x g CuSO_4 και $30,609$ g CH_3CHO παράγονται y g Cu_2O
και

$$x = \frac{2 \cdot 159,7 \cdot 30,609}{44} = 222,194 \text{ g } \text{CuSO}_4 \quad \text{και}$$

$$y = \frac{143,3 \cdot 30,609}{44} = 99,688 \text{ g } \text{Cu}_2\text{O}$$

Ο ένυδρος θειικός χαλκός: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ έχει μοριακό βάρος 249,7 (M.B. $\text{H}_2\text{O}=18$)· έτσι:

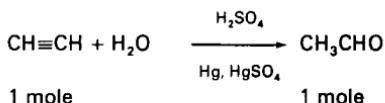
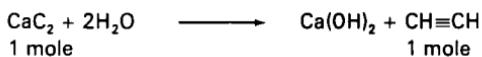
Στα 249,7 g ένυδρου θειικού χαλκού περιέχονται 159,7 g CuSO_4
σε x g » » » » $222,194$ g CuSO_4
και

$$x = \frac{249,7 \cdot 222,194}{159,7} = 347,413 \text{ g } \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

οπότε: στο 1 lt διαλύματος περιέχονται 35 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
σε x lt » » $347,413$ g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
και

$$x = \frac{1 \cdot 347,413}{35} = 9,926 \text{ lt διαλύματος}$$

γ) Η ακεταλδεύδη παράγεται από πρώτη ύλη το ανθρακασβέστιο σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Τα μοριακά βάρη του CaC_2 και της CH_3CHO είναι αντίστοιχα 64,1 και 44· έτσι:

Σε 1 mole ή 64,1 g CaC_2 αντιστοιχεί 1 mole ή 44 g CH_3CHO
σε x g CaC_2 αντιστοιχούν σε 30,609 g CH_3CHO

και

$$x = \frac{64,1 \cdot 30,609}{44} = 44,592 \text{ g CaC}_2$$

Έτσι:

Σε 100 g ανθρακασβέστιο του εμπορίου περιέχονται 80 g CaC_2
σε x g » » » 44,492 g CaC_2

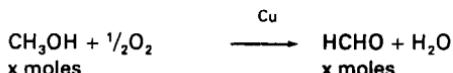
και

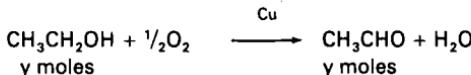
$$x = \frac{100 \cdot 44,592}{80} = 55,74 \text{ g ανθρακασβέστιο του εμπορίου}$$

9. Μέσα σ' ένα σωλήνα, που περιέχει διάπυρο χαλκό, διοχετεύεται αργά, έτσι ώστε οι αντιδράσεις, που πραγματοποιούνται, να είναι ποσοτικές, ένα μήμα ατμών μεθυλικής και αιθυλικής αλκοόλης βάρους 3,55 g. Τα προϊόντα της αντιδράσεως μετά τη συμπύκνωσή τους αντιδρούν θετικά με φελίγγειο υγρό, δίνοντας ίζημα βάρους 14,33 g. Να προσδιορισθεί η σύσταση του μίγματος των αλκοολών.

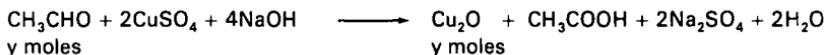
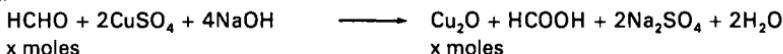
Λύση:

Η μεθυλική και η αιθυλική αλκοόλη οξειδώνονται από το οξυγόνο του αέρα, παρουσία του Cu, που δρα καταλυτικά, προς τις αντίστοιχες αλδεύδες, οι οποίες στη συνέχεια ανάγουν το φελίγγειο υγρό. Οι σχετικές αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:





και



Τα μοριακά βάρη της CH_3OH και της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ είναι 32 και 46 αντίστοιχα. Αν υποθεθεί ότι το μίγμα των ατμών των δύο αλκοολών αποτελείται από x moles CH_3OH και y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, αφού το βάρος του είναι ίσο προς 3,55 g, ισχύει η σχέση:

$$x \cdot 32 + y \cdot 46 = 3,55 \quad (1)$$

Εξ άλλου από x moles CH_3OH παράγονται τελικά, όπως προκύπτει με συνδυασμό των παραπάνω αντιδράσεων, x moles ιζήματος Cu_2O και από y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ παράγονται τελικά y moles Cu_2O . δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του Cu_2O είναι ίσο προς 143,3, ισχύει η σχέση:

$$(x + y) \cdot 143,3 = 14,33 \quad \text{ή} \quad (x + y) = \frac{14,33}{143,3} = 0,1 \quad (2)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2):

$$\begin{aligned} 32 \cdot x + 46 \cdot y &= 3,55 \\ x + y &= 0,1 \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{προκύπτει ότι} \\ \text{και} \end{array} \right. \begin{aligned} x &= 0,075 \text{ moles } \text{CH}_3\text{OH} \\ y &= 0,025 \text{ moles } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{aligned}$$

Επομένως το μίγμα των αλκοολών αποτελείται από:

$$\begin{aligned} 0,075 \cdot 32 &= 2,4 \text{ g } \text{CH}_3\text{OH} \text{ και} \\ 0,025 \cdot 46 &= 1,15 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}. \end{aligned}$$

10. Μίγμα ατμών ακεταλδεύδης (CH_3CHO), προπανάλης ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$) και ακετόνης (CH_3COCH_3) βάρους 5,1 g καίγεται με περίσσεια οξυγόνου. Τα αέρια της καύσεως διαβιβάζονται μέσα από περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου, απότε λαταβιθίζεται λευκό ίζημα, το βάρος του οποίου μετά την ξήρανσή του είναι ίσο προς 25 g. Αφ' ετέρου, ίδια ποσότητα από το παραπάνω μίγμα των καρβονυλικών ενώσεων υφίσταται κατεργασία με ιώδιο παρουσία διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου, απότε λαταβιθίζεται κίτρινο ίζημα βάρους 27,58 g. Να προσδιορισθεί η κατά βάρος σύσταση του μίγματος.

Λύση:

Οι αντιδράσεις καύσεως των τριών καρβονυλικών ενώσεων είναι οι ακόλουθες:

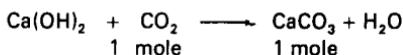




Αν υποτεθεί ότι το μήγαμ των ατμών τους, βάρους 5,1 g, αποτελείται από x moles CH_3CHO , y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ και z moles CH_3COCH_3 , δοθέντος ότι τα μοριακά τους βάρη είναι αντίστοιχα 44, 58 και 58 (η ακετόνη είναι ισομερής με την προπανάλη), ισχύει η σχέση:

$$x \cdot 44 + y \cdot 58 + z \cdot 58 = 5,1 \quad (1)$$

Εξ άλλου, από τα x moles CH_3CHO παράγονται $2x$ moles CO_2 , από τα y moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ παράγονται $3y$ moles CO_2 και από τα z moles CH_3COCH_3 παράγονται $3z$ moles CO_2 . Έτσι, παράγονται συνολικά: $(2x + 3y + 3z)$ moles CO_2 . Από τα αέρια της καύσεως το CO_2 αντιδρά με το Ca(OH)_2 ως εξής:



από την αντίδραση αυτή παράγεται λευκό ίζημα από CaCO_3 (M.B.: 100) που ζυγίζει 25 g. Έτσι αφού:

Από 1 mole CO_2 παράγεται 1 mole CaCO_3
από τα $(2x + 3y + 3z)$ moles CO_2 παράγονται $(2x + 3y + 3z)$ moles CaCO_3 : Όρα ισχύει η σχέση:

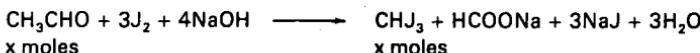
$$(2x + 3y + 3z) \cdot 100 = 25 \quad \text{ή} \quad 2x + 3y + 3z = 0,25 \quad (2)$$

Από τις τρεις παραπάνω καρβονυλικές ενώσεις με J_2 παρουσία NaOH (αλοφορμική αντίδραση) αντιδρούν μόνο η ακεταλδεύδη και η ακετόνη επειδή είναι του τύπου R

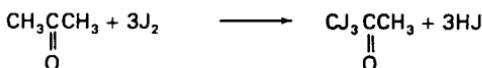
$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C=O} \end{array}$ (όπου R αλκύλιο ή υδρογόνο), σχηματίζοντας το ιωδοφόρμιο CHJ_3 , που είναι κίτρινο ίζημα· αντίθετα, η προπανάλη δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση:

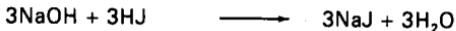


και συνολικά:

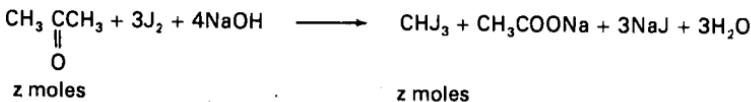


και





και συνολικά:



Το ιωδόφόρμιο έχει μοριακό βάρος ίσο προς 394. Έτσι:

Από τα x moles CH_3CHO παράγονται x moles CHJ_3 και από τα z moles CH_3CCH_3 παράγονται z moles CHJ_3

Επομένως παράγονται συνολικά $(x + z)$ moles CHJ_3 και ισχύει η σχέση:

$$(x + z) \cdot 394 = 27,58 \quad \text{ή} \quad x + z = \frac{27,58}{394} = 0,07 \quad (3)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων (1), (2) και (3):

$$\left. \begin{array}{l} 44x + 58y + 58z = 5,1 \\ 2x + 3y + 3z = 0,25 \\ x + z = 0,07 \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} \text{προκύπτει ότι} \\ x = 0,05 \text{ moles } \text{CH}_3\text{CHO} \\ y = 0,03 \text{ moles } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \\ z = 0,02 \text{ moles } \text{CH}_3\text{COCH}_3 \end{array}$$

Δηλαδή το μίγμα αποτελείται από:

$$\begin{aligned} 44 \cdot 0,05 &= 2,2 \text{ g ακεταλδεΰδης } (\text{CH}_3\text{CHO}), \\ 58 \cdot 0,03 &= 1,74 \text{ g προπανάλης } (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}) \text{ και} \\ 58 \cdot 0,02 &= 1,16 \text{ g ακετόνης } (\text{CH}_3\text{COCH}_3). \end{aligned}$$

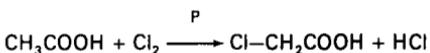
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΝΔΕΚΑΤΟ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

1. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί το μηλονικό οξύ από πρώτη ύλη το οξικό οξύ; Γράψτε τις αντίστοιχες χημικές αντιδράσεις.

Λύση:

Το μηλονικό οξύ (προπανοδιικό οξύ): HOOC—CH₂—COOH είναι ένα δικαρβονικό οξύ, που θεωρητικά θα μπορούσε να προκύψει από το οξικό οξύ: CH₃COOH με αντικατάσταση ενός ατόμου υδρογόνου του μεθυλίου του από καρβοξύλιο. Έτσι, θα μπορούσε να παρασκευασθεί μέσω του αλογονοξέος του οξικού οξέος, του χλωροξικού οξέος Cl—CH₂COOH, ως εξής:

α) Το οξικό οξύ μετατρέπεται με επίδραση Cl₂, παρουσία P ως καταλύτη σε χλωροξικό οξύ:



β) Στο χλωροξικό οξύ, όπως και στα αλκυλαλογονίδια (αφού το άτομο χλωρίου σ' αυτό είναι απ' ευθείας ενωμένο με άτομο άνθρακα), μπορεί το άτομο Cl₂ να αντικατασταθεί από μία ρίζα —CN με επίδραση ενός κυανιούχου άλατος, π.χ. NaCN. Επειδή, όμως, το ClCH₂COOH, είναι ένα οξύ ισχυρότερο οπωσδήποτε από το πολύ ασθενές HCN, για να μη διασπάσει το NaCN σε επικίνδυνο, δηλητηριώδες, πτητικό HCN, είναι καλύτερα να έχει πρώτα εξουδετερωθεί και να έχει αποκτήσει τη μορφή άλατος:



και:



γ) Με υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον του νιτριλίου, που σχηματίζεται, παράγεται το μηλονικό οξύ, π.χ.:

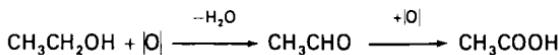


2. Αν η αιθυλική αλκοόλη είναι η μόνη οργανική πρώτη ύλη, που είναι διαθέσιμη, να παρασκευασθούν: α) Το 2-αμινο-οξικό οξύ (γλυκίνη). β) Το 2-υδροξυ-οξικό οξύ. γ) Το 2-υδροξυ-προπανικό οξύ (γαλακτικό οξύ) και δ) το 2-μεθυλο-βουτανικό οξύ.

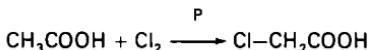
Λύση:

α) Η αιθυλική αλκοόλη πρέπει αρχικά να οξειδωθεί προς οξικό οξύ. Αυτό είναι δυνα-

τό να επιτευχθεί π.χ. με επίδραση υδατικού διαλύματος KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, και H_2SO_4 :



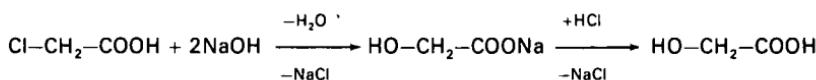
Στη συνέχεια το οξικό οξύ μετατρέπεται με επίδραση Cl_2 παρουσία P ως καταλύτη σε χλωροξικό οξύ:



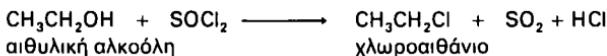
Από το χλωροξικό οξύ με επίδραση αμμωνίας παράγεται η γλυκίνη*:



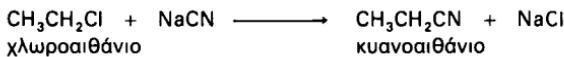
β) Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση από την αιθυλική αλκοόλη καταλήγομε στο χλωροξικό οξύ, από το οποίο με επίδραση βάσεως, π.χ. NaOH , προκύπτει το 2-υδροξυ-οξικό οξύ:



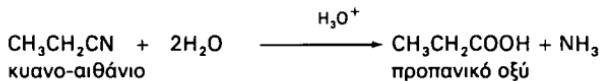
γ) Το γαλακτικό οξύ (2-υδροξυ-προπανικό οξύ) έχει ένα άτομο άνθρακα περισσότερο από το οξύ της προηγούμενης περιπτώσεως (το 2-υδροξυ-οξικό οξύ). Έτσι, η αιθυλική αλκοόλη μετατρέπεται αρχικά στο αντίστοιχο αλκυλαλογονίδιο (το χλωροαιθάνιο) με τη βοήθεια ενός μέσου χλωριώσεως (PCl_5 , PCl_3 , ή SOCl_2) π.χ.:



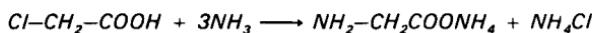
Στη συνέχεια το χλωροαιθάνιο με επίδραση NaCN μετατρέπεται στο αντίστοιχο νιτρίλιο:

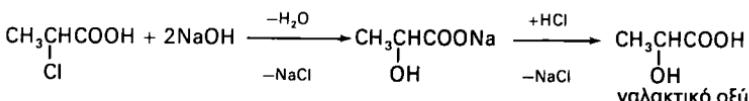
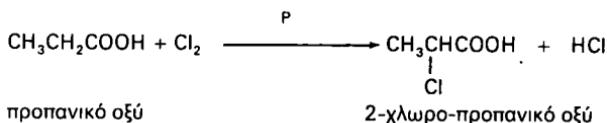


Με υδρόλυση του νιτριλίου παράγεται το προπανικό οξύ, από το οποίο με την ίδια διαδικασία, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, παράγεται το γαλακτικό οξύ:



* Στην πραγματικότητα με επίδραση περίσσειας αμμωνίας παράγεται το αμμωνιακό άλας της γλυκίνης:

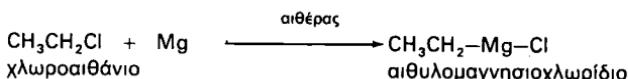




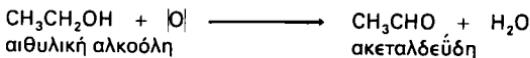
δ) Το 2-μεθυλο-βουτανικό οξύ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\substack{| \\ \text{CH}_3}}{\text{CHCOOH}}$ αποτελείται από 5 άτομα άνθρακα.

κα. ενώ κάθε μόριο αιθυλικής αλκοόλης περιλαμβάνει δύο άτομα άνθρακα. Η σύνθεση, λοιπόν, του 2-μεθυλο-βουτανικού οξέος είναι δυνατό να γίνει ως εξής:

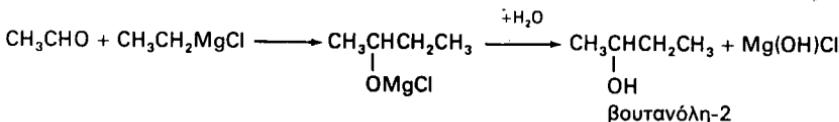
Αρχικά, μετατρέπεται ένα μέρος της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ στο αντίστοιχο αλκυλαλογονίδιο (π.χ. το χλωροαιθάνιο με επίδραση PCl_5 ή PCl_3 ή SOCl_2) και στη συνέχεια σε αντιδραστήριο Grignard με επίδραση Mg παρουσία άνυδρου αιθέρα:



Αφ' ετέρου, ένα άλλο μέρος της αιθυλικής αλκοόλης μετατρέπεται σε ακεταλδεΰδη, με οξείδωση π.χ. με τη βοήθεια διαλύματος KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ και H_2SO_4 :



Με επίδραση της ακεταλδεΰδης στο αιθυλομαγνησιοχλωρίδιο, παράγεται, όπως είναι γνωστό, η δευτεροταγής βουτανόλη-2.



Η βουτανόλη-2 έχει ένα άτομο άνθρακα λιγότερο από το 2-μεθυλο-βουτανικό οξύ· για να προκύψει αυτό το τελευταίο, αρκεί στη θέση του υδροξυλίου να δημιουργηθεί ένα καρβοξύλιο. Αυτό δεν μπορεί να γίνει με οξείδωση, αφού η αλκοόλη είναι δευτεροταγής, αλλά με μία από τις γνωστές μας μεθόδους της υδρολύσεως νιτριλίου ή της επι-

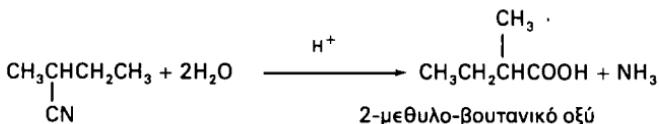
δράσεως CO_2 σε αντιδραστήριο Grignard*.



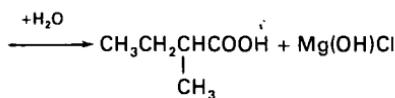
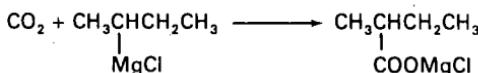
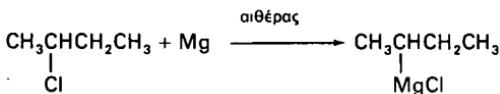
και



ή

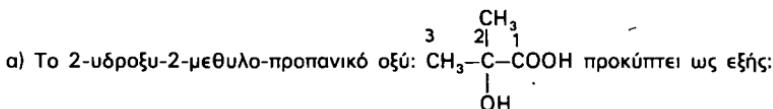


ή



3. Άν η ισοπροπυλική αλκοόλη είναι η μόνη οργανική πρώτη ύλη, που είναι διαθέσιμη, να παρασκευασθούν: α) Το 2-υδροξυ-2-μεθυλο-προπανικό οξύ και β) το 3-υδροξυ-βουτανικό οξύ.

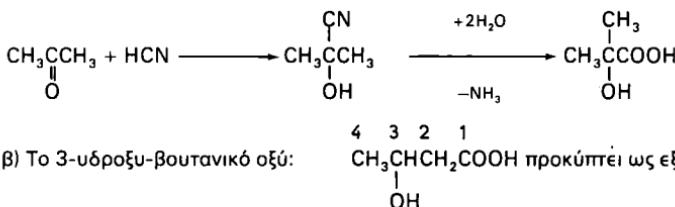
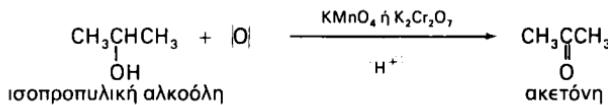
Λύση:



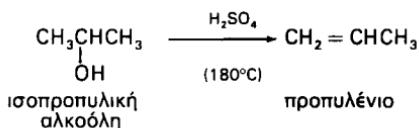
Αρχικά οξειδώνεται η ισοπροπυλική αλκοόλη (που είναι δευτερογής αλκοόλη).

* Στη συγκεκριμένη περίπτωση στην πράξη προτιμάμε τη μέθοδο με το αντιδραστήριο Grignard και το CO_2 , γιατί οδηγεί σε καθαρότερο προϊόν.

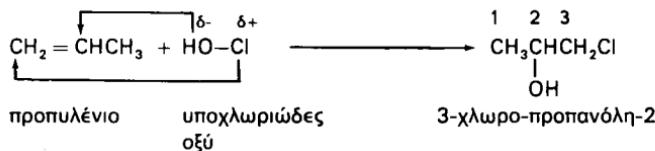
στην αντίστοιχη κετόνη (την ακετόνη), από την οποία με κυανουδρινική σύνθεση παράγεται το ζητούμενο οξύ:



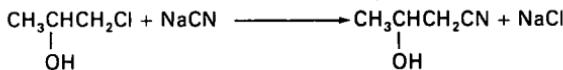
Αρχικά αφιδατώνεται η αλκοόλη προς το αντίστοιχο αλκένιο:



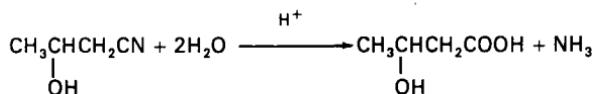
και ακολούθως:



και



και

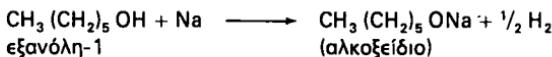


4. Πώς θα μπορούσαμε να διαπιστώσουμε ότι ένα υγρό είναι το κανονικό εξάνιο, η εξανόλη-1 ή το εξανικό οξύ;

Λύση:

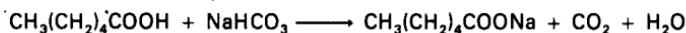
Αρχικά κατεργαζόμαστε το υγρό με μεταλλικό νάτριο. Αν αυτό τότε διασπασθεί με

απελευθέρωση H_2 , τότε θα είναι είτε η εξανόλη-1 είτε το εξανικό οξύ, επειδή αντιδρούν ως εξής:



Αν δεν αντιδράσει με το Na, τότε θα πρόκειται για το κανονικό εξάνιο.

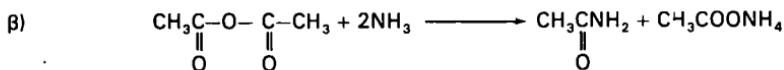
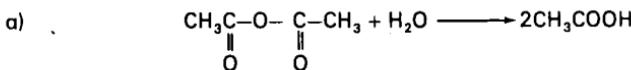
Σε περίπτωση που το υγρό αντιδράσει θετικά με το Na, διαπιστώνεται εύκολα αν πρόκειται για την εξανόλη-1 ή το εξανικό οξύ με επίδραση κάποιου ανθρακικού άλατος: η εξανόλη-1 δεν θα αντιδράσει, ενώ το εξανικό οξύ θα το διασπάσει με ταυτόχρονη απελευθέρωση CO_2 . π.χ.:



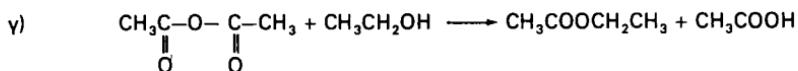
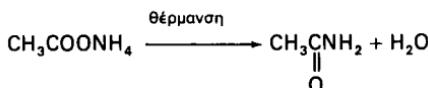
5. Ποια είναι τα προϊόντα της επιδράσεως: α) Νερού. β) Αμμωνίας και γ) αιθυλικής αλκοόλης σε οξικό ανυδρίτη; Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.

Λύση:

Παράγονται, όπως είναι, γνωστό: α) το οξικό οξύ, β) το ακεταμίδιο και γ) ο οξικός αιθυλεστέρας, αντίστοιχα:



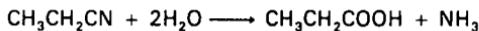
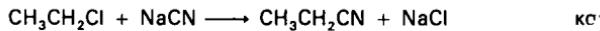
Με θέρμανση και το οξικό αιθυλίο μετατρέπεται σε ακεταμίδιο:



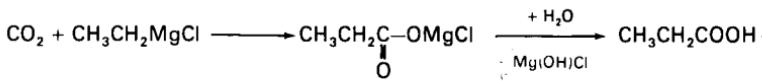
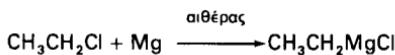
6. Να παρασκευασθούν: α) Το προπανικό οξύ από το αιθυλοχλωρίδιο (χλωρο-αιθάνιο) με δύο τρόπους. β) Το ηλεκτρικό οξύ (βουτανοδικό οξύ) από το 1,2-διχλωρο-αιθάνιο και γ) ο ανθρακικός αιθυλεστέρας από το φωσγένιο.

Λύση:

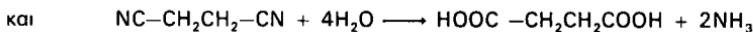
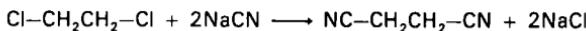
α) Το προπανικό οξύ έχει ένα άτομο C περισσότερο από το αιθυλοχλωρίδιο. Έτσι, είναι δυνατό να παρασκευασθεί είτε με τη μέθοδο των νιτριλίων ή με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Grignard:



ή

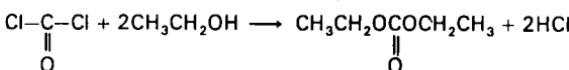


β) Το ηλεκτρικό οξύ (βουτανοδιικό οξύ: HOOC—CH₂CH₂—COOH) παρασκευάζεται εύκολα από το 1,2-διχλωρο-αιθάνιο Cl—CH₂CH₂—Cl με τη μέθοδο των νιτριλίων:



γ) Το φωσγένιο $\text{Cl}\text{—}\overset{\text{||}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{—Cl}$ είναι ένα διχλωροπαράγωγο του ανθρακικού οξέος, που

είναι ένα δικαρβονικό οξύ: έτσι, με επίδραση αιθυλικής αλκοόλης σ' αυτό παράγεται ο ανθρακικός αιθυλεστέρας.



7. Από την ανάλυση ενός οργανικού οξέος διαπιστώθηκε ότι ποσότητα απ' αυτό ίση με 100 g δίνουν 146,66 g CO₂ και 59,94 g H₂O. Δεδομένου ότι το οξύ είναι μονοβασικό και ότι τα 100 g του άλατός του με άργυρο περιέχουν 64,67 g Ag, να βρεθεί ο μοριακός του τύπος.

Λύση:

Τα μοριακά βάρη του CO₂ και του H₂O είναι αντίστοιχα 44 και 18 (Ατομικά βάρη: C:12, H:1, O:16).

στα	44 g CO ₂	περιέχονται	12 g C
και	στα 146,66 g CO ₂	»	x g C
	στα 18 g H ₂ O	»	2 g H
και	στα 59,94 g H ₂ O	»	y g H

$$\text{και } x = \frac{12 \cdot 146,66}{44} = 39,998 \text{ g C} \quad \text{και } y = \frac{2 \cdot 59,94}{18} = 6,66 \text{ g H}$$

Επομένως: στα 100 g ενώσεως περιέχονται 39,998 g C, 6,66 g H και άρα $100 - (39,998 + 6,66) = 53,342$ g O ή:

$$\frac{39,998}{12} = 3,333 \text{ g.at. C}, \quad \frac{6,66}{1} = 6,66 \text{ g.at. H}$$

και $\frac{53,342}{16} = 3,334 \text{ g.at. O}$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C:H:O = \frac{3,333}{3,333} \div \frac{6,66}{3,333} \div \frac{3,334}{3,333} = 1:2:1$$

και ο εμπειρικός τύπος του οξέος είναι: $(CH_2O)_v$ ή $C_vH_{2v}O_v$.

Επειδή το οξύ είναι μονοβασικό, στο άλας του με άργυρο ένα άτομο υδρογόνου αυτού θα έχει αντικατασταθεί από άτομο αργύρου. Έτσι, ο εμπειρικός τύπος του άλατος θα είναι $C_vH_{2v-1}O_vAg$ και το μοριακό του βάρος, εκφρασμένο συναρτήσει του v θα είναι (το ατομικό βάρος του Ag είναι ίσο προς 107,9): $12v + 2v - 1 + 16v + 107,9 = 30v + 106,9$. Έτσι:

$$\begin{array}{lll} \text{Στα } (30v + 106,9) \text{ g άλατος περιέχονται } & 107,9 \text{ g αργύρου} \\ \text{στα } 100 \text{ g } & \text{» } & 64,67 \text{ g } \end{array}$$

και από την αναλογία:

$$\frac{30v + 106,9}{100} = \frac{107,9}{64,67}$$

προσδιορίζεται η τιμή του v:

$$30v + 106,9 = \frac{100 \cdot 107,9}{64,67} = 166,9 \quad \text{και} \quad 30v = 60 \quad \text{ή} \quad v = 2$$

Άρα ο μοριακός τύπος του οξέος είναι $C_2H_4O_2$ ή CH_3COOH . πρόκειται δηλαδή, για το οξικό οξύ.

8. Από την ανάλυση μιας οργανικής ενώσεως διαπιστώθηκε ότι αυτή έχει τον εμπειρικό τύπο $(CHO_2)_v$. Βρέθηκε ότι πρόκειται για ένα διβασικό οξύ, του οποίου 10 ml διαλύματος περιεκτικότητας 1% κ.ο. εξουδετερώνονται από 12,4 ml διαλύματος KOH επίσης 1% κ.ο. Να προσδιορισθεί ο μοριακός τύπος του οξέος.

Λύση:

Στα 100 ml διαλύματος KOH 1% κ.ο. περιέχεται 1 g KOH. επομένως στα 12,4 ml του ίδιου διαλύματος περιέχονται x g KOH, και

$$x = \frac{1 \cdot 12,4}{100} = 0,124 \text{ g KOH}$$

Το μοριακό βάρος του KOH είναι ίσο προς 56· έτσι η ποσότητα του οργανικού οξέος εξουδετερώνεται ακριβώς από:

$$\frac{0,124}{56} = 0,0022 \text{ moles KOH}$$

Επειδή, όμως, το οργανικό οξύ είναι διβασικό:

$$\begin{array}{lll} 1 \text{ mole οξέος εξουδετερώνει} & 2 \text{ moles KOH επομένως} \\ x \text{ moles } » & » & 0,0022 \text{ moles KOH} \end{array}$$

και

$$x = \frac{0,0022 \cdot 1}{2} = 0,0011 \text{ moles οξέος}$$

Το μοριακό βάρος του οξέος, εκφρασμένο συναρτήσει του ν είναι:

$$(12 + 1 + 2 \cdot 16)v = 45v$$

Επομένως τα 0,0011 moles οξέος ζυγίζουν:

$$0,0011 \cdot 45v = 0,0495v \text{ g}$$

Εξ άλλου στα 10 ml διαλύματος οξέος 1% κ.ο. περιέχονται:

$$0,01 \cdot 10 = 0,1 \text{ g οξέος}$$

Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$0,0495v = 0,1 \quad \text{ή} \quad v = 2$$

και ο μοριακός τύπος του οξέος είναι $C_2H_2O_4$ ή $\overset{\text{COOH}}{C_2H_2O_4}$ πρόκειται, δηλαδή για το **οξαλικό οξύ**.

Λύση:

Εφ' όσον το οξύ είναι τριβασικό, στο μόριο του ουδέτερου άλατος του με άργυρο περιέχονται 3 άτομα αργύρου. Αν υποτεθεί ότι το μοριακό βάρος του άλατος αυτού είναι M' , στα M' g αυτού θα περιέχονται $3 \cdot 107,9$ g Ag (το A.B. του Ag είναι ίσο προς 107,9). Έτσι:

$$\begin{array}{lll} \text{Στα } M' \text{ g} & \text{άλατος} & \text{περιέχονται } 3 \cdot 107,9 \text{ g Ag} \\ \text{στα } 0,607 \text{ g} & » & » & 0,37 \text{ g Ag} \\ \text{και} \end{array}$$

$$M' = \frac{0,607 \cdot 3 \cdot 107,9}{0,37} = 531$$

Στο μόριο του οργανικού οξέος, αφ' ετέρου, τα τρία άτομα Αg, που περιείχε το άλας, έχουν αντικατασταθεί από τρία άτομα υδρογόνου. Έτσι, το μοριακό βάρος M αυτού θα είναι:

$$M = M' - 3 \cdot 107,9 + 3 \cdot 1 = M' - 3 \cdot 106,9 = 531 - 320,7 = 210,3$$

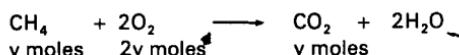
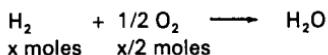
10. Μίγμα οξαλικού και οξικού καλίου απαιτεί για να αντιδράσει πλήρως 16,83 g KOH. Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως συλλέγονται και αναφλέγονται. Διαπιστώνεται ότι μετά την καύση σχηματίσθηκαν 4,4 g CO₂. Να προσδιορισθούν: α) Η σύσταση του μίγματος, και β) το βάρος του οξυγόνου, που απαιτήθηκε για την καύση.

Λύση:

α) Όπως είναι γνωστό, τα άλατα των καρβονικών οξέων, όταν συντίκονται με KOH, διασπώνται, με απελευθέρωση H₂ ή κάποιου κορεσμένου υδρογονάνθρακα:



Τα αέρια προϊόντα H₂ και CH₄ καίγονται σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Παρατηρούμε ότι CO₂ παράγεται μόνο από την καύση του CH₄. Αν υποτεθεί ότι το μίγμα των αλάτων αποτελείται από x moles KOOC-COOK και y moles CH₃COOK, τότε:



για να δώσουν CH₄, από την καύση του οποίου παράγονται y moles CO₂.

Τα μοριακά βάρη των KOOC-COOK, CH₃COOK, KOH και CO₂ είναι αντίστοιχα: 166,2, 98,1, 56,1 και 44. Έτσι ισχύουν τα εξής:

Το συνολικό βάρος του KOH, που απαιτείται είναι (2x + y) moles ενώ παράγονται y moles CO₂: άρα:

$$y \cdot 44 = 4,4 \quad \text{ή} \quad y = \frac{4,4}{44} \quad \text{ή} \quad y = 0,1$$

$$\text{και } (2x + y) \cdot 56,1 = 16,83 \quad \text{ή} \quad 2x + y = \frac{16,83}{56,1} = 0,3 \quad \text{ή} \quad 2x + 0,1 = 0,3 \quad \text{ή}$$

$$2x = 0,2 \quad \text{ή} \quad x = 0,1$$

Δηλαδή το μίγμα των αλάτων αποτελείται από:

$$0,1 \text{ mole KOOC-COOK} \quad \text{ή} \quad 0,1 \cdot 166,2 = 16,62 \text{ g KOOC-COOK} \quad \text{και}$$

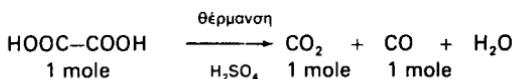
$$0,1 \text{ mole CH}_3\text{COOK} \quad \text{ή} \quad 0,1 \cdot 98,1 = 9,81 \text{ g CH}_3\text{COOK}$$

β) Από τις παραπάνω αντιδράσεις, προκύπτει ότι για την καύση των παραγομένων αερίων απαιτούνται $(x/2) + 2y = 0,1/2 + 2 \cdot 0,1 = 0,25$ moles O₂, ή αφού το μοριακό βάρος του O₂ είναι ίσο προς 32 απαιτούνται: $0,25 \cdot 32 = 8 \text{ g οξυγόνου}$.

11. Ποσότητα άνυδρου οξαλικού οξέος ίση με 10 g υφίσταται κατεργασία εν θερμώ με πυκνό διάλυμα H₂SO₄. Άλλα 10 g από το ίδιο οξύ υφίστανται κατεργασία με διάλυμα H₂SO₄, που περιέχει περίσσεια K₂Cr₂O₇. Να προσδιορισθούν τα βάρη των αερίων προϊόντων, που θα προκύψουν και στις δύο περιπτώσεις.

Λύση:

α) Το οξαλικό οξύ, όπως είναι γνωστό, όταν θερμαίνεται παρουσία H₂SO₄, διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:

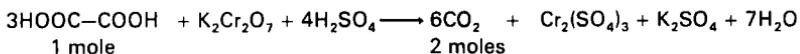


Τα μοριακά βάρη του HOOC-COOH, του CO₂ και του CO είναι αντίστοιχα 90, 44 και 28· έτσι, έχουμε:

Από 1 mole ή 90 g HOOC-COOH παράγεται 1 mole ή 44 g CO₂ και 1 mole ή 28 g CO
από 10 g HOOC-COOH παράγονται x g CO₂ και y g CO
και $x = \frac{44 \cdot 10}{90} = 4,889 \text{ g CO}_2$ και $y = \frac{28 \cdot 10}{90} = 3,111 \text{ g CO}$

δηλαδή παράγονται συνολικά $4,889 + 3,111 = 8 \text{ g αερίων}$.

β) Το οξαλικό οξύ οξειδώνεται από το K₂Cr₂O₇ παρουσία του H₂SO₄ σύμφωνα με την αντίδραση:



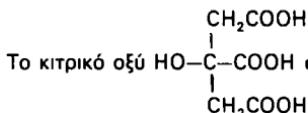
Παρατηρούμε ότι παράγεται μόνο ένα αέριο, το CO₂: έτσι:

Από 1 mole = 90 g HOOC-COOH παράγονται 2 moles ή 2 . 44 g CO₂
 από 10 g HOOC-COOH » x g CO₂
 και

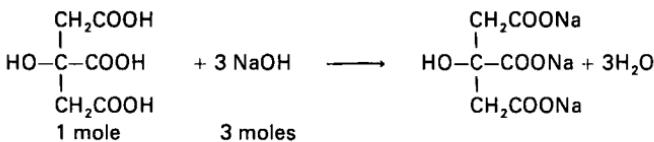
$$x = \frac{2 \cdot 44 \cdot 10}{90} = 9,778 \text{ g } CO_2$$

12. Δίδεται κορεσμένο διάλυμα κιτρικού οξέος στους 20°C. Απ' αυτό 25 ml αραιώνονται μέχρι να αποκτήσουν δύκο ίσο προς 250 ml απ' αυτά τα 20 ml απαιτούν για την εξουδετέρωσή τους 22,99 cm³ διαλύματος NaOH, συγκεντρώσεως 1,054 M. Να υπολογισθεί η διαλυτότητα του ένυδρου κιτρικού οξέος στο νερό σε g/lt.

Λύση:



Το κιτρικό οξύ HO-C-COOH είναι ένα τριβασικό (τρικαρβονικό) οξύ, που σε στερεά κατάσταση κρυσταλλώνεται με ένα μόριο νερού. Έτσι, εξουδετερώνεται από το NaOH σύμφωνα με την αντίδραση:



δηλαδή 1 mole κιτρικού οξέος εξουδετερώνεται από 3 moles NaOH. Αφού, το διάλυμα του NaOH είναι συγκεντρώσεως 1,054 M:

Στο 1 lt ή τα 1000 ml διαλύματος περιέχονται 1,054 moles NaOH
 στα 22,99 ml » » x moles NaOH
 και

$$x = \frac{1,054 \cdot 22,99}{1000} = 0,02423 \text{ moles NaOH}$$

Έτσι, αφού το 1 mole κιτρικού οξέος αντιδρά με 3 moles NaOH, τα 0,02423 moles NaOH αντέδρασαν με 1/3 . 0,02423 = 0,008 moles κιτρικού οξέος, ή δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του ένυδρου κιτρικού οξέος είναι ίσο προς 210:

$$0,008 \cdot 210 = 1,68 \text{ g ένυδρου κιτρικού οξέος}$$

Επομένως:

Στα 20 ml διαλύματος περιέχονται 1,68 g ένυδρου κιτρικού οξέος
 στα 250 ml » » x g » »
 και

$$x = \frac{1,68 \cdot 250}{20} = 21 \text{ g énuδρου κιτρικού οξέος}$$

Όμως, τα 250 ml αραιωμένου διαλύματος αντιστοιχούν σε 25 ml κορεσμένου διαλύματος: έτσι, στους 20°C:

Στα 25 ml κορεσμένου διαλύματος πέριέχονται 21 g énuδρου κιτρικού οξέος στα 1000 ml (= 1 lt) » » x g énuδρου κιτρικού οξέος

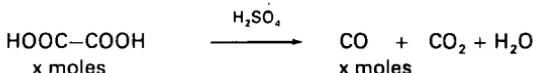
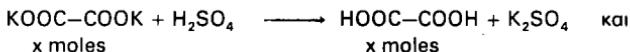
$$\text{kai } x = \frac{21 \cdot 1000}{25} = 840 \text{ g énuδρου κιτρικού οξέος}$$

Δηλαδή στους 20°C 1 lt κορεσμένου διαλύματος énuδρου κιτρικού οξέος **περιέχει 840 g αυτού.**

13. Ορισμένη ποσότητα οξαλικού καλίου θερμαίνεται με περίσσεια πυκνού διαλύματος H_2SO_4 . Τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως οδηγούνται μέσα σε μια φιάλη, αφού προηγουμένως διαβιβασθούν μέσα από διάλυμα KOH. Αφ' ετέρου, θερμαίνεται ορισμένη ποσότητα οξικού καλίου και τα αέρια προϊόντα της αντιδράσεως οδηγούνται στην ίδια φιάλη, όπου είχαν τοποθετηθεί τα αέρια προϊόντα της προηγούμενης αντιδράσεως. Βρέθηκε ότι ο δύκος του μίγματος αυτού των αερίων, μετρημένος στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πέσεως είναι ίσος προς 2,232 lt. Άν στο μίγμα αυτό των αερίων προστεθούν 2,79 lt O_2 , μετρημένα επίσης σε κανονικές συνθήκες, και δημιουργηθεί ηλεκτρικός σπινθήρας, πραγματοποιείται πλήρης καύση αυτών. Να προσδιορισθούν: α) Τα βάρη του οξαλικού και του οξικού καλίου και β) αν οι ποσότητες αυτές οξαλικού και οξικού καλίου θερμανθούν μαζί με περίσσεια KOH, να βρεθεί ο δύκος των αερίων προσδιορισθούν της αντιδράσεως και ο δύκος του O_2 στις κανονικές συνθήκες, που απαιτείται για την πλήρη καύση τους.

Λύση:

α) Το πυκνό διάλυμα του H_2SO_4 μετατρέπει το οξαλικό κάλιο σε οξαλικό οξύ, το οποίο αμέσως μετά διασπάται, όπως είδαμε και στην άσκηση 11:

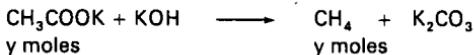


Επομένως τα αέρια, που τελικά σχηματίζονται, είναι το CO και το CO_2 , από τα οποία το δεύτερο απορροφάται από το διάλυμα του KOH:



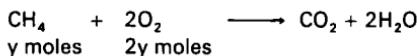
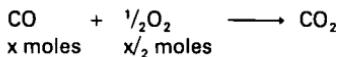
Επομένως στη φιάλη τελικά οδηγείται καθαρό CO.

Αφ' ετέρου το οξικό κάλιο αντιδρά με το KOH σύμφωνα με την αντίδραση:



δηλαδή σχηματίζεται CH₄.

Έτσι, τελικά στη φιάλη υπάρχει ένα μίγμα CO και CH₄, που στις κανονικές συνθήκες Θερμοκρασίας και πιέσεως καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 2,232 lt. Κατά την καύση του με την ακριβώς απαιτούμενη ποσότητα O₂, όγκου ίσου προς 2,79 lt στις κανονικές συνθήκες Θερμοκρασίας και πιέσεως, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



Αν υποτεθεί ότι έχομε x moles οξαλικού καλίου και y moles οξικού καλίου, από τις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται ότι παράγονται x moles CO και y moles CH₄. Επειδή, όμως, στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και Θερμοκρασίας, κάθε mole οποιουδήποτε αερίου καταλαμβάνει όγκο ίσο προς 22,4 lt, ισχύει η σχέση:

$$x \cdot 22,4 + y \cdot 22,4 = 2,232 \quad \text{ή} \quad x + y = \frac{2,232}{22,4} = 0,1 \quad (1)$$

Εξ άλλου για την πλήρη καύση τους τα x moles CO απαιτούν x/2 moles O₂ και τα y moles CH₄ απαιτούν 2y moles O₂. Έτσι ισχύει η σχέση:

$$\left(\frac{x}{2} + 2y \right) \cdot 22,4 = 2,79 \quad \text{ή} \quad \frac{x}{2} + 2y = \frac{2,79}{22,4} = 0,125 \quad (2)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2):

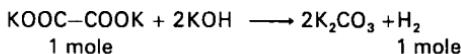
$$\begin{aligned} x + y &= 0,10 \\ x + 4y &= 0,25 \end{aligned} \quad \begin{array}{l} \text{προκύπτει} \\ \text{ότι} \end{array} \quad \begin{aligned} x &= 0,05 \text{ moles KOOC-COOK} \\ y &= 0,05 \text{ moles CH}_3\text{COOK} \end{aligned}$$

Τα μοριακά βάρη των KOOC-COOK και CH₃COOK είναι αντίστοιχα 166,2 και 98,1· Έτσι έχομε:

$$166,2 \cdot 0,05 = 8,31 \text{ g KOOC-COOK και}$$

$$98,1 \cdot 0,05 = 4,905 \text{ g CH}_3\text{COOK}.$$

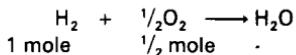
β) Το CH₃COOK διασπάται, όπως είδαμε παραπάνω, από το KOH προς CH₄, ενώ το KOOC-COOK προς H₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Έτσι από τα 0,05 moles KOOC-COOK παράγονται 0,05 moles H₂ ή 0,05 · 22,4 lt ή

1,12 lt H₂ και από τα 0,05 moles CH₃COOK παράγονται 0,05 . 22,4 lt CH₄. Δηλαδή παράγονται συνολικά 1,12 + 1,12 = 2,24 lt αερίων (H₂ και CH₄) στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως.

Το H₂ καίγεται σύμφωνα με την αντίδραση:



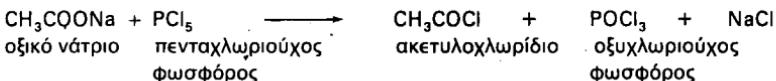
Έτσι, για την καύση των 0,05 moles H₂ και 0,05 moles CH₄, όπως προκύπτει από τις παραπάνω αντιδράσεις, απαιτούνται 0,025 moles O₂ και 0,1 moles O₂ αντίστοιχα, ήτοι συνολικά 0,125 moles O₂, που στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως καταλαμβάνουν όγκο ίσο προς:

$$0,125 \cdot 22,4 = 2,8 \text{ lt O}_2$$

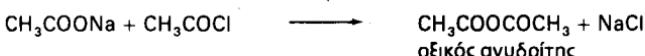
14. Πρόκειται να παρασκευασθεί 1 kg οξικό ανυδρίτη με επίδραση πενταχλωριούχου φωσφόρου σε οξικό νάτριο. Να υπολογισθούν: α) Τα βάρη του PCl₅ και του CH₃COONa, που θα χρησιμοποιηθούν, αν η απόδοση της μεθόδου αυτής είναι ίση προς 85%. β) Το βάρος του οξικού οξέος, που παράγεται από την παραπάνω ποσότητα του οξικού ανυδρίτη. γ) Αν το οξικό οξύ, που παράγεται, υποστεί κατεργασία με ισομοριακή ποσότητα αιθυλικής αλκοόλης και μόνο το 65% αυτού μετατρέπεται σε εστέρα, το βάρος του εστέρα, που θα σχηματισθεί, και δ) το βάρος του ένυδρου υδροξείδιου του βαρίου (Ba(OH)₂·8H₂O), που απαιτείται για την εξουδετέρωση του οξικού οξέος, που παρέμεινε ελεύθερο μετά την εστεροποίηση.

Λύση:

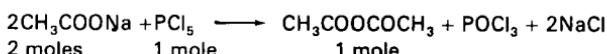
α) Όπως είναι γνωστό, με επίδραση μέσων αλογονώσεως, όπως είναι ο PCl₅ στα οξέα – αλλά και στα άλατά τους – προκύπτουν τα αντίστοιχα ακυλαλογονίδια, από τα οποία μπορούν να προκύψουν τα υπόλοιπα παράγωγα των οξέων (ανυδρίτες, εστέρες, αμίδια) με επίδραση της κατάλληλης ενώσεως: στην προκειμένη περίπτωση η παρασκευή του ανυδρίτη πραγματοποιείται με επίδραση άλατος του οξέος στο ακυλαλογονίδιο:



και



ή προσθέτοντας τις δύο παραπάνω αντιδράσεις κατά μέλη:



Τα μοριακά βάρη των CH₃COONa, PCl₅ και CH₃COOCOCH₃ είναι αντίστοιχα 82, 208,5 και 102.

Έτσι, έχουμε:

Τα 2 moles ή $2 \cdot 82$ g CH_3COONa απαιτούν 1 mole ή 208,5 g PCl_5 και δίνουν 1 mole ή 102 g $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$
 τα x' g CH_3COONa απαιτούν γ' g PCl_5 και δίνουν $1 \text{ kg} = 1000 \text{ g}$ $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$

και

$$x' = \frac{2 \cdot 82 \cdot 1000}{102} = 1607,843 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} \quad \text{και}$$

$$y' = \frac{208,5 \cdot 1000}{102} = 2044,118 \text{ g } \text{PCl}_5$$

Αφού, όμως, η απόδοση της μεθόδου είναι 85%:

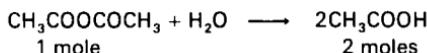
Στα 100 g CH_3COONa χρησιμοποιούνται 85 g CH_3COONa
 στα x g CH_3COONa » 1607,843 g CH_3COONa ,
 και στα 100 g PCl_5 χρησιμοποιούνται 85 g PCl_5
 στα y g PCl_5 » 2044,118 g PCl_5

απ' όπου

$$x = \frac{100 \cdot 1607,843}{85} = 1891,58 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa} \quad \text{και}$$

$$y = \frac{100 \cdot 2044,118}{85} = 2404,84 \text{ g } \text{PCl}_5$$

β) Από τον οξικό ανυδρίτη παράγεται οξικό οξύ με επίδραση νερού σύμφωνα με την αντίδραση:



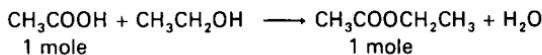
Τα μοριακά βάρη των $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ και CH_3COOH είναι αντίστοιχα: 102 και 60·
 έτσι,

Από 1 mole ή 102 g $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ παράγονται 2 moles ή $2 \cdot 60$ g CH_3COOH
 από 1 kg = 1000 g $\text{CH}_3\text{COOCOCH}_3$ » x g CH_3COOH

και

$$x = \frac{2 \cdot 60 \cdot 1000}{102} = 1176,471 \text{ g} \text{ οξικού οξέος}$$

γ) Η εστεροποίηση του CH_3COOH από την $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ πραγματοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Αφού αντιδρά το 65% της ποσότητας του οξέος, δηλαδή:

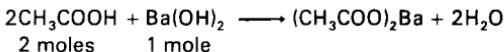
$$\frac{65}{100} \cdot 1176,471 \text{ g} = 764,706 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOH}$$

και δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του οξικού αιθυλεστέρα είναι ίσο προς 76, έχομε:

Από 2 moles ή 2 . 60 g CH₃COOH παράγεται 1 mole ή 76 g CH₃COOCH₂CH₃
από 764,706 g CH₃COOH παράγονται x g CH₃COOCH₂CH₃
και

$$x = \frac{76 \cdot 764,706}{2 \cdot 60} = 484,314 \text{ g } \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$$

δ) Το οξικό οξύ, που δεν αντέδρασε έχει βάρος ίσο προς 1176,471 – 764,706 = 411,765 g. Αυτό εξουδετερώνει το Ba(OH)₂ σύμφωνα με την αντίδραση:



Το μοριακό βάρος του Ba(OH)₂ είναι ίσο προς 171,4, ενώ του ένυδρου Ba(OH)₂ · 8H₂O είναι ίσο προς 171,4 + 8 · 18 = 315,4· έτσι έχομε:

Τα 2 moles ή 2. 60 g CH₃COOH απαιτούν 1 mole ή 315,4 g ένυδρου Ba(OH)₂ · 8H₂O
τα 411,765 g CH₃COOH απαιτούν x g » Ba(OH)₂ · 8H₂O
και

$$x = \frac{315,4 \cdot 411,765}{2 \cdot 60} = 1082,256 \text{ g } \text{Ba(NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$$

15. Μια κορεσμένη, πρωτοταγής, μονοσθενής αλκοόλη βάρους 69 g υφίσταται οξείδωση από το οξυγόνο του αέρα με θέρμανσή της πάνω από καταλύτη λευκόχρυσο. Η οξείδωση είναι μερική και οδηγεί σε δύο διαφορετικά προϊόντα. Διαπιστώνονται τα εξής: α) Ποσότητα ίση με το 1/10 του υγρού μίγματος, που πρόκειψε μετά από την παραπάνω αντίδραση, αντιδρά με φελιγγείο υγρό, δίνοντας 12,87 g ιζήματος. β) Άλλο 1/10 του μίγματος των προϊόντων απαιτεί για την πλήρη εξουδετέρωσή του 30 ml κανονικού διαλύματος NaOH. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της αλκοόλης αν η σχετική πυκνότητα των ατρών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 1,59 και β) οι ποσότητες της αλκοόλης, που οδήγησαν στο καθένα από τα παραγόμενα προϊόντα καθώς και η απόδοση της συνολικής αντιδράσεως οξείδωσεως.

Λύση:

α) Εφ' όσον πρόκειται για κορεσμένη, πρωτοταγή, μονοσθενή αλκοόλη θα περιγράφεται από το γενικό τύπο: C_vH_{2v+1}CH₂OH. Εφ' όσον, το μίγμα, που προκύπτει από την οξείδωσή της, ανάγει το φελιγγείο υγρό, θα περιέχει οπωσδήποτε την αντίστοιχη αλδεύδη: C_vH_{2v+1}CHO και, αφού έχει δύνεις ιδιότητες, θα περιέχει και το αντίστοιχο οξύ: C_vH_{2v+1}COOH. Εξ άλλου, αφού η οξείδωση είναι μερική, θα περιέχεται στο μίγμα των προϊόντων της αντιδράσεως και η ποσότητα της αλκοόλης, που δεν αντέδρασε.

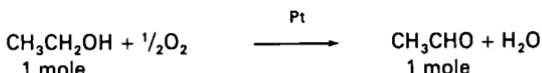
Εξ άλλου το μοριακό βάρος της αλκοόλης, εκφρασμένο ως συνάρτηση του v, είναι: 12v + 2v + 1 + 12 + 2 + 16 + 1 = 14 v + 32· αφ' ετέρου, από τη σχετική πυκνότητα των ατρών της ως προς τον αέρα υπολογίζεται ότι το μοριακό της βάρος M θα είναι:

$$M = d_{\sigma_X} \cdot 29 = 1,59 \cdot 29 = 46,11$$

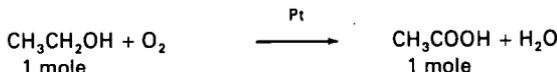
$$\text{Άρα: } 14v + 32 = 46,11 \quad \text{ή} \quad 14v = 14,11 \quad \text{ή} \quad v \approx 1$$

Άρα ο μοριακός τύπος της αλκοόλης είναι $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, πρόκειται δηλαδή για την **αιθανική αλκοόλη**, που οξειδώνεται σε ακεταλδεΰδη: CH_3CHO και σε οξικό οξύ: CH_3COOH .

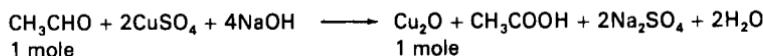
Επομένως πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:



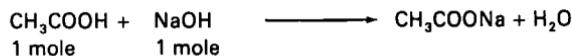
και



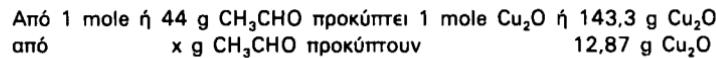
και ακόμη:



και



β) Τα μοριακά βάρη της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, της CH_3CHO , του CH_3COOH και του Cu_2O είναι 46, 44, 60 και 143,3 αντίστοιχα. Έτσι, από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι



και

$$x = \frac{44 \cdot 12,87}{143,3} = 3,9517 \text{ g CH}_3\text{CHO}$$

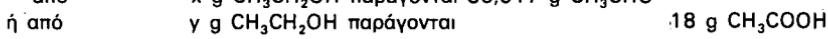
Επομένως αφού στο $\frac{1}{10}$ του μίγματος των προϊόντων υπάρχουν 3,9517 g CH_3CHO συνολικά σχηματίσθηκαν $10 \cdot 3,9517 = 39,517$ g CH_3CHO .

$$\text{Αφ' ετέρου, στα 30 ml κανονικού διαλύματος NaOH περιέχονται: } \frac{30}{1000} = 0,03$$

moles NaOH, αφού στα 1000 ml κανονικού διαλύματος NaOH περιέχεται 1 g .eq. ή 1 mole NaOH (το NaOH είναι μονόξινη βάση).

Έτσι, τα 0,03 moles NaOH εξουδετερώνουν 0,03 moles CH_3COOH ή 0,03 · 60 = 1,8 g CH_3COOH αφού, δημοσ., στο $\frac{1}{10}$ του μίγματος των προϊόντων υπάρχουν 1,8 g CH_3COOH συνολικά σχηματίσθηκαν $10 \cdot 1,8 = 18$ g CH_3COOH .

Από τις παραπάνω αντιδράσεις, εξ άλλου, προκύπτει, ότι:



και

$$x = \frac{46 \cdot 39,517}{44} = 41,313 \text{ g } CH_3CH_2OH \quad \text{και}$$

$$y = \frac{18 \cdot 46}{60} = 13,8 \text{ g } CH_3CH_2OH$$

Έτσι, από τα 69 g αιθυλικής αλκοόλης οξειδώνονται κατά:

$$\frac{41,313 \cdot 100}{69} = 60\% \text{ προς } CH_3CHO \text{ και}$$

$$\frac{13,8 \cdot 100}{69} = 20\% \text{ προς } CH_3COOH$$

Δηλαδή η συνολική απόδοση της αντιδράσεως οξειδώσεως της αιθυλικής αλκοόλης είναι ίση προς **80%**.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΩΔΕΚΑΤΟ

ΕΣΤΕΡΕΣ

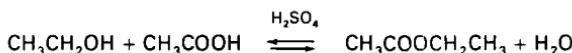
1. Πώς είναι δυνατό να παρασκευασθούν: α) Ο οξικός αιθυλεστέρας από πρώτη ύλη την αιθυλική αλκοόλη και β) ο βουτανικός βουτυλεστέρας από πρώτη ύλη την βουτυλική αλκοόλη; Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.

Λύση:

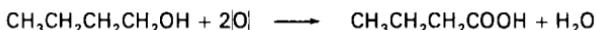
α) Με οξείδωση της αιθυλικής αλκοόλης π.χ. από το KMnO_4 ή το $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, λαμβάνεται τελικά το οξικό οξύ από αυτό, με εστεροποίησή του με αιθυλική αλκοόλη παρουσία H_2SO_4 παίρνομε τον οξικό αιθυλεστέρα:



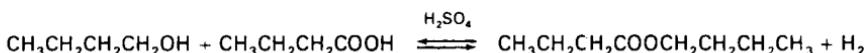
και



β) Κατά τρόπο ανάλογο παρουσιάζεται και ο βουτανικός βουτυλεστέρας από πρώτη ύλη τη βουτυλική αλκοόλη (βουτανόλη-1):



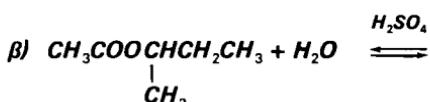
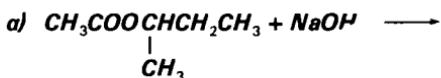
και



Πισσοτική σύνθεση των παραπάνω εστέρων, όμως, είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί, αν διατίθεται κάποιο μέσο αλογονώσεως, όπως π.χ. PCl_5 , PCl_3 ή SOCl_2 : π.χ.:



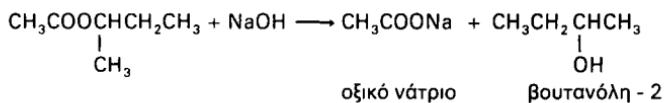
2. Να συμπληρωθούν οι παρακάτω αντιδράσεις:



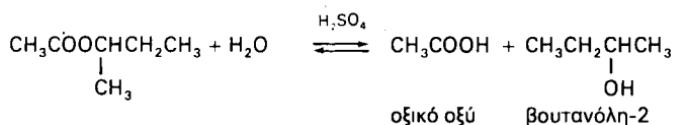


Λύση:

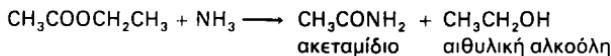
α) Πρόκειται για σαπωνοποίηση:



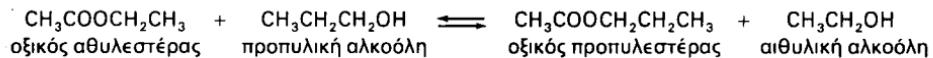
β) Πρόκειται για υδρόλυση εστέρα:



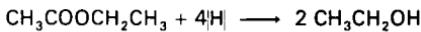
γ) Πρόκειται για μέθοδο παρασκευής αμιδίων:



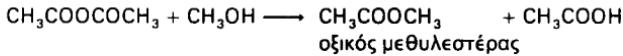
δ) Πρόκειται για μετεστεροποίηση (αλκοολόλυση).



ε) Πρόκειται για αναγωγή του εστέρα:



στ) Πρόκειται για μέθοδο παρασκευής εστέρων:



3. Ένας εστέρας έχει την εξής εκατοστιαία σύσταση: C: 62,1%, H: 10,4% και O: 27,5%. Με υδρόλυση ενός μορίου του σχηματίζεται ένα μόριο κορεσμένου, καρβονικού οξέος, που περιέχει 48,6% C κι ένα μόριο κορεσμένης αλκοόλης, που περιέχει 60% C. Να προσδιορισθεί ο συντακτικός τύπος του εστέρα, αν είναι γνωστό ότι η παραπάνω αλκοόλη δεν δίνει την αλοφορμική αντίδραση.

Λύση:

Αρχικά, προσδιορίζεται ο εμπειρικός τύπος του εστέρα από την εκατοστιά του σύστασης:

Στα 100 g εστέρα περιέχονται 62,1 g C, 10,4 g H και 27,5 g O ή

$$\frac{62,1}{12} = 5,175 \text{ g.at. C}, \quad \frac{10,4}{1} = 10,4 \text{ g.at. H} \quad \text{και} \quad \frac{27,5}{16} = 1,719 \text{ g.at. O.}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο του εστέρα θα είναι:

$$C:H:O = \frac{5,175}{1,719} \div \frac{10,4}{1,719} \div \frac{1,719}{1,719} = 3:6:1$$

Άρα ο εμπειρικός τύπος του εστέρα είναι $(C_3H_6O)_v$ ή $C_{3v}H_{6v}O_v$.

Αφού ο εστέρας προέρχεται από μία κορεσμένη αλκοόλη, του ακολουθεί το γενικό τύπο $C_\mu H_{2\mu+2-x}(OH)_x$ ή $C_\mu H_{2\mu+2}O_x$, και από ένα κορεσμένο καρβονικό οξύ, που ακολουθεί το γενικό τύπο $C_\lambda H_{2\lambda+2-y}(COOH)_y$ ή $C_{\lambda+y}H_{2\lambda+2}O_{2y}$. Θα έχει τον τύπο: $C_{\mu+\lambda+y}H_{2\mu+2+2\lambda+2-x}O_{x+2y-1}$ ή $C_{\mu+\lambda+y}H_{2\mu+2\lambda+2}O_{x+2y-1}$. Έπλαδή προστέθηκαν τα άτομα ενός μορίου αλκοόλης και ενός μορίου οξέος και αφαιρέθηκαν τα άτομα ενός μορίου νερού, αφού, σύμφωνα με τα δεδομένα της άσκησεως, κατά την υδρόλυση ενός μορίου εστέρα παράγεται ένα μόριο αλκοόλης, και ένα μόριο οξέος*.

Επομένως οι τύποι $C_{3v}H_{6v}O_v$ και $C_{\mu+\lambda+y}H_{2\mu+2\lambda+2}O_{x+2y-1}$ είναι ταυτόσημοι και άρα προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$\mu + \lambda + y = 3v \quad \text{ή} \quad \mu + \lambda + y - 3v = 0 \quad (1)$$

$$2\mu + 2\lambda + 2 = 6v \quad \text{ή} \quad 2\mu + 2\lambda - 6v = -2 \quad (2)$$

$$\text{και} \quad x + 2y - 1 = v \quad \text{ή} \quad x + 2y - v = 1 \quad (3)$$

Εξ άλλου, το μοριακό βάρος της αλκοόλης είναι $12 \cdot \mu + (2\mu + 2) + 16 \cdot x = 14\mu + 16x + 2$ έτσι:

To 1 mole ή $(14\mu + 16x + 2)$ g αλκοόλης περιέχουν (12μ) g C
ta $\frac{100 \text{ g}}{\text{»}} \quad \text{»} \quad \frac{60 \text{ g}}{\text{C}}$

Άρα ισχύει η σχέση:

$$\frac{14\mu + 16x + 2}{100} = \frac{12\mu}{60} \quad \text{ή} \quad 14\mu + 16x + 2 = 20\mu \quad \text{ή}$$

* Ο εστέρας αυτός θα μπορούσε να προκύψει π.χ. από την ένωση ενός υδροξυλίου μιας πολυσθενούς αλκοόλης και ενός καρβοξυλίου πολυκαρβονικού οξέος με απόσπαση ενός μορίου H_2O .

$$6\mu - 16x = 2 \quad \text{ή} \quad 3\mu - 8x = 1 \quad (4)$$

Ακόμη, το μοριακό βάρος του οξέος είναι

$$12(\lambda+y) + 1(2\lambda+2) + 16 \cdot 2y = 12\lambda + 12y + 2\lambda + 2 + 32y = 14\lambda + 44y + 2 \cdot$$

έτσι:

$$\begin{array}{lll} \text{Το 1 mole ή } (14\lambda + 44y + 2) \text{ g} & \text{οξέος} & \text{περιέχουν } 12(\lambda+y) \text{ g C} \\ \text{τα} & 100 \text{ g} & \text{»} & 48,6 \text{ g C} \end{array}$$

και άρα ισχύει η σχέση:

$$\frac{14\lambda+44y+2}{100} = \frac{12(\lambda+y)}{48,6} \quad \text{ή } 14\lambda + 44y + 2 = 24,7 (\lambda+y) = 24,7\lambda + 24,7y$$

$$\quad \quad \quad \text{ή } 10,7\lambda - 19,3y = 2 \quad (5)$$

Από το σύστημα των εξισώσεων (1), (2), (3), (4), και (5),

$$\left. \begin{array}{l} \mu + \lambda + y - 3v = 0 \\ 2\mu + 2\lambda - 6v = -2 \\ x + 2y - v = 1 \\ 3\mu - 8x = 1 \\ 10,7\lambda - 19,3y = 2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \mu = 3, \\ \lambda = 2, \\ x = 1, \\ y = 1, \text{ και} \\ v = 2 \end{array} \quad \text{προκύπτει ότι:}$$

Δηλαδή οι μοριακοί τύποι της αλκοόλης και του οξέος είναι C_3H_8O και $C_3H_8O_2$ αντί-στοιχια. Στο μοριακό τύπο της αλκοόλης C_3H_8O αντιστοιχούν δύο ισομερή:

$CH_3CH_2CH_2OH$: η προπανόλη-1 (ή προπυλική αλκοόλη) και

$CH_3\underset{OH}{\underset{|}{|}}CHCH_3$: η προπανόλη-2 (ή ισοπροπυλική αλκοόλη)

Απ' αυτές, όπως έχομε δει πολλές φορές προηγουμένως, μόνο η δεύτερη δίνει την αλοφορμική αντίδραση. Επομένως, ο εστέρας περιέχει την προπυλική αλκοόλη. Στο μοριακό τύπο του οξέος, εξ άλλου, $C_3H_8O_2$ αντιστοιχεί μία και μόνη ένωση, το προπανικό οξύ: CH_3CH_2COOH .

Επομένως, ο ζητούμενος εστέρας είναι ο **προπανικός προπυλεστέρας**:

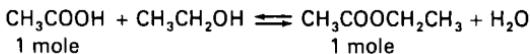


4. Θερμαίνεται 1 g ο οξικού οξέος με περίσσεια αιθυλικής αλκοόλης. Το σώμα, που προκύπτει, αφού απομονωθεί, θερμαίνεται με 35,6 ml διαλύματος $N/2 KOH$, μέχρις ότου αντιδράσει πλήρως. Για την εξουδετέρωση της περίσσειας του KOH καταναλώθηκαν 7,8 ml κανονικού διαλύματος H_2SO_4 . Να προσδιορισθεί το ποσόν του οξικού οξέος, που έλαβε μέρος στην αντίδραση.

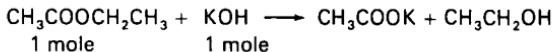
Λύση:

Το οξικό οξύ εστεροποιείται, όπως είναι γνωστό, από την αιθυλική αλκοόλη σύμφω-

να με την αμφίδρομη αντίδραση:



Ο οξικός αιθυλεστέρας, που λαμβάνεται, σαπωνοποιείται από το KOH σύμφωνα με την αντίδραση:



Στα 7,8 ml κανονικού διαλύματος H_2SO_4 περιέχονται $7,8/1000 = 0,0078$ g .eq. H_2SO_4 . Επειδή, όμως, 1 g .eq. οξέος εξουδετερώνει 1 g .eq. βάσεως, τα $0,0078$ g .eq. H_2SO_4 εξουδετερώνουν $0,0078$ g .eq. KOH.

Όμως, στα 35,6 ml N/2 διαλύματος KOH περιέχονται $35,6/1000 \cdot 1/2 = 0,0178$ g .eq. KOH.

Επομένως για τη σαπωνοποίηση του εστέρα καταναλώθηκαν:

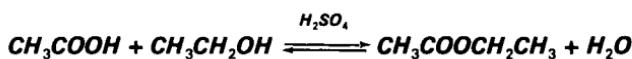
$$0,0178 - 0,0078 = 0,01 \text{ g .eq. KOH}$$

Επειδή, όμως, το KOH είναι μονόξινη βάση: $1 \text{ g .eq. KOH} = 1 \text{ mole KOH}$, άρα $0,01 \text{ g .eq. KOH} = 0,01 \text{ moles KOH}$.

Αφού 1 mole KOH σαπωνοποιεί 1 mole εστέρα, τα $0,01 \text{ moles KOH}$ θα σαπωνοποιούν $0,01 \text{ moles}$ εστέρα, που προέρχονται από την εστεροποίηση $0,01 \text{ moles}$ CH_3COOH . Το μοριακό βάρος του CH_3COOH είναι ίσο προς 60.

Επομένως αντέδρασαν $0,01 \cdot 60 = 0,6 \text{ g οξικού οξέος}$.

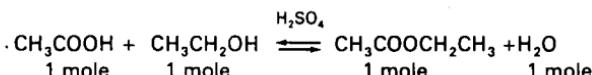
5. Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος η σταθερά ισορροπίας της αμφίδρομης αντιδράσεως:



είναι ίση με 4. Ποιο είναι το βάρος της αιθυλικής αλκοόλης, που πρέπει να αναμιχθεί με 6 g οξικού οξέος για να είναι μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας η απόδοση της εστεροποιήσεως ίση προς 99%;

Λύση:

Το μοριακό βάρος του οξικού οξέος είναι ίσο προς 60. Έτσι, τα $6 \text{ g CH}_3\text{COOH}$ είναι $6/60 = 0,1 \text{ moles}$. Επομένως για να είναι η απόδοση της εστεροποιήσεως ίση προς 99% θα πρέπει $0,1 \cdot 99/100 = 0,099 \text{ moles}$ οξέος να μετατραπούν σε εστέρα. Σύμφωνα με την αντίδραση εστεροποιήσεως:



τα $0,099 \text{ moles}$ CH_3COOH αντιδρούν με $0,099 \text{ moles}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ και δίνουν $0,099 \text{ moles}$ $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ και $0,099 \text{ moles}$ εστέρα.

Αν υποτεθεί ότι η απαιτούμενη ποσότητα της αλκοόλης για την πραγματοποίηση της αποδόσεως εστεροποιήσεως είναι ίση προς x moles, τότε περισσεύουν:

$$x - 0,099 \text{ moles } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \quad \text{και: } 0,1 - 0,099 = 0,001 \text{ mole } \text{CH}_3\text{COOH}$$

Έτσι, ισχύει η σχέση:

$$\frac{C_{\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 4 \quad \text{ή} \quad \frac{0,099 \cdot 0,099}{(x-0,099) \cdot 0,001} = 4 \quad \text{ή}$$

$$0,099^2 = 4 \cdot 0,001x - 4 \cdot 0,001 \cdot 0,099 \quad \text{ή}$$

$$0,004x - 0,000396 = 0,009801 \quad \text{ή}$$

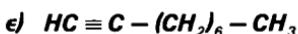
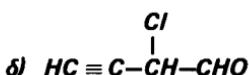
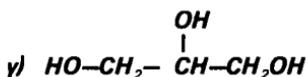
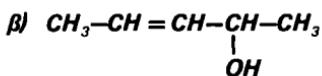
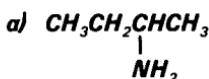
$$0,004x \approx 0,01 \quad \text{ή} \quad x = 2,5$$

Δηλαδή απαιτούνται 2,5 moles $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ή: δεδομένου ότι το μοριακό βάρος της $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ είναι ίσο προς 46, απαιτούνται $2,5 \cdot 46 = 115 \text{ g } \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Επομένως, αν διαθέτομε 6 g CH_3COOH και θέλουμε να το μετατρέψουμε σε οξικό αιθυλεστέρα με απόδοση 99% χρειαζόμαστε 115 g αιθυλικής αλκοόλης. Δηλαδή μάζα αιθυλικής αλκοόλης μεγαλύτερη κατά $(115-6) \cdot 100/6 = 1816,67\%$ από τη μάζα του οξικού οξέος.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΤΡΙΤΟ
ΟΠΤΙΚΗ ΙΣΟΜΕΡΕΙΑ**

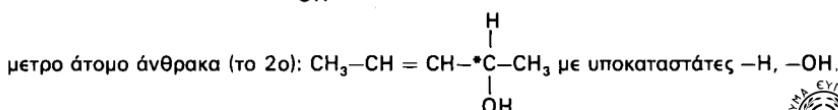
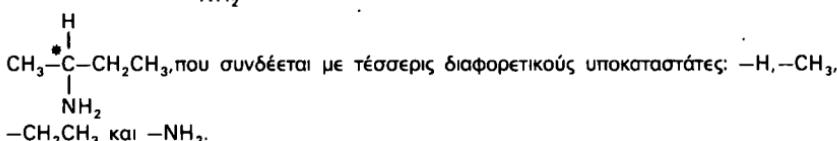
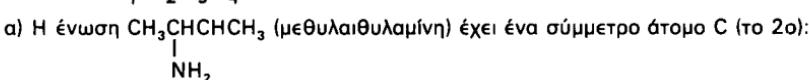
1. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις παρουσιάζουν οπτικά ισομερή; Σημειώστε σ' αυτές το ασύμμετρο άτομο C, αν υπάρχει, και δείξτε τους υποκαταστάτες τους:



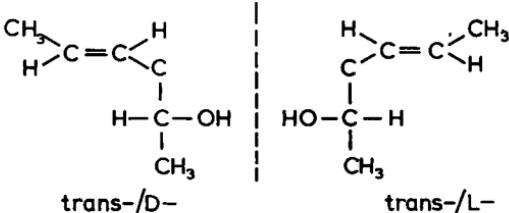
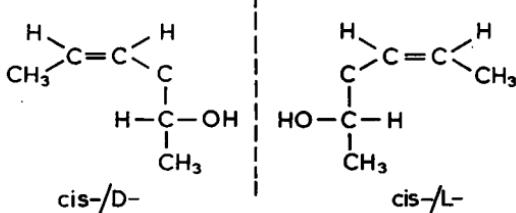
Αν η ένωση β) πιστεύεται ότι απαντά με τη μορφή στερεοϊσομερών, ποια είναι αυτά; Δώστε τους στερεοχημικούς τους τύπους.

Λύση:

1	2	3	4
---	---	---	---



$-\text{CH}_3$ και $-\text{HC} = \text{CHCH}_3$. Αφ' ετέρου, η ένωση αυτή λόγω του διπλού δεσμού, που περιέχει, εμφανίζεται με τη μορφή δύο γεωμετρικών ισομερών (cis και trans), στο καθένα από τα οποία αντιστοιχούν δύο οπτικοί αντίποδες:



γ) Η ένωση $\text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH}$ (γλυκερίνη) δεν περιέχει ασύμμετρα άτομα άνθρακα, γιατί κάθε άτομο άνθρακα αυτής περιλαμβάνει 2 όμοιους υποκαταστάτες: δύο άτομα H τα δύο ακραία και δύο υδροξυμεθυλομάδες ($-\text{CH}_2\text{OH}$) το μεσαίο.

δ) Η ένωση $\text{HC} \equiv \text{C}-\overset{4}{\underset{1}{\text{CH}}}-\overset{3}{\underset{2}{\text{CH}}}-\overset{2}{\underset{3}{\text{CHO}}} \equiv \text{C}-\overset{1}{\underset{4}{\text{Cl}}}$ έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα (το 2o):

$\text{HC} \equiv \text{C}-\overset{4}{\underset{1}{\text{C}}}-\overset{3}{\underset{2}{\text{CHO}}} \equiv \text{C}-\overset{1}{\underset{4}{\text{Cl}}}$, που συνδέεται με τους 4 διαφορετικούς υποκαταστάτες: $-\text{H}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CHO}$ και $-\text{C} \equiv \text{CH}$.

ε) Η ένωση $\text{CH} \equiv \text{C}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ δεν έχει ασύμμετρα άτομα άνθρακα, γιατί τα άτομα άνθρακα αυτής είτε ανήκουν στον τριπλό δεσμό ή έχουν όμοιους υποκαταστάτες.

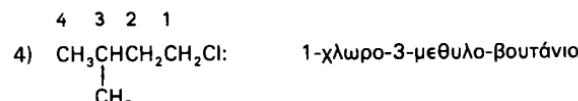
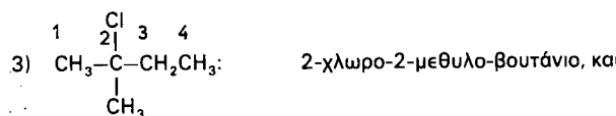
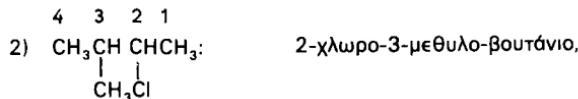
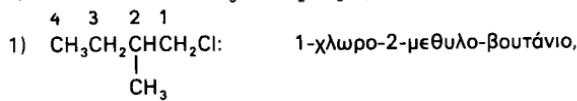
στ) Η ένωση $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{4}{\underset{1}{\text{C}}}-\overset{3}{\underset{2}{\text{CHCOOH}}} \equiv \text{C}-\overset{2}{\underset{3}{\text{CH}_3}}$ έχει ένα ασύμμετρο άτομο C (το 2o):

$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{4}{\underset{1}{\text{C}}}-\overset{3}{\underset{2}{\text{COOH}}} \equiv \text{C}-\overset{2}{\underset{3}{\text{CH}_3}}$, που συνδέεται με τους υποκαταστάτες $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ και $-\text{COOH}$.

2. Ποια: α) από τα μονοχλωροπαράγωγα του ισοπεντανίου, β) τα διχλωροπαράγωγα του προπανίου και γ) τα διχλωροπαράγωγα του κανονικού πεντανίου είναι οπτικά ενεργά; Δείξτε τα ασύμμετρα άτομα άνθρακα και τους υποκαταστάτες τους.

Λύση:

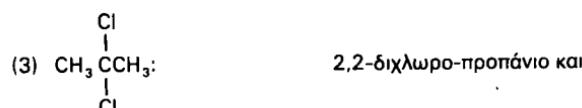
a) Το ισοπεντάνιο: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ έχει τα εξής μονοχλωροπαράγωγα:



Απ' αυτά τα δύο πρώτα έχουν από ένα ασύμμετρο άτομο όνθρακα:



β) Το προπάνιο: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ έχει τα εξής διχλωροπαράγωγα:

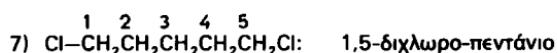
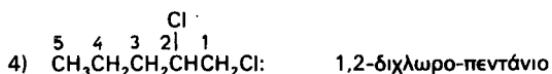
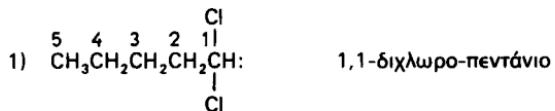




Απ' αυτά μόνο το τελευταίο, έχει ένα ασύμμετρο άτομο άνθρακα: $\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Cl}$

με υποκαταστάτες $-\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ και $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

γ) Το κανονικό πεντάνιο: $\overset{5}{\text{CH}_3}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}_3}$ έχει τα εξής διχλωροπαράγωγα:

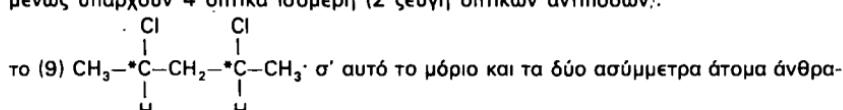
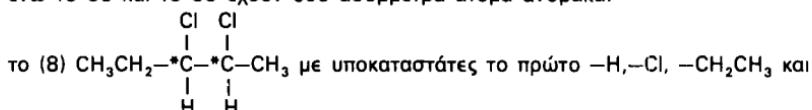




Απ' αυτά το 4ο, το 5ο και το 6ο έχουν ένα ασύμμετρο ατόμο άνθρακα:



ενώ το 8ο και το 9ο έχουν δύο ασύμμετρα άτομα άνθρακα:



3. Μία αλκοόλη με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ είναι οπικά ενεργός. Ποιος είναι ο συντακτικός της τύπος και ποια είναι τα οπικά ισομερή της;

Λύση:

Πρόκειται για μία βουτανόλη C_4H_9OH . Οι ισομερείς βουτανόλες είναι:

α) Αυτές που προέρχονται από το κανονικό βουτάνιο $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$: βουτανόλη-1,

2) $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \end{array}$: βουτανόλη-2

και

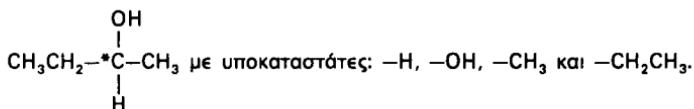


β) Αυτές που προέρχονται από το ισο-βουτάνιο: CH_3CHCH_3

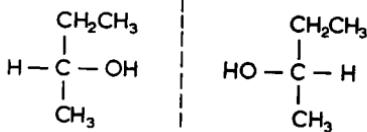
(3) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{OH} \end{array}$: 2-μεθυλο-προπανόλη-1 και

(4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$: 2-μεθυλο-προπανόλη-2

Όπως διαπιστώνεται εύκολα, η μοναδική από τις ισομερείς βουτανόλες, που έχει ασύμμετρο άτομο άνθρακα, είναι η βουτανόλη-2:



Τα οπτικά της ισομερή, επομένως είναι:



D-βουτανόλη-2

L-βουτανόλη-2

4. Διαλύεται ποσότητα ίση προς 1,5 g μιας οπτικά ενεργού ουσίας σε αιθυλική αλκοόλη, έτσι ώστε να προκύψουν 50 ml διαλύματος. Να υπολογισθούν: α) Η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας στη θερμοκρασία των 20°C και για μονοχρωματική ακτινοβολία Na, αν η γωνία στροφής του εππέδου του πολωμένου φωτός βρέθηκε ίση προς + 2,79° και το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου ήταν ίσο με 10 cm, και β) η γωνία στροφής, αν το μήκος του σωλήνα ήταν 5 cm ή αν ο όγκος του διαλύματος ήταν 150 ml.

Λύση:

α) Όπως είναι γνωστό, η ειδική στροφική ικανότητα [α] για ένα διάλυμα μιας οπτικά ενεργού ουσίας δίνεται από τη σχέση:

$$[\alpha] = \frac{100 \cdot a}{l \cdot C}$$

όπου $a = 2,79^\circ$ (γωνία στροφής), $l = 10 \text{ cm} = 1 \text{ dm}$ (το μήκος του σωλήνα του πολωσιμέτρου) και C η περιεκτικότητα κ.ο. του διαλύματος: αφού στα 50 ml διαλύματος υπάρχουν 1,5 g ουσίας στα 100 ml διαλύματος θα υπάρχουν $2 \cdot 1,5 = 3 \text{ g}$ ουσίας, δηλαδή $C = 3\%$ κ.ο. Άρα:

$$[a] = \frac{100 \cdot 2,79}{1 \cdot 3} = + 93^\circ$$

β) Η ειδική στροφική ικανότητα της ουσίας είναι μία σταθερά, που εξαρτάται μόνο από τη φύση του διαλύτη (αιθυλική αλκοόλη), τη θερμοκρασία και το μήκος κύματος της μονοχρωματικής ακτινοβολίας. Όταν αυτές οι παράμετροι διατηρούνται σταθερές, η ειδική στροφική ικανότητα είναι η ίδια και η γωνία στροφής υπολογίζεται εύκολα από τη σχέση:

$$a = \frac{l \cdot C \cdot [a]}{100}$$

Έτσι:

$a_v = l = 5 \text{ cm} = 0,5 \text{ dm}$, $C = 3\%$ είναι:

$$a = \frac{0,5 \cdot 3 \cdot 93}{100} = + 1,395^\circ$$

και $a_v = l = 10 \text{ cm} = 1 \text{ dm}$, $C = 1\%$ (αφού στα 150 ml διαλύματος υπάρχει 1,5 g ουσίας στα 100 ml διαλύματος υπάρχουν $1,5 \cdot 100/150 = 1 \text{ g}$, δηλαδή 1%) και

$$a = \frac{1 \cdot 1 \cdot 93}{100} = + 0,93^\circ$$

5. Ποια είναι η σύσταση ενός μίγματος – όχι ρακεμικού – που περιέχει τους δύο οπτικούς αντίποδες του 2-βρωμο-οκτανίου, αν είναι γνωστό ότι η ειδική στροφική ικανότητα του (-) οπτικού ισομερούς είναι ίση με -36° , ενώ η ειδική στροφική ικανότητα του μίγματος είναι ίση με $+18^\circ$;

Λύση:

Εφ' όσον η ειδική στροφική ικανότητα του (-) οπτικού αντίποδα είναι ίση προς -36° , η ειδική στροφική ικανότητα του (+) οπτικού αντίποδα θα είναι προφανώς: $+36^\circ$. Αν επρόκειτο για ισομοριακό μίγμα των δύο οπτικών αντιπόδων, η ειδική στροφική ικανότητα αυτού θα ήταν ίση με 0. Αφού, όμως, τώρα είναι ίση με $+18^\circ$, σημαίνει ότι το (+) ισομερές βρίσκεται σε μεγαλύτερη αναλογία.

Επειδή η στροφική ικανότητα 1 mole του (+) ισομερούς εξουδετερώνεται από εκείνη 1 mole του (-) ισομερούς, σκεπτόμαστε ως εξής:

Έστω ότι τα 100 moles του μίγματος περιέχουν $x \cdot 100$ moles από το (+) ισομερές και άρα $(1-x) \cdot 100$ moles από το (-) ισομερές: επομένως θα ισχύει η σχέση:

$$x \cdot (+36) + (1 - x) \cdot (-36) = + 18 \text{ ή}$$

$$36x - 36 + 36x = 18 \text{ ή } 72x = 54$$

$$\text{ή } x = 54/72 \text{ ή } x = 3/4.$$

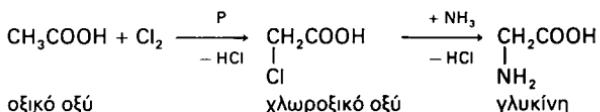
Άρα το μίγμα αποτελείται κατά 75% από το (+) ισομερές και κατά 25% από το (-) ισομερές.

**ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΔΕΚΑΤΟ ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΑΙ ΔΕΚΑΤΟ ΠΕΜΠΤΟ
ΑΖΩΤΟΥΧΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ
AMINOΞΕΑ**

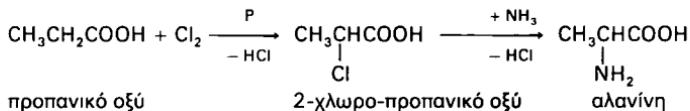
1. Να παρασκευασθούν τα αμινοξέα: α) γλυκίνη, β) αλανίνη και γ) λευκίνη· γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις.

Λύση:

α) Η γλυκίνη είναι δυνατό να παρασκευασθεί από το οξικό οξύ ως εξής:

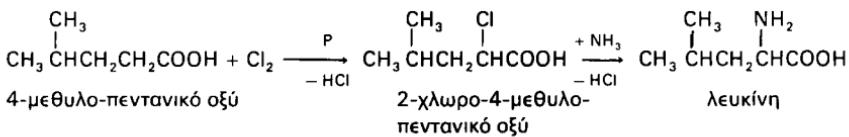


β) Η αλανίνη παρασκευάζεται από το προπανικό οξύ ως εξής:



και

γ) Η λευκίνη παρασκευάζεται από το 4-μεθυλο-πεντανικό οξύ ως εξής:

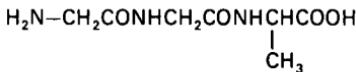


2. Ένα τριπεπτίδιο, όταν υποστεί υδρόλυση, δίνει δύο μόρια γλυκίνης και ένα μόριο αλανίνης. Ποιοι είναι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι, που μπορεί να έχει το διπεπτίδιο;

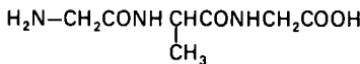
Λύση:

Όπως είναι γνωστό, ένα πεπτίδιο σχηματίζεται, όταν αντιδράσει η αμινομάδα του ενός αμινοξέος με το καρβοξύλιο του άλλου. Σ' ένα τριπεπτίδιο το αμινοξύ, που βρίσκεται στο μέσον του μορίου του έχει ενωμένα τόσο το καρβοξύλιο όσο και την αμινομάδα του· αντίθετα τα ακραία αμινοξέα διαθέτουν ελεύθερα είτε την αμινομάδα τους ή το καρβοξύλιό τους. Έτσι, έχουμε τους παρακάτω τρεις συνδυασμούς:

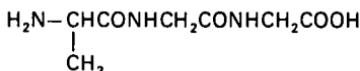
α) Γλυκίνη – Γλυκίνη – Αλανίνη:



β) Γλυκίνη – Αλανίνη – Γλυκίνη:



γ) Αλανίνη – Γλυκίνη – Γλυκίνη:



3. Η ανάλυση 0,45 g μιας αζωτούχου οργανικής ενώσεως οδήγησε στο σχηματισμό 0,88 g CO₂, 0,63 g H₂O και 0,17 g NH₃. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως. β) Ο μοριακός τύπος αυτής, αν είναι γνωστό ότι 1 lt της ουσίας σε αέρια κατάσταση ζυγίζει 2 g, υπολογισμένο στις κανονικές συνθήκες τέσεως και θερμοκρασίας και γ) οι δυνατοί συντακτικοί τύποι, που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο, που προσδιορίσθηκε.

Λύση:

α) Τα ατομικά βάρη του άνθρακα, του υδρογόνου και του αζώτου είναι αντίστοιχα 12, 1 και 14, ενώ τα μοριακά βάρη του CO₂, του H₂O και της NH₃ είναι 44, 18 και 17 αντίστοιχα. Έτσι, έχουμε:

στα	44	g	CO ₂	περιέχονται	12	g	C,
στα	0,88	g	CO ₂	»	x	g	C,
στα	18	g	H ₂ O	»	2	g	H,
στα	0,63	g	H ₂ O	»	y	g	H,
στα	17	g	NH ₃	»	14	g	N,
στα	0,17	g	NH ₃	»	z	g	N.

και

$$x = \frac{12 \cdot 0,88}{44} = 0,24 \text{ g C}, \quad y = \frac{2 \cdot 0,63}{18} = 0,07 \text{ g H} \text{ και}$$

$$z = \frac{14 \cdot 0,17}{17} = 0,14 \text{ g N}$$

Έτσι, στα 0,45 g ενώσεως περιέχονται 0,24 g C, 0,07 g H και 0,14 g N ή:

$$\frac{0,24}{12} = 0,02 \text{ g.at. C}, \quad \frac{0,07}{1} = 0,07 \text{ g.at. H} \quad \text{και} \quad \frac{0,14}{14} = 0,01 \text{ g.at. N}$$

Επομένως η αναλογία g.at και άρα και η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής

ενώσεως είναι:

$$C \div H \div N = \frac{0,02}{0,01} \div \frac{0,07}{0,01} \div \frac{0,01}{0,01} = 2 \div 7 \div 1$$

Άρα ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: $(C_2H_7N)x$.

β) Αν είναι M το μοριακό βάρος της ενώσεως, τότε στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσεως:

To 1 lt ατμών της ουσίας ζυγίζει 2 g
και τα 22,4lt » » » ζυγίζουν M g

άρα:

$$M = 2 \cdot 22,4 = 44,8$$

Αφ' ετέρου, το μοριακό βάρος της ουσίας εκφρασμένο ως συνάρτηση του v είναι:

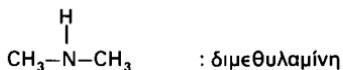
$$(2,12 + 7,1 + 1,14)v = 45v. \text{ Άρα } 44,8v = 45 \text{ ή } v = 1.$$

Άρα ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι: C_2H_7N .

γ) Στον παραπάνω μοριακό τύπο αντιστοιχούν οι συντακτικοί τύποι:



και



4. Μέσα σ' ένα ευδιόμετρο εισάγεται μίγμα μεθανίου και δικυανίου μαζί με $50 \text{ cm}^3 O_2$. Μετά τη δημιουργία ηλεκτρικού σπινθήρα και ψύξη του σωλήνα στους $0^\circ C$, ο όγκος των αερίων μέσα στο ευδιόμετρο παραμένει ίσος προς 43 cm^3 . Μέσα στο σωλήνα εισάγεται στη συνέχεια δάλυμα KOH, οπότε ο όγκος των αερίων μειώνεται στα 12 cm^3 , τέλος, εισάγεται και λευκός φωσφόρος, που απορροφά ακόμη 4 cm^3 . Να υπολογισθούν: α) H κ.ο. σύσταση του μεθανίου και του δικυανίου και β) το βάρος του νερού, που σχηματίσθηκε κατά την καύση. Όλοι οι όγκοι έχουν μετρηθεί στις κανονικές συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας.

Λύση:

Οι αντιδράσεις καύσεως των συστατικών του μίγματος είναι οι ακόλουθες:



Εστω ότι το αρχικό μίγμα αποτελείται από $x \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ και $y \text{ cm}^3 (\text{CN})_2$ μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Επομένως:

Τα $x \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ απαιτούν $2x \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ και δίνουν $x \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$ και τα $y \text{ cm}^3 (\text{CN})_2$ απαιτούν $2y \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ και δίνουν $2y \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$

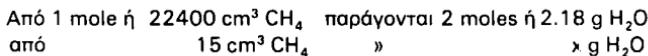
Έτσι, συνολικά απαιτούνται $2(x + y) \text{ cm}^3 \text{ O}_2$ και παράγονται $(x + 2y) \text{ cm}^3 \text{ CO}_2$. Μετά την καύση και την ψύξη του μίγματος παραμένουν 43 cm^3 αερίων, που αποτελούνται από CO_2 , N_2 και O_2 , που περίσσεψε από την καύση. Απ' αυτά τα $43 - 12 = 31 \text{ cm}^3$ είναι CO_2 , γιατί απορροφώνται από το διάλυμα του KOH, ενώ τα 4 cm^3 είναι O_2 , επειδή απορροφώνται από το φωσφόρο επομένως καταναλώθηκαν $50 - 4 = 46 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$.

Έτσι, προκύπτει το σύστημα των εξισώσεων:

$$\left. \begin{array}{l} 2(x+y) = 46 \\ x + 2y = 31 \end{array} \right\} \begin{array}{l} x + y = 23 \\ x + 2y = 31 \end{array} \quad \begin{array}{l} \text{από το οποίο } x = 15 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4 \\ \text{προκύπτει ότι: } y = 8 \text{ cm}^3 (\text{CN})_2 \end{array}$$

Δηλαδή στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως το μίγμα αποτελείται από $15 \text{ cm}^3 \text{ CH}_4$ και $8 \text{ cm}^3 (\text{CN})_2$.

β) Το μοριακό βάρος του νερού, που παράγεται μόνο από την καύση του CH_4 , είναι ίσο προς 18· έτσι, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:



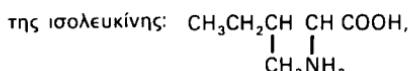
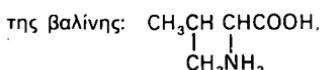
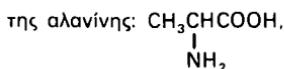
και

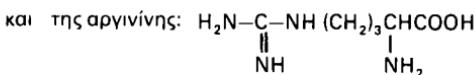
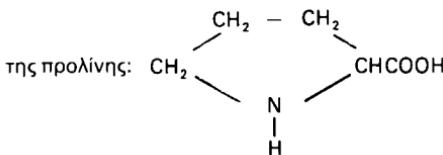
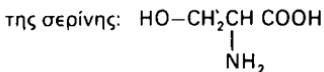
$$x = \frac{2 \cdot 18 \cdot 15}{22400} \quad 0,024 \text{ g H}_2\text{O}$$

5. Η πλήρης υδρόλυση 100 g μιας πρωτεΐνης έδωσε τα παρακάτω αμινοξέα: $3,01 \text{ g}$ γλυκίνης, $0,89 \text{ g}$ αλανίνης, $3,68 \text{ g}$ βαλίνης, $1,28 \text{ g}$ ισολευκίνης, $7,29 \text{ g}$ σερίνης, $6,9 \text{ g}$ προλίνης και $86,4 \text{ g}$ αργινίνης. Να βρεθούν: α) Η σχετική αναλογία μορίων των διαφόρων αμινοξέων στο μόριο της πρωτεΐνης και β) αν υποτεθεί ότι το μοριακό βάρος της πρωτεΐνης είναι 10000 , πόσα μόρια από το κάθε αμινοξύ περιλαμβάνει το μόριο της πρωτεΐνης;

Λύση:

α) Τα μοριακά βάρη της γλυκίνης: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$,





είναι αντίστοιχα 75, 89, 117, 131, 105, 115 και 174. Επομένως τα 100 g της πρωτεΐνης, όταν υδρολύονται δίνουν:

$$\frac{3,01}{75} = 0,04 \text{ mole γλυκίνης.}$$

$$\frac{0,89}{89} = 0,01 \text{ mole αλανίνης.}$$

$$\frac{3,68}{117} \cong 0,03 \text{ mole βαλίνης.}$$

$$\frac{1,28}{131} = 0,01 \text{ mole ισολευκίνης.}$$

$$\frac{7,29}{105} = 0,07 \text{ mole σερίνης.}$$

$$\frac{6,9}{115} = 0,06 \text{ mole προλίνης και}$$

$$\frac{86,4}{174} \simeq 0,5 \text{ mole αργινίνης.}$$

Δηλαδή η αναλογία μορίων των παραπάνω επτά αμινοξέων στο μόριο της πρωτεΐνης είναι:

$$\text{γλυκίνη} \div \text{αλανίνη} \div \text{βαλίνη} \div \text{ισολευκίνη} \div \text{σερίνη} \div \text{προλίνη} \div \text{αργινίνη} =$$

$$= \frac{0,04}{0,01} \div \frac{0,01}{0,01} \div \frac{0,03}{0,01} \div \frac{0,01}{0,01} \div \frac{0,07}{0,01} \div \frac{0,06}{0,01} \div \frac{0,50}{0,01}$$

$$= 4 \div 1 \div 3 \div 1 \div 7 \div 6 \div 50$$

Δηλαδή στο μόριο της πρωτεΐνης η αναλογία μορίων των επτά αμινοξέων είναι:

$$(\text{γλυκίνη}) \div (\text{αλανίνη}) \div (\text{βαλίνη}) \div (\text{ισολευκίνη}) \div (\text{σερίνη}) \div (\text{προλίνη}) \div (\text{αργινίνη}) = 4 \div 1 \div 3 \div 1 \div 7 \div 6 \div 50.$$

β) Αφού τα 100 g πρωτεΐνης προέρχονται από την ένωση 0,04 mole γλυκίνης, 0,01 mole αλανίνης, 0,03 mole βαλίνης, 0,01 mole ισολευκίνης, 0,07 mole σερίνης, 0,06 mole προλίνης και 0,5 mole αργινίνης, τα 10.000 (= 100.100) g ή το 1 mole πρωτεΐνης θα προέρχεται από την ένωση $0,04 \cdot 100 = 4$ moles γλυκίνης, $0,01 \cdot 100 = 1$ mole αλανίνης, $0,03 \cdot 100 = 3$ moles βαλίνης, $0,01 \cdot 100 = 1$ mole ισολευκίνης,

$0,07 \cdot 100 = 7$ moles σερίνης, $0,06 \cdot 100 = 6$ moles προλίνης και $0,5 \cdot 100 = 50$ moles αργινίνης.

Δηλαδή στα μόρια της πρωτεΐνης με μοριακό βάρος ίσο με 10000 περιέχονται 4 μόρια γλυκίνης, 1 μόριο αλανίνης, 3 μόρια βαλίνης, 1 μόριο ισολευκίνης, 7 μόρια σερίνης, 6 μόρια προλίνης και 50 μόρια αργινίνης.

Πράγματι, το μοριακό βάρος του μορίου της πρωτεΐνης θα είναι ίσο με το άθροισμα των μοριακών βαρών των ($4 + 1 + 3 + 1 + 7 + 6 + 50 =$) 72 αμινοξέων που περιέχει: ($4.75 + 1.89 + 3.117 + 1.131 + 7.105 + 6.115 + 50.174 =$) 10996 μείον τα μοριακά βάρη των μορίων του H_2O , που αφαιρούνται, για να σχηματισθεί η πρωτεΐνη. ($72 - 1 = 71$, δηλαδή $71 \cdot 18 = 1278$ ήτοι $10996 - 1278 = 9718 \approx 10000$ · η απόκλιση $282100/10000 = 2,82\%$ δικαιολογείται από τα σφάλματα των πειραματικών μετρήσεων καθώς και από τις στρογγυλεύσεις κατά τις πράξεις.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΚΤΟ

ΥΔΑΤΑΝΘΡΑΚΕΣ

1. Μέσα σε τέσσερις δοκιμαστικούς σωλήνες υπάρχουν διαλύματα: α) Γλυκόζη. β) Φρουκτόζης. γ) Καλαμοσακχάρου και δ) αμύλου. Πώς μπορούμε να διαπιστώσουμε ποιο διάλυμα περιέχει ο κάθε σωλήνας;

Λύση:

Αρχικά σε ένα μικρό δείγμα από το περιεχόμενο του κάθε σωλήνα προσθέτομε μικρή ποσότητα ιαδίου. Το δείγμα, που αποκτά κυανή απόχρωση, είναι το άμυλο, γιατί, όπως είναι γνωστό, το άμυλο χρωματίζεται κυανό, όταν έρχεται σε επαφή με το J_2 . Έτσι, διαπιστώνται ποιος από τους 4 σωλήνες περιέχει το άμυλο.

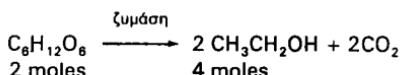
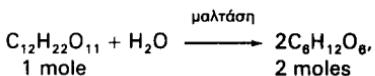
Στη συνέχεια σε άλλο ένα δείγμα από το περιεχόμενο των τριών υπολοίπων σωλήνων προσθέτομε φελίγγειο υγρό ή αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$. Παρατηρούμε ότι στα δύο από τα τρία δείγματα καταβυθίζεται κεραμέρυθρο ίζημα (Cu_2O) ή δημιουργείται κάτοπτρο αργύρου αντίστοιχα. Το τρίτο, που δεν ανάγει το φελίγγειο υγρό ή το $AgNO_3$, είναι το διάλυμα του καλαμοσακχάρου, που, όπως έχουμε μάθει, δεν είναι αναγωγικό σάκχαρο. Αντίθετα τόσο η γλυκόζη, όσο και η φρουκτόζη ανάγουν το φελίγγειο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του $AgNO_3$.

Τέλος, οι δυο σωλήνες, που απομένουν, περιέχουν τα διαλύματα της γλυκόζης και της φρουκτόζης: αυτά μπορούμε να τα ξεχωρίσουμε με τη βοήθεια του πολωσίμετρου: η γλυκόζη στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός δεξιά, ενώ η φρουκτόζη το στρέφει αριστερά, ή με επίδραση βρωμιούχου νερού, που ανάγεται μόνο από τη γλυκόζη.

2. Να προσδιορισθεί ο όγκος της αιθυλικής αλκοόλης, της οποίας η πυκνότητα είναι ίση προς $0,8 \text{ g/ml}$, που θα προκύψει από τη ζύμωση 1 kg μαλτόζης.

Λύση:

Όπως είναι γνωστό, η μαλτόζη ζυμώνται αρχικά προς γλυκόζη με τη βοήθεια του ενζύμου «μαλτάση»: στη συνέχεια η γλυκόζη υφίσταται την αλκοολική ζύμωση από το ένζυμο «ζυμάση» και μετατρέπεται σε αιθυλική αλκοόλη:



Τα μοριακά βάρη της μαλτόζης και της αιθυλικής αλκοόλης είναι αντίστοιχα 342 και 46. Έτσι, έχουμε με συνδυασμό των δύο παραπάνω αντιδράσεων:

Από 1 mole ή 342 g μαλτόζης παράγονται 4 moles ή 4 · 46 g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
 από 1 kg = 1000 g » » x g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

kai

$$x = \frac{4 \cdot 46 \cdot 1000}{342} = 538,012 \text{ g αιθυλικής αλκοόλης,}$$

της οποίας ο όγκος προσδιορίζεται από τη σχέση:

$$d \equiv m/N \quad n \equiv m/d$$

όπου $m = 538,012$ g και $d = 0,8$ g/ml; όρα:

$$V = \frac{538,012}{0,8} = 672,5 \text{ ml} \quad \text{et} \quad 0,6725 \text{ l} \text{ de} \text{ } CH_3CH_2OH$$

3. Ποσότητα καλαμοσακχάρου βάρους ίσου προς 20 g, όταν θερμαίνεται, δίνει 11,58 g υδρατμών κι αφήνει υπόλειμμα 8,42 g άνθρακα. Να προσδιορισθούν: α) Ο εμπειρικός του τύπος και β) ο μοριακός του τύπος, αν βρέθηκε ότι ποσότητα απ' αυτό ίση προς 80 g, όταν διαλύεται σε νερό, έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα δύκου ίσου προς 500 ml, δίνει ωσμωτική πίεση ίση προς 11,25 atm στη θερμοκρασία των 20°C.

August

a) Τα ατομικά βάρη του C και του H είναι 12 και 1 αντίστοιχα, ενώ το μοριακό βάρος του νερού είναι ίσο προς 18: έτσι:

Στα 18 g H_2O περιέχονται 2 g H,
στα 11,58 g H_2O » x g H

ka!

$$x = \frac{2 \cdot 11,58}{18} = 1,2867 \text{ g H}$$

Έτσι, στα 20 g καλαμοσακχάρου περιέχονται 8,42 g C (που εμφανίζονται ως στερεό υπόλειμμα κατά την απανθράκωση), 1,2867 g H και άρα $20 - (8,42 + 1,2867) = 10,2933$ g O (το ατομικό βάρος του O είναι 16) ή:

$$\frac{8,42}{12} = 0,7017 \text{ g.at.C.} \quad \frac{1,2867}{1} = 1,2867 \text{ g.at.H} \quad \text{kai}$$

$$\frac{10,2933}{16} = 0,6433 \text{ g.at.O}$$

Επομένως η αναλογία g.at. και άρα η αναλογία ατόμων στο μόριο του υδατάνθρακα είναι:

$$C \div H \div O = \frac{0,7017}{0,6433} \div \frac{1,2867}{0,6433} \div \frac{0,6433}{0,6433} = 1,091 \div 2 \div 1 \text{ ή } 12 \div 22 \div 11$$

Έτσι, ο εμπειρικός τύπος του υδατάνθρακα είναι $(C_{12}H_{22}O_1)_v$.

β) Το μοριακό βάρος του υδατάνθρακα, είναι δυνατό να προσδιορισθεί με βάση τη σχέση του Van't Hoff, που δίνει την ωσμωτική πίεση ενός διαλύματος:

$$\Pi V = nRT$$

ή, όπως είδαμε στην άσκηση 10 του 2ου κεφαλαίου:

$$\Pi V = \frac{m}{M} \cdot RT \quad \text{ή}$$

$$\text{ή } M = \frac{mRT}{\Pi V}$$

όπου m είναι η μάζα του υδατάνθρακα ($m = 80$ g), R η παγκόσμια σταθερά των ιδανικών αερίων ($R = 0,0821$ lt.atm/mole.grad), T η απόλυτη θερμοκρασία ($T = 20^\circ C = 293^\circ K$), Π η ωσμωτική πίεση ($\Pi = 11,25$ atm) και V ο όγκος του διαλύματος ($V = 500$ ml = 0,5 lt). επομένως έχομε:

$$M = \frac{80 \cdot 0,0821 \cdot 293}{11,25 \cdot 0,5} = 342,12$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος της ενώσεως εκφρασμένο ως συνάρτηση του v είναι $(12 \cdot 12 + 22 \cdot 1 + 11 \cdot 16)v = 342 v$.

Άρα ισχύει η σχέση $342v = 342,12$ ή $v = 1$.

Επομένως ο μοριακός τύπος του καλαμοσακχάρου είναι: $C_{12}H_{22}O_1$.

4. Η ποιοτική και ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε μία οργανική ένωση, έδειξε ότι αποτελείται κατά 40% από άνθρακα, κατά 6,7% από H και κατά 53,3% από O . Ποιος είναι ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως; Αν διαλυθούν 18 g της ενώσεως σε 100 g νερού, το διάλυμα που σχηματίζεται πήζει στους $-1,86^\circ C$. ποιο είναι το μοριακό βάρος της ενώσεως και ποιος είναι ο μοριακός της τύπος, αν η κρυοσκοπική σταθερά του νερού είναι ίση με $1,86^\circ C$; Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ενώσεως, αν διαπιστώθηκε ότι: α) Ανάγει το φελίγγειο υγρό, το $AgNO_3$ (παρουσία NH_3) αλλά και το υδατικό διάλυμα Br_2 , σχηματίζοντας ένωση με ιδιότητες οξέος, που β) κάτω από κατάλληλες συνθήκες μετατρέπεται σε εξανικό οξύ. γ) 1 mole της ενώσεως αντιδρά με 5 moles οξικού ανυδρίτη σχηματίζοντας 1 mole εστέρα. δ) Με ισχυρότερα οξειδωτικά μέσα από το φελίγγειο υγρό ή το $AgNO_3$, π.χ. διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4 οξειδώνεται προς δικαρβονικό υδροξυοξύ. Αν η ένωση αυτή αποτελεί προϊόν υδρολύσεως του καλαμοσακχάρου, ποιος είναι ο στερεοχημικός της τύπος;

Λύση:

α) Σύμφωνα με τα δεδομένα της ασκήσεως, τα 100 g της ουσίας αποτελούνται από 40 g C, 6,7 g H και 53,3 g O δεδομένου ότι τα ατομικά βάρη του C, του H και του O είναι αντίστοιχα 12, 1 και 16:

$$\frac{40}{12} = 3,33 \text{ g.at. C}, \quad \frac{6,7}{1} = 6,7 \text{ g.at H} \quad \text{και} \quad \frac{53,3}{16} = 3,33 \text{ g.at. O}$$

Έτσι, η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C : H : O = \frac{3,33}{3,33} : \frac{6,70}{3,33} : \frac{3,33}{3,33} = 1 : 2 : 1$$

Δηλαδή ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: **(CH₂O)_v**

β) Από τα δεδομένα της κρυοσκοπικής αναλύσεως είναι δυνατό να προσδιορισθεί το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως: είναι:

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_f}$$

όπου $K_f = 1,86^{\circ}\text{C}$, $m = 18 \text{ g}$, $m' = 100 \text{ g}$ και $\Delta T_f = 1,86^{\circ}\text{C}$ άρα:

$$M = 1,86 \cdot \frac{18 \cdot 1000}{100 \cdot 1,86} = 180$$

Εξάλλου, το μοριακό βάρος της ουσίας, εκφρασμένο ως συνάρτηση του M είναι: $(12 + 2 + 16)v = 30v$. Άρα:

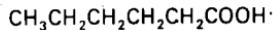
$$30v = 180 \quad \text{ή} \quad v = \frac{180}{30} \quad \text{ή} \quad v = 6$$

Επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι **C₆H₁₂O₆**.

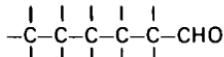
γ) Ο μοριακός τύπος, που προσδιορίσθηκε παραπάνω (C₆H₁₂O₆), αποτελεί μία ένδειξη, ότι η ένωση ανήκει στην τάξη των υδατανθράκων· η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται από τα πειράματα, που ακολουθούν:

1) Η ένωση έχει αναγωγικές ιδιότητες: το γεγονός ότι ανάγει το φελίγγειο υγρό και το αιμμανιακό διάλυμα του AgNO₃ δείχνει ότι η ένωση είτε είναι μία αλδεϋδη (περιέχει δηλαδή αλδεϋδομάδα: —CHO) ή ανήκει στις κετοεξόζες, όπως π.χ. η φρουκτόζη, που έχουν επίσης σε αντίθεση με τις κετόνες αναγωγικές ιδιότητες. Επειδή, όμως, ανάγει και το βρωμιούχο νερό, που είναι ακόμη η πιότερο αναγωγικό μέσο και δεν αντιδρά με τις κετοεξόζες, η ένωση περιέχει οπωσδήποτε αλδεϋδομάδα.

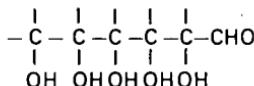
2) Το οξύ, που προκύπτει από την οξείδωση της ενώσεως από ήπια οξειδωτικά μέσα, μετατρέπεται κάτω από κατάλληλες συνθήκες σε εξανικό οξύ:



επομένως η αρχική ένωση έχει ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα της μορφής:



3) Αφού 1 mole ενώσεως αντιδρά με 5 moles οξικού ανυδρίτη σχηματίζοντας 1 mole εστέρα, θα πρέπει αυτή να φέρει 5 αλκοολικά υδροξύλια που, όπως είναι γνωστό, προκειμένου να είναι η ένωση σταθερή τοποθετούνται από ένα σε κάθε άτομο C.



4) Από τα παραπάνω άτομα άνθρακα το ένα είναι πρωτοταγές και τα υπόλοιπα δευτεροταγή, δεδομένου ότι παρουσία οξειδωτικών μέσων η ένωση μετατρέπεται σε δικαρβονικό υδροξυοξύ. Έτσι, η ένωση έχει το συντακτικό τύπο:



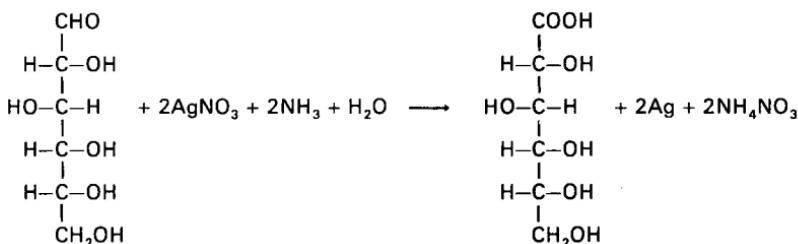
είναι δηλαδή μία αλδοεξόζη.

γ) Όπως είναι γνωστό, τα προϊόντα υδρολύσεως του καλαμοσακχάρου είναι η D(+) γλυκόζη, που είναι μία αλδοεξόζη και η D(-) φρουκτόζη, που είναι μία κετοεξόζη.

Επομένως σύμφωνα με τα παραπάνω η ζητούμενη οργανική ένωση είναι η D(+) γλυκόζη, αφού περιέχει αλδεϋδομάδα.

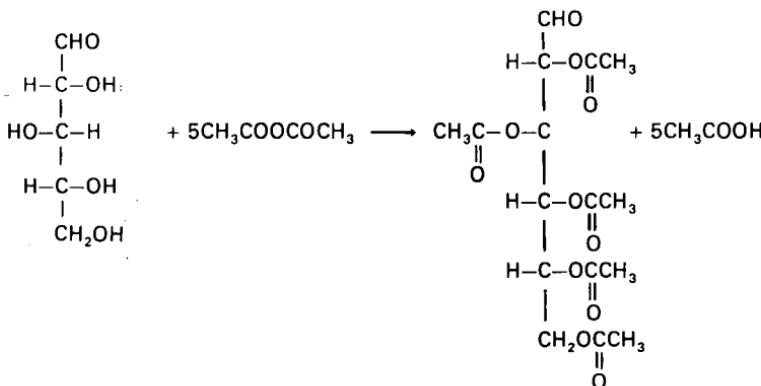
Η D(+) γλυκόζη πράγματι:

1) Ανάγει το φελίγγειο υγρό, το αμμωνιακό διάλυμα του $AgNO_3$ και το βρωμιούχο νερό· π.χ.:

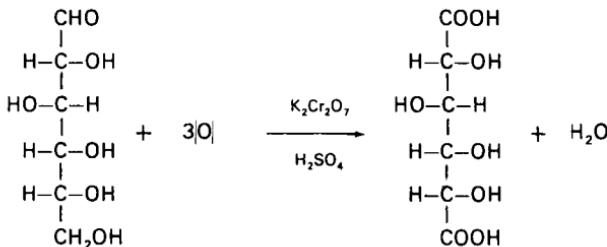


2) Έχει ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα.

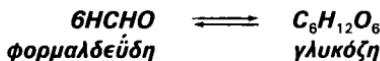
3) Αντιδρά με τον οξικό ανυδρίτη ως εξής:



4) Οξειδώνεται από υδατικό διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, ως εξής:



5. Η σταθερά της χημικής ισορροπίας (K) για την αμφίδρομη αντίδραση:



είναι ίση με $6 \cdot 10^{22}$. Πόσα moles φορμαλδεύδης υφίστανται σε 1 lt υδατικού διαλύματος γλυκόζης συγκεντρώσεως 1 M;

Αν υποτεθεί ότι x moles γλυκόζης υφίστανται διάσπαση κατά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας, σύμφωνα με την αντίδραση:



τότε σχηματίζονται $6x$ moles HCHO· έτσι, κατά την αποκατάσταση της ισορροπίας η συγκέντρωση της γλυκόζης είναι $(1-x)$ moles/lit και της φορμαλδεύδης είναι $6x$ moles/lit· έτσι, ισχύει η σχέση:

$$K = \frac{C_{C_6H_{12}O_6}}{(C_{\text{HCHO}})^6} = \frac{1-x}{(6x)^6} = 6 \cdot 10^{22}$$

Επειδή, όπως αναμένεται από την τιμή της σταθεράς της χημικής ισορροπίας, που είναι εξαιρετικά μεγάλη, η τιμή του x είναι πολύ μικρή, μπορούμε να δεχθούμε χωρίς να κάνουμε αισθητό σφάλμα ότι:

$$1 - x \approx 1$$

Άρα:

$$6 \cdot 10^{22} \cdot 6^6 \cdot x^6 = 1 \quad \text{ή} \quad x^6 = \frac{1}{6^7 \cdot 10^{22}} = \frac{1}{2,8 \cdot 10^{27}} = 3,57 \cdot 10^{-28}$$

$$\text{και } x = \sqrt[6]{3,57 \cdot 10^{-28}} = 2,66 \cdot 10^{-5}.$$

(Παρατηρούμε ότι η τιμή του x είναι πράγματι πολύ μικρότερη της μονάδας).

Επομένως η συγκέντρωση της φορμαλδεύδης στην κατάσταση ισορροπίας θα είναι ίση με:

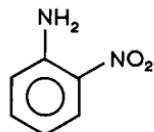
$$C_{\text{HCHO}} = 6x = 6 \cdot 2,66 \cdot 10^{-5} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ moles HCHO/lit διαλύματος.}$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΚΑΤΟ ΕΒΔΟΜΟ ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

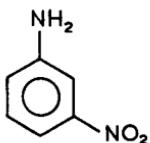
1. Δώστε τα ονόματα και τους χημικούς τύπους όλων των ισομερών: α) Νιτροανιλίνη ($H_2N-C_6H_4-NO_2$). β) Τριβρωμοβενζόλιν. γ) Διαμινοβενζοϊκών οξέων και δ) τριβρωμοχλωροβενζόλιν.

Λύση:

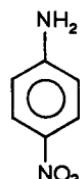
α) Οι νιτροανιλίνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχονται από το βενζόλιο με αντικατάσταση 2 ατόμων υδρογόνου του από μία αμινοομάδα και μία νιτροομάδα. Έτσι, έχουμε τρία δυνατά ισομερή:



ο-νιτροανιλίνη

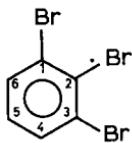


μ-νιτροανιλίνη

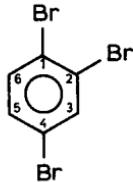


π-νιτροανιλίνη

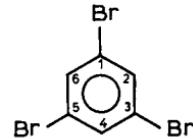
β) Στα τριβρωμοβενζόλια έχουμε ένα αρωματικό δακτύλιο με τρεις όμοιους υποκαταστάτες· πάλι έχουμε τρία δυνατά ισομερή:



1,2,3-τριβρωμοβενζόλιο



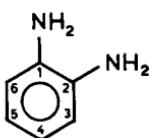
1,2,4-τριβρωμοβενζόλιο



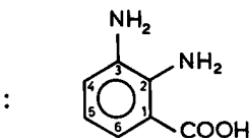
1,3,5-τριβρωμοβενζόλιο

γ) Στα διαμινοβενζοϊκά οξέα έχουμε ένα αρωματικό δακτύλιο με τρεις υποκαταστάτες: ένα καρβοξύλιο και δύο αμινομάδες. Για να βρούμε τα δυνατά ισομερή, εξετάζουμε με πόσους διαφορετικούς τρόπους είναι δυνατό να τοποθετήσουμε μία ρίζα καρβοξυλίου στο κάθε ένα από τα τρία ισομερή διαμινοβενζόλια. Διαπιστώνομε ότι υπάρχουν συνολικά έξι ισομερή:

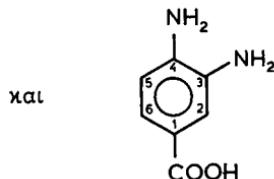
1) Στο ο-διαμινοβενζόλιο αντιστοιχούν δύο ισομερή διαμινοβενζοϊκά οξέα:



ο-διαμινοβενζόλιο

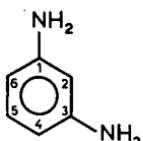


2,3-διαμινοβενζοϊκό οξύ

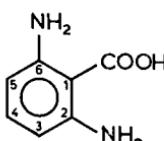


3,4-διαμινοβενζοϊκό οξύ

2) Στο μ-διαμινοβενζόλιο αντιστοιχούν τρία ισομερή διαμινοβενζοϊκά οξέα:



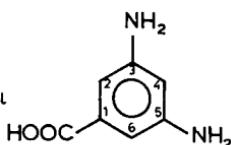
μ-διαμινοβενζόλιο



2,6-διαμινοβενζοϊκό οξύ



2,4-διαμινοβενζοϊκό οξύ



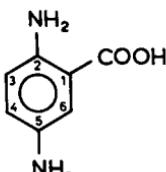
3,5-διαμινοβενζοϊκό οξύ

και

3) στο π-διαμινοβενζόλιο αντιστοιχεί ένα μόνο διαμινοβενζοϊκό οξύ:



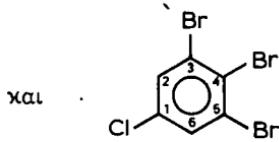
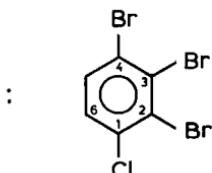
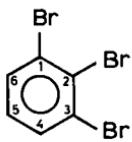
π-διαμινοβενζόλιο



2,5-διαμινοβενζοϊκό οξύ

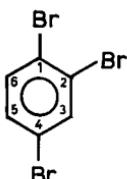
δ) Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, έχουμε 6 συνολικά ισομερή τριβρωμοχλωροβενζόλια, που προκύπτουν από το καθένα από τα ισομερή τριβρωμοβενζόλια με κατάλληλη τοποθέτηση του χλωρίου:

1) Στο 1,2,3-τριβρωμοβενζόλιο αντιστοιχούν 2 ισομερή τριβρωμοχλωροβενζόλια:

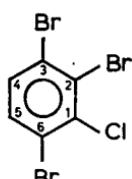


1,2,3 τριβρωμοβενζόλιο 2,3,4-τριβρωμοχλωροβενζόλιο 3,4,5-τριβρωμοχλωροβενζόλιο

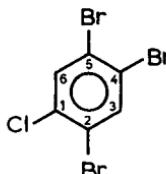
2) Στο 1,2,4 τριβρωμοβενζόλιο αντιστοιχούν 3 ισομερή τριβρωμοχλωροβενζόλια:



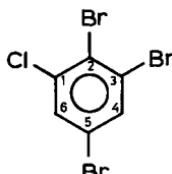
1,2,4-τριβρωμο-
χλωροβενζόλιο



2,3,6-τριβρωμο-
χλωροβενζόλιο



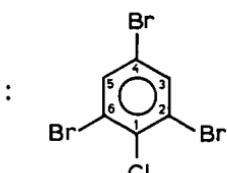
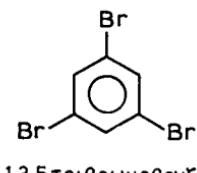
2,4,5-τριβρωμο-
χλωροβενζόλιο



2,3,5-τριβρωμο-
χλωροβενζόλιο

και

3) Στο 1, 3, 5-τριβρωμοβενζόλιο αντιστοιχεί ένα τριβρωμοχλωροβενζόλιο:



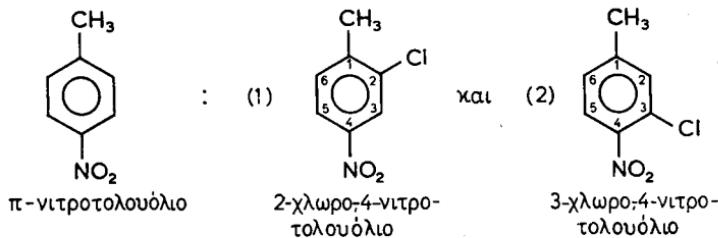
: 2,4,6-τριβρωμοχλωροβενζόλιο

2. Δώστε τους χημικούς τύπους και τις ονομασίες των δυνατών ισομερών, που παράγονται: α) Από τη χλωρίωση του π-νιτροτολουολίου. β) Από τη σουλφούρωση του ο-χλωροβρωμοβενζολίου και γ) από τη νίτρωση του

μ-βρωμοτολουούλιον. (Υποτίθεται ότι εισάγεται ένας μόνο νέος υποκαταστάτης και στις τρεις περιπτώσεις).

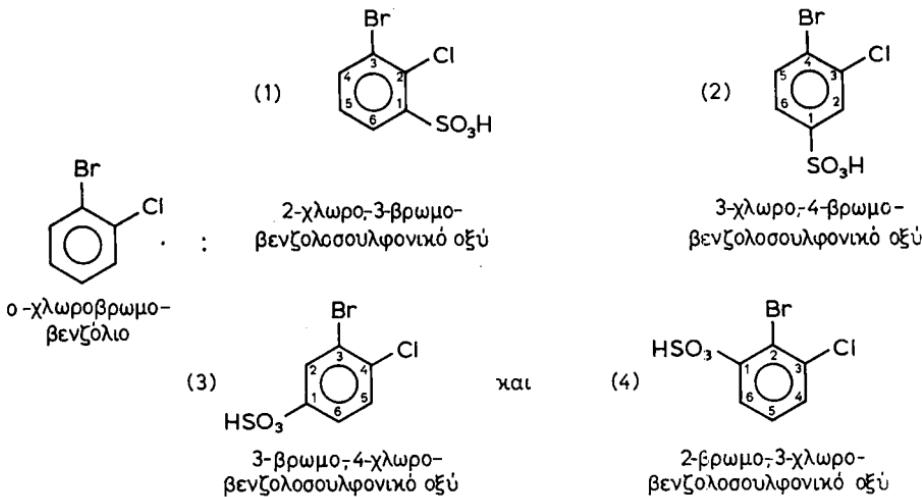
Λύση:

α) Η εισαγωγή ενός υποκαταστάτη –CI στο π-νιτροτολουόλιο μπορεί να γίνει μόνο με δύο διαφορετικούς τρόπους: 1) Το άτομο του χλωρίου να πάρει θέση κοντά στο μεθύλιο και 2) το άτομο του χλωρίου να πάρει θέση κοντά στη νιτροομάδα:



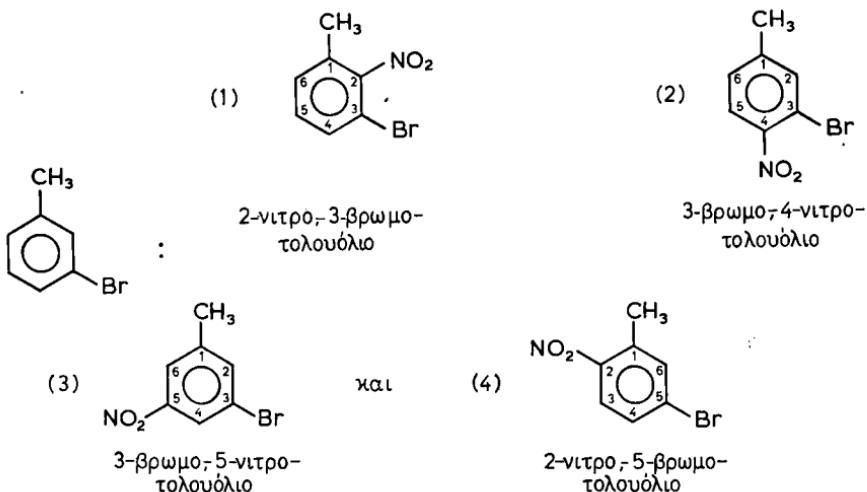
Πάντως από τα δύο ισομερή παράγεται κατά προτίμηση το πρώτο, αφού το μεθύλιο θέλει το νέο υποκαταστάτη σε θέση ο- και η νιτροομάδα τον θέλει σε θέση π-.

β) Η εισαγωγή μιας ομάδας $-SO_3H$ στο ο-χλωροβρωμοβενζόλιο είναι δυνατό να γίνει, όπως διαπιστώνεται εύκολα, κατά τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:



Είναι φανερό ότι στην περίπτωση αυτή δεν ευνοείται ο σχηματισμός κανενός από τα 4 ισομερή.

γ) Η εισαγωγή μιας νιτροομάδας στο μ-βρωμοτολουόλιο είναι δυνατό να γίνει, κατά 4 επίσης διαφορετικούς τρόπους:

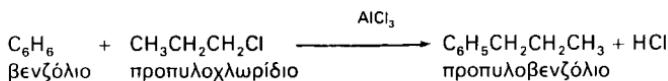


Από τα 4 παραπάνω ισομερή και δεδομένου ότι τόσο το $-CH_3$ όσο και το $-Br$, θέλουν τους νέους υποκαταστάτες σε -ο ή π-θέση, θα σχηματισθούν κατά προτίμηση τα ισομερή (1), (2) και (4), όπου η νιτροομάδα είναι είτε σε θέση ο- ή σε θέση π- και με τους δύο άλλους υποκαταστάτες. Αντίθετα δεν υπάρχει τάση σχηματισμού του 3ου ισομερούς (3-βρωμο,-5-νιτροτολουούλιο) όπου η νιτροομάδα είναι τοποθετημένη σε θέση μ- τόσο ως προς το μεθύλιο όσο και ως προς το βρώμιο.

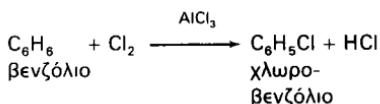
3. Πώς μπορεί να παρασκευασθεί το προπολιβενζόλιο από πρώτη ύλη το βενζόλιο, σύμφωνα με τις μεθόδους Friedel-Crafts και Fitting-Würtz;

Αύσης

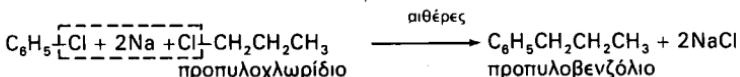
α) Εφ' όσον εφαρμόζεται η μέθοδος Friedel-Crafts το βενζόλιο αντιδρά με προπυλοχλωρίδιο (1-χλωρο-προπάνιο) παρουσία AlCl_3 ως καταλύτη, ως εξής:



β) Εφ' όσον επιλεγεί η μέθοδος Fitting-Würtz το βενζόλιο αρχικά χλωριώνται προς χλωροβενζόλιο, το οποίο στη συνέχεια αντιδρά με το προπυλοχλωρίδιο παρουσία μεταλλικού νατρίου μέσα σε αιθέρα:



KAII



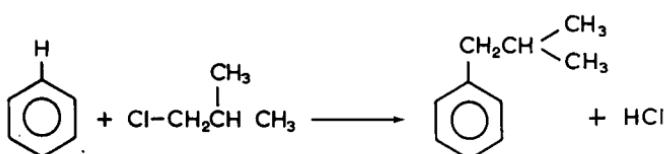
4. Ποια είναι τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων:



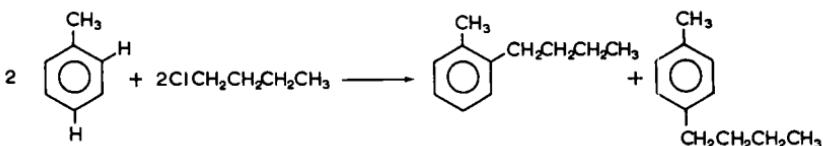
Λύση:

Πρόκειται για τρεις αλκυλιώσεις Friedel-Crafts, όπου:

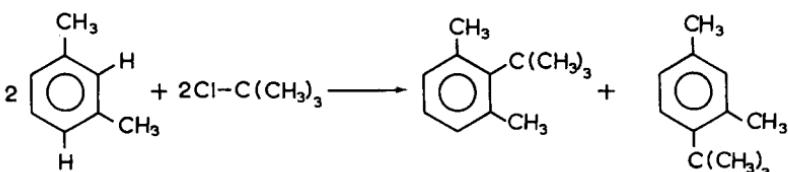
α) Σχηματίζεται ένα μοναδικό προϊόν το ισοβουτυλο-βενζόλιο:



β) Ο υποκαταστάτης μεθύλιο του τολουολίου, οδηγεί, όπως είναι γνωστό, το νέο υποκαταστάτη (το βουτύλιο) σε θέση ο-ή σε θέση π-'. Έτσι, σχηματίζεται ένα ισομοριακό μίγμα των δύο ισομερών: ο-βουτυλοτολουόλιο και π-βουτυλοτολουόλιο.



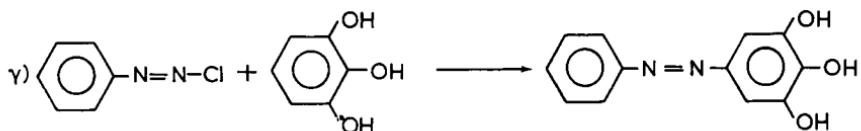
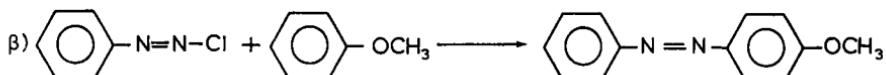
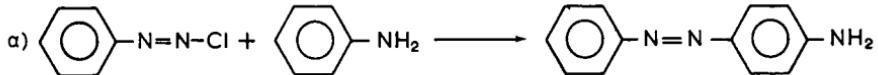
γ) Το μ-ξυλόλιο περιέχει δύο μεθύλια, που θέλουν το νέο υποκαταστάτη σε θέσεις ο- ή π-. Έτσι, αυτός θα τοποθετηθεί είτε στην ελεύθερη θέση ανάμεσα στα δύο μεθύλια ή σε μία από τις δύο ισότιμες γειτονικές τους θέσεις. Οπωσδήποτε δεν είναι δυνατό να τοποθετηθεί στη μοναδική μ-θέση, που υπάρχει ως προς τα δύο μεθύλια.



5. Ποια είναι τα αζωχρώματα που θα προκύψουν από την επίδραση του διαζωνιακού άλατος της ανιλίνης: α) Σε ανιλίνη. β) Σε ανισόλη και γ) σε πυρογαλλόλη;

Λύση:

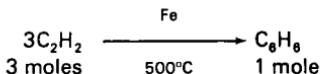
Οι αντίστοιχες αντιδράσεις είναι οι ακόλουθες:



6. Ποσότητα 10 lt καθαρού και ξηρού ακετυλενίου, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πέσεως, μετατρέπονται ποσοτικά σε βενζόλιο. Το βενζόλιο, που σχηματίζεται, μετατρέπεται στη συνέχεια σε νιτροβενζόλιο με επίδραση HNO_3 . Ζητούνται: α) Τα βάρη του ακετυλενίου και του βενζολίου. β) Ο λόγος της πυκνότητας των ατμών του βενζολίου προς την πυκνότητα των ατμών του ακετυλενίου, όταν έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες πέσεως και θερμοκρασίας και γ) το βάρος του νιτροβενζολίου, που σχηματίζεται.

Λύση:

α) Όπως είναι γνωστό, το ακετυλένιο μετατρέπεται σε βενζόλιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του ακετυλενίου και του βενζολίου είναι αντίστοιχα 26 και 78.

Έτσι: στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

Από 1 mole C_2H_2 ή 22,4 lt C_2H_2 ή 26 g C_2H_2 παράγεται $\frac{1}{3}$ mole ή $\frac{1}{3} \cdot 78$ g C_6H_6
από 10 lt C_2H_2 ή x g C_2H_2 παράγονται y g C_6H_6

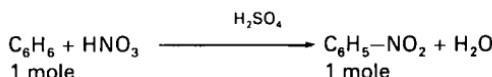
και:

$$x = \frac{26 \cdot 10}{22,4} = 11,6 \text{ g C}_2\text{H}_2 \quad \text{και} \quad y = \frac{1/3 \cdot 78 \cdot 10}{22,4} = 11,6 \text{ g C}_6\text{H}_6$$

Δηλαδή, όπως άλλωστε αναμενόταν, το βάρος του παραγόμενου βενζολίου είναι ίσο με το βάρος του ακετυλενίου, αφού όλη η ποσότητα του ακετυλενίου μετασχηματίσθηκε σε βενζόλιο.

β) Αφού από 3 moles ακετυλενίου παράγεται σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση 1 mole βενζολίου, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, ένας όγκος ατμών βενζολίου είναι τρεις φορές βαρύτερος από ένα όγκο ατμών ακετυλενίου. Επομένως, η πυκνότητα των ατμών του βενζολίου είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη του ακετυλενίου.

γ) Το βενζόλιο μετατρέπεται σε νιτροβενζόλιο σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του βενζολίου και του νιτροβενζολίου είναι αντίστοιχα: 78 και 123. Έτσι:

$$\begin{array}{lll} \text{Από 1 mole ή} & 78 \text{ g C}_6\text{H}_6 \text{ παράγεται} & 1 \text{ mole ή} \quad 123 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \\ \text{από} & 11,6 \text{ g C}_6\text{H}_6 \text{ παράγονται} & x \text{ g C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \end{array}$$

και

$$x = \frac{123 \cdot 11,6}{78} = 18,292 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$$

7. Ποσότητα οργανικής ενώσεως ίση προς 1 g, που αποτελείται από άνθρακα, υδρογόνο και άζωτο, παρέχει 2,838 g CO₂ και 0,675 g H₂O. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν η σχετική πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα είναι ίση προς 3,23 και β) οι ποσότητες του άνθρακασβεστίου και του HNO₃ που απαιτούνται για την παρασκευή της παραπάνω ποσότητας αυτής της οργανικής ενώσεως.

Λύση:

α) Τα ατομικά βάρη του C, H και N είναι αντίστοιχα 12, 1 και 14, ενώ τα μοριακά βάρη του CO₂ και του H₂O είναι 44 και 18 αντίστοιχα. Έτσι, έχομε:

$$\begin{array}{lll} \text{στα 44 g CO}_2 \text{ περιέχονται} & 12 \text{ g C,} \\ \text{στα 2,838 g CO}_2 & \text{»} & x \text{ g C,} \\ \text{στα 18 g H}_2\text{O} & \text{»} & 2 \text{ g H,} \\ \text{στα 0,675 g H}_2\text{O} & \text{»} & y \text{ g H} \end{array}$$

και

$$x = \frac{12 \cdot 2,838}{44} = 0,774 \text{ g C} \quad \text{και} \quad y = \frac{2 \cdot 0,675}{18} = 0,075 \text{ g H}$$

Επομένως στο 1 g της ενώσεως περιέχονται 0,774 g C, 0,075 g H και άρα $1 - (0,774 + 0,075) = 0,151$ g N ή:

$$\frac{0,774}{12} = 0,0645 \text{ g. at. C}, \quad \frac{0,075}{1} = 0,075 \text{ g. at. H} \quad \text{και} \quad \frac{0,151}{14} = 0,0108 \text{ g. at. N}$$

οπότε, η αναλογία g. at. και άρα η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C : H : N = \frac{0,0645}{0,0108} : \frac{0,075}{0,0108} : \frac{0,0108}{0,0108} \cong 6 : 7 : 1$$

και επομένως ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι $(C_6H_7N)_v$.

Το μοριακό βάρος της ενώσεως (M) προσδιορίζεται από την πυκνότητα των ατμών της ως προς τον αέρα με βάση τη σχέση:

$$M = d_{\text{ρ}_X} \cdot 29 \quad \text{ή} \quad 3,23 \cdot 29 = 93,67$$

Εξ άλλου το μοριακό της βάρος εκφρασμένο ως συνάρτηση του v είναι:

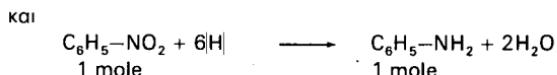
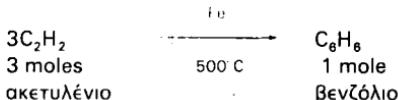
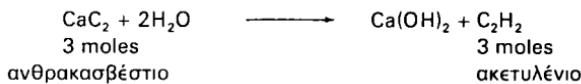
$$(12 \cdot 6 + 1 \cdot 7 + 14)v = 93v$$

και:

$$93v = 93,67 \quad \text{ή} \quad v \approx 1$$

Επομένως ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι C_6H_7N ή $C_6H_5NH_2$. πρόκειται δηλαδή για την ανιλίνη.

β) Η ανιλίνη παράγεται από πρώτη ύλη το ανθρακασβέστιο με βάση την ακόλουθη σειρά αντιδράσεων:



Τα μοριακά βάρη του CaC_2 , του HNO_3 και της $C_6H_5-NH_2$ είναι αντίστοιχα: 64,1, 63 και 93. Με συνδυασμό των παραπάνω αντιδράσεων προκύπτει ότι:

Σε 1 mole ή 93 g $C_6H_5-NH_2$ αντιστοιχούν 1 mole ή 63 g HNO_3 και 3 moles ή 3 · 64,1 g CaC_2

σε 1 g $C_6H_5-NH_2$ » x g HNO_3 και y g CaC_2

και

$$x = \frac{63 \cdot 1}{93} = 0,677 \text{ g HNO}_3 \quad \text{kai} \quad y = \frac{3 \cdot 64,1 \cdot 1}{93} = 2,068 \text{ g CaC}_2$$

8. Η ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε σε μία οργανική ένωση, έδωσε τα εξής αποτελέσματα: α) $11,9\text{ g}$ αυτής δίνουν $27,94\text{ g CO}_2$ και $4,68\text{ g H}_2\text{O}$. β) Με κατάλληλη επεξεργασία με AgNO_3 , που αποβλέπει στον προσδιορισμό των αλογόνων, από $23,75\text{ g}$ της ενώσεως παράγονται $30,3\text{ mg}$ ιζήματος AgCl . γ) Όταν $2,24\text{ g}$ της ενώσεως διαλύνονται σε 50 g βενζολίου, το διάλυμα, που σχηματίζεται, στερεοποιείται στους $3,45^\circ\text{C}$. Να προσδιορισθούν: α) Ο μοριακός τύπος της ενώσεως, αν είναι γνωστό ότι το καθαρό βενζόλιο στερεοποιείται στους $5,5^\circ\text{C}$ και η κρυοσκοπική του σταθερά είναι ίση προς $5,12^\circ\text{C}$. β) Η ποσότητα της μεθυλικής αλκοόλης, που απαιτείται για τη μετατροπή 7 g της ενώσεως σε τολουόδιο και η μάζα του τολουόλιου που σχηματίζεται και γ) η ποσότητα της ουσίας, που απαιτείται για την παραγωγή $4,7\text{ g}$ φαινόλης.

Λύση:

Τα ατομικά βάρη του C, H και Cl είναι αντίστοιχα 12, 1 και 35,5, ενώ τα μοριακά βάρη του CO_2 , του H_2O και του AgCl είναι αντίστοιχα 44, 18 και 143,4. Έτσι:

στα 44 g CO₂ περιέχονται 12 g C στα 18 g H₂O » 2 g H
 στα 27,94 g CO₂, » x g C στα 4,68 g H₂O » y g H

Kai

$$x = \frac{12 \cdot 27,94}{44} = 7,62 \text{ g C} \quad \text{und} \quad y = \frac{2 \cdot 4,68}{18} = 0,52 \text{ g H}$$

Εξ άλλου:

Στα 143,4 g AgCl περιέχονται 35,5 g Cl
στα 30,3 g AgCl » x g Cl

kai

$$x = \frac{35,5 \cdot 30,3}{143,4} = 7,5 \text{ CI}$$

Έτσι, στα 23,75 g της ενώσεως περιέχονται 7,7 g Cl
στα 11,9 g » » » x g Cl

kai

$$x = \frac{7,5 \cdot 11,9}{23,75} = 3,76 \text{ g Cl}$$

Άρα στα 11,9 g ενώσεως περιέχονται 7,62 g C, 0,52 g H και 3,76 g Cl ή

$$\frac{7.62}{12} = 0.635 \text{ g. at. C.}, \quad \frac{0.52}{1} = 0.52 \text{ g. at. H, kai} \quad \frac{3.76}{35.5} = 0.106 \text{ g. at. Cl}$$

Επομένως η αναλογία g. at. και άρα η αναλογία ατόμων στο μόριο της οργανικής ενώσεως είναι:

$$C \div H \div Cl = \frac{0,635}{0,106} \div \frac{0,52}{0,106} \div \frac{0,106}{0,106} = 6 \div 5 \div 1$$

και ο εμπειρικός τύπος της ενώσεως είναι: $(C_6H_5Cl)_v$

Από τα δεδομένα της κρυοσκοπίας υπολογίζεται το μοριακό βάρος M της ενώσεως:

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_f}$$

όπου $K_f^* = 5,12^{\circ}\text{C}$, $m = 2,24 \text{ g}$, $m' = 50 \text{ g}$ και $\Delta T_f = 5,5 - 3,45 = 2,05^{\circ}\text{C}$ και:

$$M = 5,12 \cdot \frac{2,24 \cdot 1000}{50 \cdot 2,05} = 111,9$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος της ενώσεως εκφρασμένο ως συνάρτηση του v είναι $(6 \cdot 12 + 5 \cdot 1 + 35,5) \cdot v = 112,5 v$ και:

$$112,5v = 111,9 \quad \text{ή} \quad v \approx 1$$

Άρα ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι C_6H_5Cl : πρόκειται δηλαδή για το χλωροβενζόλιο.

β) Για να μετατρέψωμε σε τολουόλι το χλωροβενζόλιο, πρέπει να το επεξεργασθούμε σε μίγμα με χλωρομεθάνιο με μεταλλικό νάτριο σύμφωνα με την αντίδραση Fitting - Würtz; το χλωρομεθάνιο παράγεται με χλωρίση της μεθυλικής αλκοόλης, π.χ. με θειονυλοχλωρίδιο:



Τα μοριακά βάρη της CH_3OH , του C_6H_5Cl και του $C_6H_5-CH_3$ είναι αντίστοιχα 32, 112,5 και 92. Έτσι, με συνδυασμό των παραπάνω αντιδράσεων έχουμε:

Από 1 mole ή 32 g CH_3OH παράγονται 1 mole = 112,5 g C_6H_5Cl ή 1 mole = 92 g $C_6H_5-CH_3$
 από $\frac{1}{2} g CH_3OH \quad \gg \quad 7 g C_6H_5Cl \text{ ή } y g C_6H_5-CH_3$
 και

$$x = \frac{32 \cdot 7}{112,5} \cong 2 \text{ g } CH_3OH \quad \text{και} \quad y = \frac{92 \cdot 7}{112,5} = 5,72 \text{ g } C_6H_5-CH_3$$

γ) Το χλωροβενζόλιο μετατρέπεται σε φαινόλη σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα μοριακά βάρη του $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ και της $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ είναι αντίστοιχα: 112,5 και 94· έτσι έχουμε:

Από 1 mole ή 112,5 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ παράγεται 1 mole ή 94 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
από x g $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ παράγονται 4,7 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

και

$$x = \frac{112,5 \cdot 4,7}{94} = 5,625 \text{ g } \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$$

9. Ορισμένη ποσότητα αιθερίου ελαίου (A), που εξάγεται από τα άνθη του γιασεμιού, υφίσταται επεξέργασία με περίσσεια διαλύματος NaOH , οπότε τελικά απομονώνονται μία στερεά, κρυσταλλική ένωση, που έχει ιδιότητες άλατος κορεσμένου μονοκαρβονικού οξέος (B) και μία υγρή οργανική ένωση (Γ) με εκφρασμένο αρωματικό χαρακτήρα. Η ένωση αυτή με επιδραση αραιού διαλύματος $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, και H_2SO_4 δίνει προϊόν (Δ) βάρους 7,95 g, που ανάγει το φελιγγείο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 . Εξ άλλου η ποσοτική ανάλυση, που πραγματοποιήθηκε στην παραπάνω ποσότητα αυτού του προϊόντος (Δ), έδειξε ότι αποτελείται από 6,3 g άνθρακα, 0,45 g υδρογόνου και 1,29 g οξυγόνου. Επίσης 2 g αυτού, όταν διαλύονται σε 100 g βενζολίου προκαλούν μία ταπείνωση του σημείου πήξεως αυτού κατά 0,95°C. Τέλος, με θερμική κατεργασία του παραγόμενου άλατος (B) με NaOH παράγεται αέριος κορεσμένος υδρογονάνθρακας για την καύση του οποίου απαιτούνται 16,8 l/t αέρα, μετρημένα στις κανονικές συνθήκες πιέσεως και θερμοκρασίας. Να προσδιορισθούν ο συντακτικός τύπος και το βάρος του αιθερίου ελαίου (A). Δίδονται η κρυοσκοπική σταθερά του βενζολίου: 5°C και η κ.ο. περιεκτικότητα του αέρα: 20% O_2 και 80% N_2 .

Λύση:

Αρχικά, από τα δεδομένα της ποσοτικής αναλύσεως και τα στοιχεία της κρυοσκοπίας είναι δυνατό να προσδιορίσουμε το μοριακό τύπο της ενώσεως (Δ). Τα ατομικά βάρη του άνθρακα, του υδρογόνου και του οξυγόνου είναι 12, 1 και 16 αντίστοιχα· έτσι, στα 7,95 g της ενώσεως (Δ) περιέχονται 6,3 g άνθρακα, 0,45 g υδρογόνου και 1,2 g οξυγόνου ή:

$$\frac{6,3}{12} = 0,525 \text{ g.at C}, \quad \frac{0,45}{1} = 0,45 \text{ g.at H}, \quad \text{και} \quad \frac{1,2}{16} = 0,075 \text{ g.at O.}$$

Άρα η αναλογία g.at. και επομένως η αναλογία ατόμων στο μόριο της ενώσεως είναι:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{0,525}{0,075} : \frac{0,450}{0,075} : \frac{0,075}{0,075} = 7 : 6 : 1$$

και επομένως ο εμπειρικός της τύπος είναι $(C_7H_6O)_v$

Το μοριακό βάρος (M) της ενώσεως Δ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$M = K_f \cdot \frac{m \cdot 1000}{m' \cdot \Delta T_f}$$

όπου $K_f = 5^{\circ}\text{C}$, $m = 2 \text{ g}$, $m' = 100 \text{ g}$ και $\Delta T_f = 0,95^{\circ}\text{C}$

και

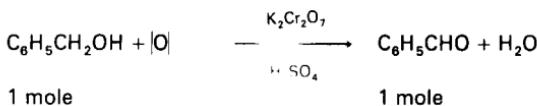
$$M = 5 \cdot \frac{2 \cdot 1000}{100 \cdot 0,95} = 105,3$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος της ενώσεως εκφρασμένο ως συνάρτηση του v είναι:

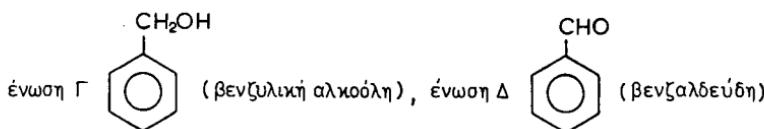
$$(7 \cdot 12 + 6 \cdot 1 + 16)v = 106v \quad \text{έτσι: } 106v = 105,3 \quad \text{ή } v \cong 1$$

Άρα ο μοριακός τύπος της ενώσεως είναι C_7H_6O .

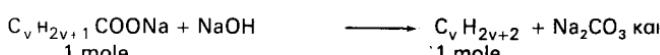
Αφού η ένωση (Δ) ανάγει το φελιγγείο υγρό και το αμμωνιακό διάλυμα του AgNO_3 θα περιέχει μία αλδεϋδομάδα· άρα ο μοριακός της τύπος είναι $C_6H_5\text{CHO}$ και προέρχεται από την οξείδωση της αλκοόλης $C_6H_5\text{CH}_2\text{OH}$ (ένωση Γ).

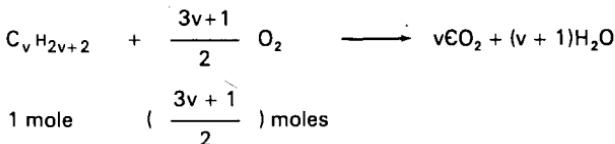


Αφού η ένωση (Γ) έχει εκφρασμένο αρωματικό χαρακτήρα (και επομένως και η ένωση (Δ) θα είναι αρωματική ένωση) θα πρέπει οι δύο αυτές ενώσεις να έχουν ένα τουλάχιστον αρωματικό δακτύλιο στα μόριά τους. Επομένως οι μοναδικοί δυνατοί συντακτικοί τύποι αυτών είναι:



Επομένως, αφού η ένωση (A), όταν υφίσταται κατεργασία με NaOH , παρέχει μία αλκοόλη (τη βενζυλική αλκοόλη) και ένα άλας κορεσμένου μονοκαρβονικού οξέος (έστω $C_vH_{2v+1}\text{COONa}$, όπου $v \geq 0$), είναι ένας εστέρας και η κατεργασία, που υπέστησε, σαπωνοποίηση. Το άλας του οξέος με NaOH μετατρέπεται σε κορεσμένο υδρογονάνθρακα, που στη συνέχεια καίγεται. Έτσι, πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις:





Από τις παραπάνω αντιδράσεις προκύπτει ότι από 1 mole εστέρα παράγονται 1 mole άλατος και 1 mole βενζυλικής αλκοόλης αφ' ενός μεν, από 1 mole mole άλατος, παράγεται 1 mole κορεσμένου υδρογονάνθρακα ($\text{C}_v \text{H}_{2v+2}$), που απαιτεί για την καύση του

$$\frac{3v+1}{2} \text{ moles O}_2 \text{ και αφ' ετέρου από 1 mole βενζυλικής αλκοόλης παράγεται 1 mole}$$

$$\text{βενζαλδεΰδης επομένως τελικά σε 1 mole βενζαλδεΰδης αντιστοιχούν } \frac{3v+1}{2} \text{ moles O}_2.$$

Εξ άλλου, στα 7,95 g βενζαλδεΰδης, όπως προκύπτει από τα δεδομένα της ασκήσεως, αντιστοιχούν 16,8 lt αέρα ή $16,8 \cdot 20/100 = 3,36$ lt O₂ μετρημένα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως. Άρα στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως:

$$\text{Στο 1 mole ή στα 106 g C}_6\text{H}_5\text{—CHO αντιστοιχούν } \frac{3v+1}{2} \text{ moles ή } \frac{3v+1}{2} \cdot 22,4 \text{ lt O}_2$$

$$\text{στα } 7,95 \text{ g C}_6\text{H}_5\text{—CHO αντιστοιχούν } 3,36 \text{ lt O}_2$$

και από την αναλογία:

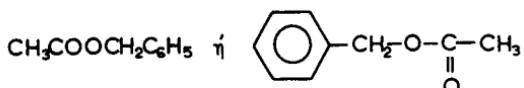
$$\frac{106}{7,95} = \frac{\frac{3v+1}{2} \cdot 22,4}{3,36}$$

προκύπτει η τιμή του v:

$$\frac{3v+1}{2} = \frac{106}{7,95} \cdot \frac{3,36}{22,4} = 2 \quad \text{ή} \quad 3v+1 = 4 \quad \text{ή} \quad 3v = 3 \quad \text{ή} \quad v = 1$$

Επομένως ο συντακτικός τύπος του άλατος (B) είναι CH₃COONa, πρόκειται δηλαδή για το οξικό νάτριο.

Άρα ο εστέρας (A)-είναι **εστέρας του οξικού οξέος με βενζυλική αλκοόλη**, δηλαδή έχει το συντακτικό τύπο:



- 10. Ποιο είναι το βάρος σε g του πικρικού οξέος C₆H₂(NO₂)₃OH, που χρησιμοποιήθηκε για την πραγματοποίηση χημικής αναλύσεως και από το οποίο σχηματίσθηκαν 120 cm³ N₂ μετρημένα σε θερμοκρασία 10°C και πίεση 743,9 mm Hg. Υποτίθεται ότι όλη η ποσότητα του αζώτου, που περιέχεται στο δείγμα μετατρέπεται ποσοτικά σε N₂.**

Λύση:

Αρχικά, ανάγεται ο όγκος του N_2 στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως με βάση τους νόμους των ιδανικών αερίων:

$$\frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{P_1 V_1}{T_1} \quad \text{ή} \quad V_0 = \frac{P_1}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_1} \cdot V_1,$$

όπου $P_1 = 743,9 \text{ mm Hg}$, $P_0 = 760 \text{ mm Hg}$, $T_1 = 10^\circ\text{C} = 283^\circ\text{K}$, $T_0 = 0^\circ\text{C} = 273^\circ\text{K}$ και $V_1 = 120 \text{ cm}^3$. Έτσι:

$$V_0 = \frac{743,9}{760} \cdot \frac{273}{283} \cdot 120 = 113,3 \text{ cm}^3$$

Όμως, στις κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πιέσεως, δεδομένου ότι το μοριακό βάρος του N_2 είναι ίσο προς 28:

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mole } N_2 \text{ ή } 22400 \text{ cm}^3 N_2 \text{ ζυγίζουν } 28 \text{ g} \\ \text{τα } \qquad \qquad \qquad 113,3 \text{ cm}^3 N_2 \text{ ζυγίζουν } x \text{ g} \end{array}$$

και

$$x = \frac{28 \cdot 113,3}{22400} = 0,1416 \text{ g αζώτου}$$

Εξ άλλου το μοριακό βάρος του πικρικού οξέος είναι ίσο προς 229. Στο μόριο του πικρικού οξέος, αφ' ετέρου περιέχονται 3 άτομα αζώτου. Αφού το ατομικό βάρος του αζώτου είναι ίσο προς 14, έχουμε:

$$\begin{array}{l} \text{Στα } 229 \text{ g πικρικού οξέος περιέχονται } 3 \cdot 14 \text{ g αζώτου} \\ \text{στα } x \text{ g } \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 0,1416 \text{ g αζώτου} \end{array}$$

και

$$x = \frac{229 \cdot 0,1416}{3 \cdot 14} \qquad \qquad \qquad 0,772 \text{ g πικρικού οξέος}$$

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

Κεφάλαιο πρώτο – Ιδιότητες μη ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων	7
Κεφάλαιο δεύτερο – Χημική αντιδραση. Ταχύτητα αντιδράσεως και παράγοντες που την επηρεάζουν	17
Κεφάλαιο τρίτο – Χημική ισορροπία	20
Κεφάλαιο πέμπτο – Ιδιότητες των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων	29
Κεφάλαιο έκτο – Οξειδωση - Αναγωγή	48

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Κεφάλαιο δεύτερο – Η σύσταση των οργανικών ενώσεων	59
Κεφάλαιο τρίτη και τέταρτη – Ονοματολογία και ισομέρειες οργανικών ενώσεων. Οργανικές αντιδράσεις	77
Κεφάλαιο πέμπτο – Υδρογονάνθρακες	97
Κεφάλαιο έκτο, έβδομο.	
όγδοο, ένατο – Αλκυλαλογονίδια, Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες, πολυαλογονοπαράγονα των Υδρογονανθράκων, αιθέρες	128
Κεφάλαιο δέκατο – Καρβονυλικές ενώσεις	150
Κεφάλαιο δωδέκατο – Εστέρες	182
Κεφάλαιο δέκιτο τρίτο – Οπτική ισθμέρεια	188
Κεφάλαιο δέκατο τέταρτο –	
δέκατο πέμπτο – Αζωτούχες ενώσεις	195
Κεφάλαιο δέκατο έκτο – Υδατάνθρακες	201
Κεφάλαιο δέκιτο έβδομο – Αρωματικές ενώσεις	207

COPYRIGHT ΙΔΡΥΜΑΤΟΣ ΕΥΓΕΝΙΔΟΥ

