Κονδύλης Παναγιώτης

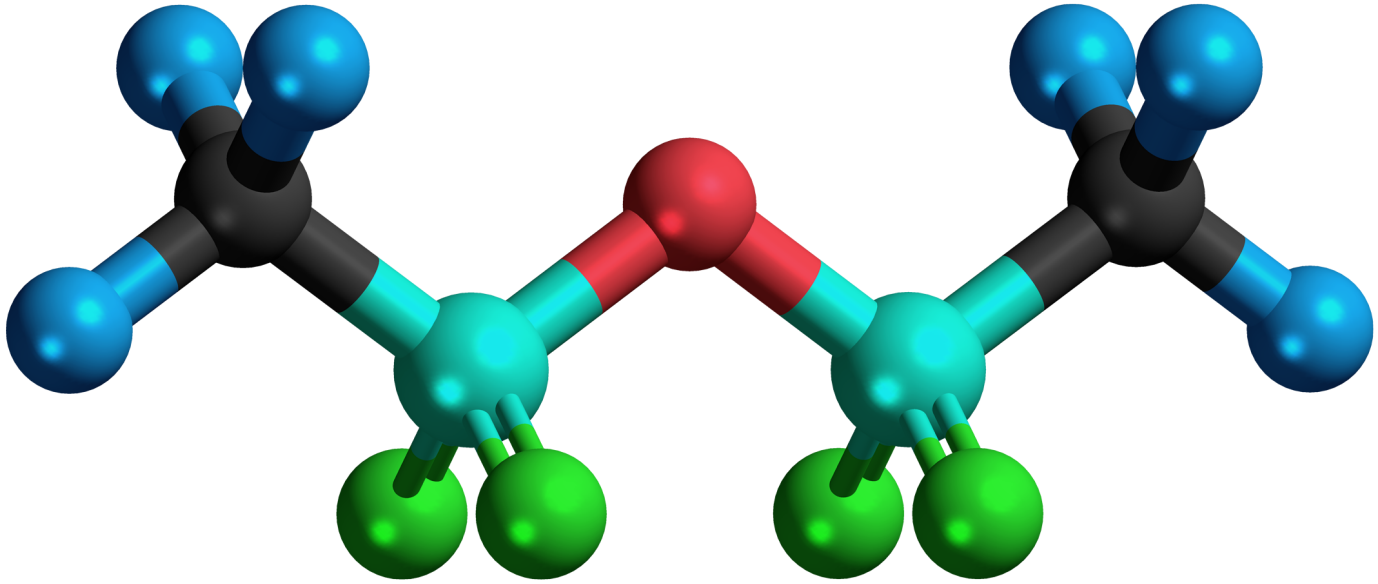
Λατζώνης Πολυνίκης

ΧΗΜΕΙΑ

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ2

2026 - 2027



6. Οξέα - βάσεις και ιοντική ισορροπία
7. Οξειδοαναγωγή
8. Οργανική χημεία

Κονδύλης Παναγιώτης Λατζώνης Πολυνίκης

Χ Η Μ Ε Ι Α

Γ΄ ΛΥΚΕΙΟΥ

Τεύχος Γ2



Χημεία Γ΄ Λυκείου

Τεύχος Γ2

Παναγιώτης Γ. Κονδύλης, Ph.D.
6945-891908
pkondylis@hotmail.com

Πολυνίκης Δ. Λατζώνης
6944-735073
polyneices@gmail.com

Σεπτέμβριος 2026

http://chemistrytopics.xyz/

ΑΝΤΙ ΠΡΟΛΟΓΟΥ

«Παίζοντας» σωστά με τη Χημεία ...

Ίσως να σας αρέσει η μουσική ή ίσως ένα συναρπαστικό άθλημα, όπως το ποδόσφαιρο ή η ιστιοσανίδα. Δε μπορείτε, όμως, ποτέ να μάθετε πιάνο πηγαίνοντας στο Μέγαρο μουσικής για ν' ακούσετε ένα κονσέρτο, ούτε μπορείτε να μάθετε να παίζετε ποδόσφαιρο βλέποντας τηλεόραση ...

Με παρόμοιο τρόπο δεν μπορείτε να μάθετε Χημεία βλέποντας απλώς κάποιον άλλον (π.χ. τον καθηγητή σας, στον πίνακα) να «κάνει» Χημεία. Ούτε διαβάζοντας αποσπασματικά ένα βιβλίο ή τις σημειώσεις σας. Όλα αυτά δεν είναι αρκετά, αν δεν μπορείτε να «κάνετε» Χημεία μόνοι σας.

Αυτό, όμως, απαιτεί εξάσκηση σε συνεχή βάση, που με τη σειρά του απαιτεί αυτοπειθαρχία μέχρις ότου γίνει συνήθεια.

Μπορεί κανείς εύκολα να πελαγώσει αν δεν βρίσκει τις γενικές αρχές σε κάθε ένα κεφάλαιο. Μαθαίνοντας κανείς τα γενικά χαρακτηριστικά και κανόνες σε κάθε θέμα, το πώς δηλαδή αυτό «δουλεύει» σε γενικές γραμμές, τον απελευθερώνει από την απομνημόνευση καθεμίας ερώτησης θεωρίας, καθεμίας εφαρμογής ξεχωριστά. Δένει όλες τις ιδέες μαζί και δεν «χάνεται» στις επιμέρους λεπτομέρειες.

Πολλοί μαθητές παλεύουν με τη Χημεία γιατί δε στέκονται στο πώς συνδέονται τα διάφορα επιμέρους θέματα ενός κεφαλαίου το ένα με το άλλο, με το πώς οι ιδέες συνδέονται και κάθε μία άσκηση, κάθε ένα πρόβλημα το βλέπουν σαν μοναδικό. Παρατηρείστε για παράδειγμα πως όλα τα άτομα έχουν ορισμένες βασικές αρχές στην ηλεκτρονιακή τους δόμηση ή πως όλα τα οξέα και οι βάσεις συμπεριφέρονται ανάλογα στα υδατικά τους διαλύματα.

Μετά τη θεωρία και τις ερωτήσεις μαθαίνουμε να λύνουμε ασκήσεις και προβλήματα. «Μα πώς θα μπορέσω να το κάνω αυτό;» μπορεί να αναφωνήσει κάποιος, που ποτέ του δεν έχει καταλάβει τις ασκήσεις και τα προβλήματα της Χημείας. Η απάντηση είναι απλή: Δουλεύοντας τα παραδείγματα των ερωτήσεων, των ασκήσεων και των προβλημάτων! Θα υπάρχουν στα πλαίσια αυτού του βιβλίου αρκετά για να μην πλήξετε.

Μπορείτε, λοιπόν, να ακολουθήσετε το εξής μονοπάτι εργασίας: Διαβάστε ένα τμήμα ύλης (θεωρία), διαβάστε προσεκτικά τα παραδείγματα και στη συνέχεια πολεμήστε τις ασκήσεις και τα προβλήματα προς λύση (δεν είναι άλυτα, μπορούν να λυθούν από όλους τους προσεκτικούς αναγνώστες), που έχουν σχέση με το αντικείμενο που διαβάσατε. Οι ασκήσεις και τα προβλήματα θα σας βοηθήσουν να καταλάβετε, αν φτάσατε με επιτυχία στον προορισμό σας, μετά από κάθε κεφάλαιο.

Και μην ξεχνάτε ότι στη μάχη αυτή της γνώσης το βιβλίο είναι ο οδηγός, αλλά ο καθηγητής σας είναι ο μεγάλος σας σύμμαχος. Ζητείστε τη βοήθειά του, αν «κολλήσετε» σε ένα πρόβλημα ή μία άσκηση και δεν θυμάστε κάποια άλλη παρόμοια λυμένη. Γενικά, δεν είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικό να χάσει κανείς δυσανάλογα πολύ χρόνο σε μία άσκηση, αν δεν «βγαίνει». Εκτός, αν δεν το βλέπει κανείς σαν υποχρέωση, αλλά 'just for having fun'... Γιατί:

Η Χημεία μπορεί να γίνει διασκέδαση, ένα χόμπι. Αν το καταλάβετε αυτό, θα είναι το καλύτερο μάθημα από όλα.

Οι συγγραφείς

Στον Γιώργο, στον Δημήτρη, στον Παναγιώτη ...

... και στους μαθητές μας, που η περιέργεια και ο ενθουσιασμός τους μας δίνουν ιδέες
και οι ερωτήσεις τους συχνά μας διδάσκουν τη διδακτική της Χημείας ...

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ, ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΤΟΜΟ Γ2

Σε κάθε ένα κεφάλαιο να κάνετε όλες τις ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής και τις ερωτήσεις του τύπου Σωστό - Λάθος. Είναι αυτές που θα σας βοηθήσουν να κατανοήσετε καλά την αντίστοιχη θεωρία. Στην περίπτωση έλλειψης χρόνου μπορείτε να κάνετε κατά προτεραιότητα τις παρακάτω ερωτήσεις, ασκήσεις και προβλήματα (ανά ενότητα).

Ενότητα 1: **1.1-1.18**, 1.22, 1.23, 1.27, 1.28, 1.31-1.35, 1.39, 1.41, 1.44, 1.45, 1.47, 1.49

Ενότητα 2: **2.1-2.14**, 2.15-2.18, 2.21, 2.23, 2.26, 2.28, 2.31-2.34, 2.36-2.38, 2.40

Ενότητα 3: **3.1-3.18**, 3.21-3.23, 3.26, 3.29-3.33, 3.35, 3.38, 3.41-3.42, 3.46, 3.47, 3.50, 3.56, 3.58-3.62

Ενότητα 4: **4.1-4.14**, 4.15-4.17, 4.20-4.23, 4.26-4.28, 4.31, 4.33, 4.35, 4.39, 4.41 4.44-4.45, 4.47, 4.49, 4.51

Ενότητα 5: **5.1-5.11**, 5.14-5.16, 5.18, 5.22, 5.24, 5,26, 5.29-5.30, 5.34, 5.37, 5.38, 5.40, 5.44, 5.47, 5.48

Ενότητα 6: **6.1-6.18**, 6.20, 6.21, 6.24-6.27, 6.32-6.33, 6.36, 6.38-6.39, 6.41, 6.46, 6.51-6.53, 6.57-6.59

Ενότητα 7: **7.1-7.11**, 7.14-7.15, 7.18, 7.19-7.30, 7.32, 7.38, 7.39, 7.43-7.45, 7.50-7.51, 7.53-7.56

Ενότητα 8: 8.1-8.6, 8,10, 8.14, 8.18, 8.20, 8.23, 8.26, 8.29

Ενότητα 9: **9.1-9.18**, 9.19, 9.23-9.24, 9.27, 9.30, 9.32, 9.34-9.35, 9.37, 9.39, 9.41-9.42, 9.44-9.45

Ενότητα 10: **10.2-10.16**, 10.23, 10.26, 10.29- 10.32

Ενότητα 11: **11.1-11.10**, 11.12, 11.15, 11.18-11.19, 11.23, 11.26-11.27, 11.30, 11.34, 11.36, 11.41-11.42

Ενότητα 12: **12.1-12.10**, 12.12, 12.14-12.16, 12.19, 12.22, 12.23, 12.28

Ενότητα 13: **13.1-13.5**, 13.7, 13.9, 13.12, 13.16, 13.18-13.20

Ενότητα 14: **14.1-14.10**, 14.16-14.22, 14.27, 14.29, 14.31, 14.35-14.37, 14.39-14.43

Ενότητα 15: **15.1-15.11,** 15.6-15.17, 15.19-15.20

Ενότητα 16: **16.1-16.10**, 16.15, 16.17, 16.21, 16.23, 16.25-16.27, 16.30, 16.31, 16.35

Ενότητα 17: **17.1-17.11**, 17.18, 17.23-17.24, 17.29, 17.32-17.33, 17.35-17.40

Ενότητα 18: **18.1-18.14**, 18.21-18.24, 18.27, 18.29, 18.31, 18.36

Ενότητα 19: 19.1-19.8, 19.11-19.14, 19.21-19.22, 19.25-19.26, 19.31-19.38, 19.40-19.42, 19.43, 19.45, 19.48, 19.50, 19.54-19.61

Περιεχόμενα

1 Οξέα και Βάσεις κατά Brönsted - Lowry

1. Υδατικά διαλύματα ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων 3
2. Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius 5
3. Θεωρία Brönsted - Lowry 6
4. Ισχύς των οξέων σε σχέση με την ισχύ των συζυγών τους βάσεων 8
5. Αμφιπρωτικές ουσίες (αμφολύτες) 8
6. Ιοντισμός και διάσταση ηλεκτρολυτών σε υδατικά διαλύματα 9
7. Βαθμός ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη 10
8. Η περίπτωση των αλάτων 10
9. Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή 11
10. Επαγωγικό φαινόμενο 13

Παρατηρήσεις 16
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 16
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 21
Χημεία και τέρατα 24
Φύλλα εργασίας 25

2 Ιοντισμός του νερού - pH

1. Η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού 27
2. Ουδέτερα, όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα 28
3. Τι είναι το pH ενός (υδατικού) διαλύματος; 28
4. Σχέση μεταξύ pH και pOH 30

Παρατηρήσεις για ασκήσεις και προβλήματα 30
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 32
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 38
Χημεία και τέρατα 41
Φύλλα εργασίας 42

3 Διαλύματα ασθενών οξέων και βάσεων

1. Η σταθερά ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών 45
2. Από τι εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b; 46
3. Νόμος αραίωσης του Ostwald 46
4. Υπολογισμός του pH σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης 48
5. Σχέση μεταξύ K_a και K_b σε ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης 49
6. Περίπτωση διπρωτικών οξέων 50

Παρατηρήσεις για τη λύση προβλημάτων 51
Παραδείγματα ερωτήσεων, και ασκήσεων 53
Παραδείγματα προβλημάτων 57
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 62
Χημεία και τέρατα 68
Φύλλα εργασίας 69

4 Διαλύματα αλάτων - Εξουδετέρωση

1. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν ουδέτερο pH 75
2. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν βασικό pH 75
3. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν όξινο pH 76
4. Διαλύματα αλάτων από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις 77
5. Περίπτωση όξινων αλάτων 77
6. Υδρόλυση εφυδατωμένων ιόντων 78
7. Αντίδραση εξουδετέρωσης 78

Μεθοδολογία για τη λύση προβλημάτων 79
Παραδείγματα ερωτήσεων, ασκήσεων και προβλημάτων 83
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 92
Χημεία και τέρατα 96
Φύλλα εργασίας 97

5 Επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.); 99
2. Άλλες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.) 100

Μεθοδολογία για τη λύση ασκήσεων 102
Παραδείγματα ερωτήσεων, ασκήσεων και προβλημάτων 104
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 116
Φύλλα εργασίας 121

6 Ρυθμιστικά διαλύματα

1. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα; 125
2. Από τι αποτελούνται τα ρυθμιστικά διαλύματα; 125
3. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος - Εξίσωση Henderson-Hasselbalch 126
4. Πώς παρασκευάζονται τα ρυθμιστικά διαλύματα; 127
5. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων που περιέχουν HA/A^- 129
6. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων, που περιέχουν B/BH^+ 129
7. Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος 130
8. Χρήσεις ρυθμιστικών διαλυμάτων 130

Μεθοδολογία ασκήσεων ρυθμιστικών διαλυμάτων 131
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 134
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 142
Χημεία και τέρατα 148
Φύλλα εργασίας 149

7 Πρωτολυτικοί δείκτες - Ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης

1. Τι είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες; 153
2. Περιοχή χρωματικής αλλαγής ενός πρωτολυτικού δείκτη 153
3. Ποιες οι χρήσεις των δεικτών; 154
4. Γενικά για τις ογκομετρικές αναλύσεις 155
5. Καμπύλη ογκομέτρησης 156
6. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση (αλκαλιμετρία) 156
7. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ (οξυμετρία) 159
8. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση 159
9. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ 162

Μεθοδολογία ασκήσεων 162
Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 163
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 170
Χημεία και τέρατα 176
Φύλλα εργασίας 177

8 Προβλήματα διερευνήσεων - Επαναληπτικά προβλήματα

Ανάμιξη διαλυμάτων με διαφορετικές διαλυμένες ουσίες 183
Προβλήματα στα οποία απαιτείται διερεύνηση με βάση το pH 184
Παραδείγματα διερευνήσεων και επαναληπτικών προβλημάτων 186
Προβλήματα με διερευνήσεις και επαναληπτικά προβλήματα 193
Χημεία και τέρατα 198

Επαναληπτικό διαγώνισμα (1): Ιοντική ισορροπία 199
Επαναληπτικό διαγώνισμα (2): Ιοντική ισορροπία 203
Επαναληπτικό διαγώνισμα (3): Χημική και ιοντική ισορροπία 207

9 Οξειδοαναγωγή

1. Αρχικοί ορισμοί οξείδωσης και αναγωγής 213
2. Αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) 215
3. Κανόνες εύρεσης του αριθμού οξείδωσης 216
4. Ο αριθμός οξείδωσης του C στις οργανικές ενώσεις 217
5. Σύγχρονος (3ος) ορισμός των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων 217
6. Πότε μία αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική και πότε όχι; 220
7. Εύρεση συντελεστών (ισοστάθμιση μάζας) σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση 221
8. Μερικά οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα 222
9. Πλήρεις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις 223

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 224
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 228
Χημεία και τέρατα 231
Φύλλα εργασίας 232
Διαγώνισμα (4): Οξειδοαναγωγή 235

10 Εισαγωγή στην οργανική χημεία

1. Χαρακτηριστικές ομάδες και ομόλογες σειρές 241
2. Ρίζες αλκύλια (ή αλκυλόριζες) 241
3. Ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων 242
4. Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες - Κορεσμένοι μονοαιθέρες 243
5. Καρβονυλικές ενώσεις 243
6. Κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά (ή λιπαρά) οξέα 244
7. Εστέρες 244
8. Αλκυλαλογονίδια 244
9. Αμίνες 244
10. Πίνακας: Κυριότερες άκυκλες ομόλογες σειρές 245
11. Άλλες ομόλογες σειρές 245
12. Κύρια ανθρακική αλυσίδα 246
13. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων χωρίς διακλαδώσεις 246
14. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με διακλαδώσεις 247
15. Ονομασίες με βάση τα αλκύλια 247
16. Υδροξυνιτρίλια και υδροξυοξέα 248
17. Μερικές εμπειρικές ονομασίες 248

18. Βενζόλιο και ρίζα φαινύλιο 248
19. Συντακτική ισομέρεια 249

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 250
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 255
Χημεία και τέρατα 257
Φύλλα εργασίας 258

11 Αντιδράσεις προσθήκης (I)

1. Αντιδράσεις προσθήκης στον διπλό δεσμό C=C 261
2. Αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό 263

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 264
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 267
Χημεία και τέρατα 270
Φύλλα εργασίας 271

12 Αντιδράσεις προσθήκης (II)

1. Αντιδράσεις προσθήκης στο καρβονύλιο 273
2. Προσθήκη H_2 στο καρβονύλιο - Παρασκευή αλκοολών 273
3. Προσθήκη HCN – Παρασκευή κυανυδρινών 274
4. Προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard - Παρασκευές αλκοολών 274
5. Υδρογόνωση νιτριλίων προς (πρωτοταγείς) αμίνες 276
6. Προσθήκη νερού σε νιτρίλια – Παρασκευή οξέων 276

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 276
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 280
Χημεία και τέρατα 282
Φύλλα εργασίας 283

13 Αντιδράσεις απόσπασης

1. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων 285
2. Προσανατολισμός αφυδραλογόνωσης - Κανόνας του Zaitsev 285
3. Διπλή αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων 286
4. Αφυδάτωση αλκοολών προς αλκένια 287

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 288
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 290
Χημεία και τέρατα 292
Φύλλα εργασίας 293

14 Αντιδράσεις υποκατάστασης

1. Τι είναι οι αντιδράσεις υποκατάστασης; 295
2. Αντιδράσεις υποκατάστασης στα αλκυλαλογονίδια 295
3. Μετατροπή αλκοολών σε αλκυλαλογονίδια 297
4. Υποκατάσταση σε καρβοξυλικά οξέα και εστέρες 298

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 299
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 301
Χημεία και τέρατα 307
Φύλλα εργασίας 308

15 Αντιδράσεις πολυμερισμού

1. Τι είναι τα πολυμερή; 311
2. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο 311
3. Πολυμερισμός 1,4 312
4. Συμπολυμερισμός 313

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 314
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 316
Χημεία και τέρατα 318
Φύλλα εργασίας 319

16 Αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής

1. Οξείδωση οργανικών ενώσεων 321
2. Συνηθισμένα οξειδωτικά μέσα 322
3. Οξείδωση αλκοολών 322
4. Μεταβολές του ΑΟ στις οξειδώσεις οργανικών ενώσεων 323
5. Παραδείγματα οξείδωσης αλκοολών 324
6. Οξείδωση αλδεϋδών 324
7. Οξείδωση του HCOOH και του $(COOH)_2$ και των αλάτων τους 325
8. Αντιδράσεις αναγωγής των οργανικών ενώσεων 326

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 327
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 331
Χημεία και τέρατα 334
Φύλλα εργασίας 335

17 Όξινος και βασικός χαρακτήρας οργανικών ενώσεων

1. Όξινος χαρακτήρας οργανικών ενώσεων 339
2. Περίπτωση καρβοξυλικών οξέων 339
3. Περίπτωση φαινολών 340
4. Περίπτωση αλκοολών 341
5. Περίπτωση αλκινίων 341
6. Συνοπτικά: 342
7. Βασικός χαρακτήρας οργανικών ενώσεων 342

Παραδείγματα ερωτήσεων και ασκήσεων 344
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 347
Χημεία και τέρατα 350
Φύλλα εργασίας 351

18 Αλογονοφορμική αντίδραση - Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις

1. Αλογονοφορμική αντίδραση 353
2. Διακρίσεις ταυτοποιήσεις - Ορισμοί 355
3. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις διακρίσεων 355

Παραδείγματα ερωτήσεων - ασκήσεων - προβλημάτων 358
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 364
Φύλλα εργασίας 367

19 Ασκήσεις και προβλήματα οργανικής χημείας

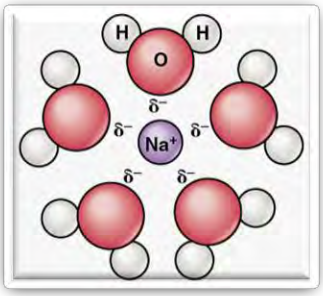
1. Θεωρητικές ασκήσεις 369
2. Υπολογιστικές ασκήσεις 370
3. Μικτές ασκήσεις 373

Παραδείγματα ασκήσεων και προβλημάτων 374
Ερωτήσεις και Ασκήσεις 386
Διαγώνισμα (5): Οργανική χημεία 397

Απαντήσεις 401

Διαλύματα Οξέων-Βάσεων και Ιοντική Ισορροπία





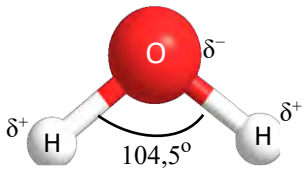


1 Θεωρίες περί Οξέων και Βάσεων

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Υδατικά διαλύματα ιοντικών και ομοιοπολικών ενώσεων

Η πολικότητα των μορίων του νερού αλλά και η ικανότητά τους να συνδέονται διαμοριακά με τους λεγόμενους δεσμούς υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς του (ε = 80, στους 20 °C).



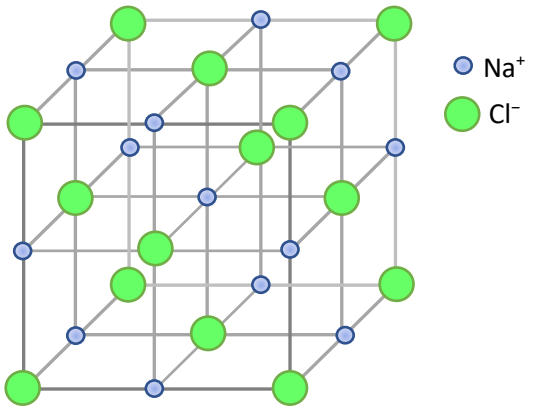
Στα υδατικά διαλύματα ο διαλύτης είναι το H_2O και η διαλυμένη ουσία κάποια ιοντική ή ομοιοπολική ένωση. Τα διαλύματα αυτά είναι τα πιο σημαντικά λόγω της αφθονίας του H_2O στη φύση αλλά και λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων του σε σχέση με όλους τους άλλους υγρούς διαλύτες.

Στο μόριο του H_2O, λόγω της μεγάλης διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του O και του H, εμφανίζονται δύο πολωμένοι ομοιοπολικοί δεσμοί του τύπου $O^{\delta-} - H^{\delta+}$. Το μόριο δεν είναι ευθύγραμμο καθώς η γωνία του δεσμού H–O–H είναι περίπου 105° με αποτέλεσμα το H_2O να είναι αρκετά πολική ένωση (διπολική ροπή μ = 1,86 D). Εξαιτίας της μεγάλης του πολικότητας, το H_2O είναι πολύ καλός διαλύτης για μία μεγάλη ποικιλία ιοντικών ενώσεων αλλά και πολικών ομοιοπολικών ενώσεων.

Κάποιες ενώσεις διαλύονται σε σημαντικές ποσότητες στο νερό και χαρακτηρίζονται ως ευδιάλυτες, ενώ κάποιες άλλες διαλύονται ελάχιστα και χαρακτηρίζονται ως δυσδιάλυτες.

Περίπτωση ιοντικών ενώσεων. Σε στερεή κατάσταση οι ιοντικές ενώσεις (π.χ. το NaCl) σχηματίζουν μία τρισδιάστατη επαναλαμβανόμενη διάταξη ανιόντων και κατιόντων που αναφέρεται με τον όρο κρυσταλλικό πλέγμα και σταθεροποιείται με τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις Coulomb μεταξύ των ετερώνυμων φορτίων.

Οι ιοντικές ενώσεις αποτελούνται από ιοντικούς κρυστάλλους στο πλέγμα των οποίων τα ιόντα καταλαμβάνουν αυστηρά καθορισμένες θέσεις. Συνήθως, οι ενώσεις αυτές διαλύονται εύκολα σε πολικούς διαλύτες όπως το νερό παρέχοντας ιοντικά διαλύματα.



***Σχήμα 1**. Μοντέλο κρυσταλλικού πλέγματος στο NaCl.*

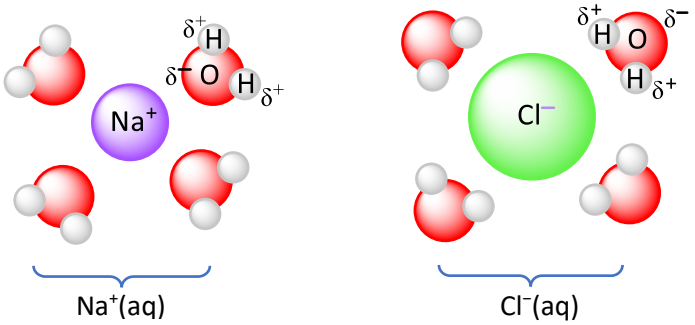
Με τη διάλυση του ιοντικού στερεού στο νερό τα ιόντα απελευθερώνονται από το κρυσταλλικό πλέγμα και γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Ο μηχανισμός της διάλυσης των ιοντικών ενώσεων περιγράφεται στη συνέχεια.

Με τη προσθήκη νερού σε μία (στερεή) ιοντική ουσία, τα πολικά μόρια του νερού ασκούν ελκτικές δυνάμεις στα ιόντα της επιφάνειας του κρυστάλλου, ενώ παράλληλα η μεγάλη διηλεκτρική σταθερά (ε) του νερού εξασθενίζει σημαντικά τις ελκτικές δυνάμεις Coulomb που σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα. Έτσι τα ιόντα αποσπώνται από το κρυσταλλικό πλέγμα το οποίο τελικά «καταρρέει» και τα ιόντα του γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται διάσταση και απαντάται στις ιοντικές ενώσεις.

Ηλεκτρολυτική διάσταση (ή πιο απλά διάσταση) στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος με την επίδραση του διαλύτη.

Διάσταση, γενικά, παθαίνουν οι ιοντικές ενώσεις, όπως είναι τα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων.

Η επίδραση του νερού στις ιοντικές ενώσεις συνεχίζεται και μετά τη διάστασή τους. Έτσι, στην υδατική φάση τα ιόντα έλκουν τα δίπολα μόρια του νερού (είτε μέσω του ατόμου του O, αν πρόκειται για κατιόντα, είτε μέσω των ατόμων H, αν πρόκειται για ανιόντα). Με τον τρόπο αυτό τα ιόντα περιβάλλονται από κατάλληλα προσανατολισμένα μόρια νερού με τα οποία συνδέονται με δυνάμεις ιόντος - διπόλου μορίου. Το φαινόμενο αυτό χαρακτηρίζεται ως **εφυδάτωση** των ιόντων.



Σχήμα 2. *Εφυδατωμένα ιόντα Na^+ και Cl^- (δυνάμεις ιόντος - διπόλων μορίων).*

Ο αριθμός των μορίων H_2O ανά κατιόν ή ανιόν, δηλαδή ο αριθμός εφυδάτωσής τους, δεν είναι σταθερός και εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο του ιόντος. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις στις οποίες τα εφυδατωμένα ιόντα είναι σταθερά, π.χ. τα εφυδατωμένα ιόντα των στοιχείων μετάπτωσης (σύμπλοκα).

Για παράδειγμα η διάσταση του NaCl στα υδατικά του διαλύματα συμβολίζεται ως εξής:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} [Na(H_2O)_x]^+ + [Cl(H_2O)_y]^-$$

ή πιο απλά:

$$NaCl(s) \longrightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$

Στις ιοντικές ενώσεις η διάσταση θεωρείται γενικά πλήρης καθώς η ιοντική ένωση σε στερεή βρίσκεται αποκλειστικά με τη μορφή των ιόντων της.

Περίπτωση ομοιοπολικών ενώσεων. Πολλές ομοιοπολικές ενώσεις είναι πρακτικά αδιάλυτες στο νερό ενώ άλλες διαλύονται περισσότερο ή λιγότερο στο νερό. Από τις ομοιοπολικές ενώσεις, κάποιες σχηματίζουν **μοριακά διαλύματα** καθώς σε αυτά η διαλυμένη ουσία δεν υφίσταται μεταβολή στη δομή της, όπως π.χ. η γλυκόζη ($C_6H_{12}O_6$), η ουρία (CH_4N_2O) κτλ. Αντίθετα, άλλες ενώσεις σχηματίζουν **ιοντικά διαλύματα** στα οποία τα μόριά τους αντιδρούν με τα μόρια νερού και μετατρέπονται σε ιόντα. Π.χ. με τη διάλυση του HCl(g) στο νερό τα μόριά του μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα H^+ και Cl^-. Το φαινόμενο αυτό λέγεται ιοντισμός.

Τα διαλύματα της ζάχαρης ($C_{12}H_{22}O_{11}$), της γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) κτλ. είναι μοριακά, στα οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας δεν παθαίνουν με τη διάλυση πρακτικά καμία μοριακή μεταβολή.



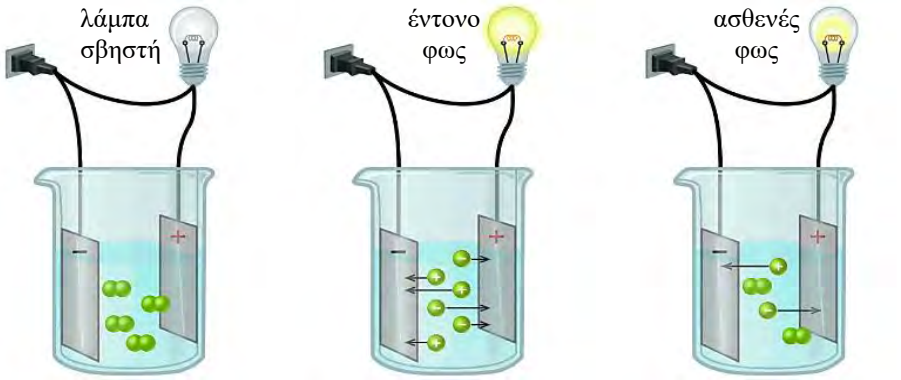
Ο Arrhenius έφθασε στο συμπέρασμα ότι σε πολλές περιπτώσεις τα ιόντα από ένα στερεό ηλεκτρολύτη προϋπάρχουν στη στερεή φάση και ότι με τη διάλυση στο νερό διαχωρίζονται μεταξύ τους και γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Σε άλλες περιπτώσεις τα ιόντα δεν προϋπάρχουν, αλλά σχηματίζονται με τη διάλυση της ουσίας στο νερό. Σε καμία περίπτωση πάντως η διέλευση του ρεύματος δεν δημιουργεί ιόντα.

Ιοντισμός μιας ομοιοπολικής ένωσης είναι η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. του νερού) προς σχηματισμό ιόντων.

Σε αντίθεση με τη διάσταση που θεωρείται πλήρης, ο ιοντισμός μιας ουσίας μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Στην πρώτη περίπτωση τα μόρια της ομοιοπολικής ουσίας μετατρέπονται πλήρως σε ιόντα ενώ στη δεύτερη περίπτωση η μετατροπή σε ιόντα δεν είναι πλήρης, καθώς τα ιόντα συνυπάρχουν με τα μόρια της ένωσης που δεν έχουν ιοντιστεί. Ιοντισμό παθαίνουν για παράδειγμα τα οξέα που είναι ομοιοπολικές ενώσεις.

2. Θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης του Arrhenius

Οι ουσίες που δημιουργούν ιοντικά υδατικά διαλύματα, είτε με διάσταση είτε με ιοντισμό, χαρακτηρίζονται ως **ηλεκτρολύτες** καθώς τα διαλύματά τους έχουν την ικανότητα να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Οι ηλεκτρολύτες χαρακτηρίζονται ως ισχυροί ή ασθενείς, ανάλογα με το αν η μετατροπή τους σε ιόντα είναι πλήρης ή όχι. Αντίθετα, ως **μη ηλεκτρολύτες** χαρακτηρίζονται οι ουσίες που δημιουργούν μοριακά υδατικά διαλύματα, στα οποία δεν υπάρχουν ιόντα οπότε τα διαλύματα αυτά δεν άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.



Τα μοριακά διαλύματα ή διαλύματα μη ηλεκτρολυτών δεν περιέχουν ιόντα και επομένως δεν εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα και εμφανίζουν μεγάλη αγωγιμότητα στο ηλεκτρικό ρεύμα.

Οι ασθενείς ηλεκτρολύτες περιέχουν μόρια και ιόντα της διαλυμένης ουσίας με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μικρότερη αγωγιμότητα.

Σχήμα 3. *Ηλεκτρική αγωγιμότητα υδατικών διαλυμάτων (Πηγή: Chemistry OpenStax)*

Η θεωρία περί ηλεκτρολυτών διατυπώθηκε από τον Arrhenius το 1887. Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, οι ηλεκτρολύτες κατά τη διάλυσή τους στο νερό μετατρέπονται πλήρως ή μερικά σε ιόντα στα οποία οφείλεται και η αγωγιμότητα των διαλυμάτων τους. Η θεωρία αυτή ορίζει τον όξινο ή το βασικό χαρακτήρα μίας ένωσης στα υδατικά διαλύματα ως εξής:

Οξέα είναι οι υδρογονούχες ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό παρέχουν H^+ (υδρογονοκατιόντα).

Π.χ.: $HCl(g) \rightarrow \mathbf{H^+}(aq) + Cl^-(aq)$ $\quad$ $HNO_3(\ell) \rightarrow \mathbf{H^+}(aq) + NO_3^-(aq)$

Βάσεις είναι οι ενώσεις που όταν διαλυθούν στο νερό παρέχουν ανιόντα υδροξειδίου, OH^-.

Π.χ.: $NaOH(s) \rightarrow Na^+(aq) + \mathbf{OH^-}(aq)$ $\quad$ $Ca(OH)_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2\mathbf{OH^-}(aq)$

Τα άλατα είναι επίσης ηλεκτρολύτες και στα υδατικά τους διαλύματα βρίσκονται με τη μορφή ιόντων, κατιόντων και ανιόντων, δεν παρέχουν όμως ούτε H^+ ούτε OH^-:

$$CaCl_2(s) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) \qquad NaNO_3(s) \rightarrow Na^+(aq) + NO_3^-(aq)$$

Η θεωρία του Arrhenius περί οξέων και βάσεων περιορίζεται αποκλειστικά στα υδατικά διαλύματα και δεν λαμβάνει υπόψη το ρόλο του διαλύτη, αν και έχει παρατηρηθεί ότι ο διαλύτης παίζει σημαντικό ρόλο για την εμφάνιση του όξινου ή του βασικού χαρακτήρα μιας ένωσης. Π.χ. το HCl ιοντίζεται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, αλλά σε βενζόλιο (C_6H_6) δεν ιοντίζεται καθόλου.

Η θεωρία του Arrhenius αποκλείει από την ταξινόμηση ως βάσεων μία σειρά ενώσεων που διαθέτουν βασικές ιδιότητες χωρίς όμως να περιέχουν ιόντα OH^- στη δομή τους, όπως για παράδειγμα η αμμωνία (NH_3). Επίσης, η θεωρία του Arrhenius δεν μπορεί να εξηγήσει τον όξινο ή τον βασικό χαρακτήρα ορισμένων αλάτων (π.χ. τον όξινο χαρακτήρα του NH_4Cl, το βασικό χαρακτήρα του CH_3COONa κτλ.).

Για τους παραπάνω λόγους έχουν προταθεί μεταγενέστερες και γενικότερες θεωρίες περί οξέων και βάσεων, σπουδαιότερες από τις οποίες είναι:
α) Η θεωρία Brönsted - Lowry, που θα αναλύσουμε στη συνέχεια.
β) Η θεωρία Lewis (δες το πλαίσιο της επόμενης σελίδας).



Johannes Brönsted (1879-1947), Δανός φυσικοχημικός, καθηγητής στο πανεπιστήμιο της Κοπεγχάγης.



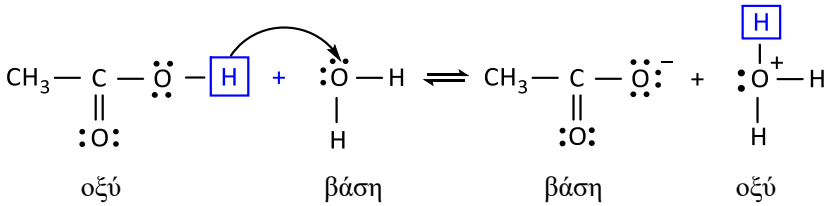
Thomas Lowry (1874-1963). Καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Λονδίνου και στο Πανεπιστήμιο του Cambridge.

3. Θεωρία Brönsted - Lowry περί οξέων και βάσεων

Το 1923 ο Brönsted και ο Lowry πρότειναν, ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον, ένα ευρύτερο ορισμό για τα οξέα και τις βάσεις. Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό:

Οξύ είναι η χημική ουσία που μπορεί να δώσει ένα ή περισσότερα πρωτόνια (H^+) και βάση η ουσία που μπορεί να δεχθεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια (H^+). Με άλλα λόγια, τα οξέα λειτουργούν ως πρωτονιοδότες και οι βάσεις ως πρωτονιοδέκτες.

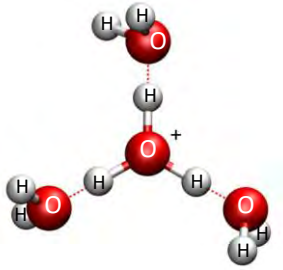
Ας δούμε την ιοντική ισορροπία που ακολουθεί.



Ή πιο απλά: $CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Στην παραπάνω (πρωτολυτική) ισορροπία το CH_3COOH λειτουργεί ως ασθενές οξύ κατά Brönsted - Lowry, αφού παραχωρεί ένα H^+ σε ένα μόριο H_2O και μετατρέπεται στο ιόν CH_3COO^-. Από την άλλη μεριά, το H_2O λειτουργεί ως βάση αφού δέχεται το H^+ από το CH_3COOH. Κατά την αντίθετη φορά, το CH_3COO^- λειτουργεί ως βάση, ενώ το H_3O^+ ως οξύ. Τελικά προκύπτουν δύο ζεύγη οξέος - βάσης (CH_3COOH - CH_3COO^- και H_3O^+ - H_2O), που διαφέρουν μεταξύ τους κατά ένα H^+ (πρωτόνιο). Τέτοια ζεύγη ονομάζονται **συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης**. Γενικά, οι συζυγείς σχέσεις οξέος - βάσης περιγράφονται με την εξίσωση:

οξύ (1) + βάση (2) ⇌ οξύ (2) + βάση (1)



Εφυδατωμένο πρωτόνιο. Το ιόν H^+ σχηματίζει ομοιοπολικό δεσμό με ένα μόριο H_2O παράγοντας το ιόν οξωνίου (ή υδρονίου) στο οποίο τελικά το άτομο O σχηματίζει τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίστοιχα άτομα H. Το H_3O^+ συνδέεται με δεσμούς H με δύο ή περισσότερα μόρια H_2O παράγοντας συστήματα όπως το $H_5O_2^+$ (κατιόν Zundel) το $H_7O_3^+$ ή το $H_9O_4^+$ (κατιόν Eigen) που εμφανίζεται στο παραπάνω σχήμα.

Ας δούμε και το παράδειγμα του ιοντισμού της NH_3 στα υδατικά της διαλύματα, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:

$$\underset{\text{βάση}}{NH_3(aq)} + \underset{\text{οξύ}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ}}{NH_4^+(aq)} + \underset{\text{βάση}}{OH^-(aq)}$$

Στην παραπάνω ισορροπία η NH_3 και το κατιόν NH_4^+ αποτελούν ζεύγος συζυγούς βάσης - συζυγούς οξέος ενώ το H_2O λειτουργεί ως οξύ, παράγοντας τη συζυγή του βάση, OH^- με απόσπαση ενός ιόντος H^+. Και στην περίπτωση αυτή τα συζυγή ζεύγη διαφέρουν κατά ένα H^+.

Τα οξέα και οι βάσεις κατά Brönsted - Lowry μπορεί να είναι όχι μόνο ουδέτερα μόρια, αλλά και ιόντα:

$$\underset{\text{βάση (2)}}{CN^-} + \underset{\text{οξύ (1)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ (2)}}{HCN} + \underset{\text{βάση (1)}}{OH^-}$$

$$\underset{\text{οξύ (1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση (2)}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση (1)}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ (2)}}{H_3O^+}$$

Τα οξέα είναι πρωτονιοδότες και οι βάσεις πρωτονιοδέκτες, ανεξάρτητα αν έχουμε ή όχι υδατικό διάλυμα.

Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται παραδείγματα ζευγών συζυγών οξέων και βάσεων.

Συζυγές οξύ	HBr	H_2SO_4	$H_2PO_4^-$	H_2O	H_3O^+	NH_4^+	NH_3
Συζυγής βάση	Br^-	HSO_4^-	HPO_4^{2-}	OH^-	H_2O	NH_3	NH_2^-

Στις οξεοβασικές ισορροπίες κατά Brönsted - Lowry δεν είναι απαραίτητη η συμμετοχή του H_2O, π.χ.:

$$\underset{\text{οξύ (1)}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση (2)}}{S^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση (1)}}{NH_3} + \underset{\text{οξύ (2)}}{HS^-}$$

Θεωρία Lewis περί οξέων και βάσεων.
Σύμφωνα με τις αντιλήψεις του Lewis, οξέα είναι ουσίες που λειτουργούν ως δέκτες ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. $AlCl_3$ ενώ βάσεις είναι ουσίες που λειτουργούν ως δότες ζεύγους ηλεκτρονίων π.χ. NH_3 . Έτσι, στην αντίδραση,
$:NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$, η NH_3 λειτουργεί ως δότης του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων της, δηλαδή ως βάση κατά Lewis, και το ιόν H^+ ως δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων, δηλαδή ως οξύ κατά Lewis.

Ο όξινος ή ο βασικός χαρακτήρας μιας χημικής ουσίας κατά Brönsted - Lowry εξαρτάται από την αντίδραση στην οποία αυτή συμμετέχει.

Έτσι, π.χ. η NH_3 στα υδατικά της διαλύματα συμπεριφέρεται ως βάση και το H_2O συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brönsted - Lowry. Το CH_3COOH στα υδατικά του διαλύματα συμπεριφέρεται ως οξύ και το H_2O στην περίπτωση αυτή λειτουργεί ως βάση κατά Brönsted - Lowry. Πάντως, σε εξαιρετικές περιπτώσεις η NH_3 μπορεί να λειτουργήσει και ως οξύ μετατρεπόμενη στο ιόν NH_2^- που αποτελεί τη συζυγή της βάση. Έτσι, όταν η NH_3 συμπεριφέρεται ως βάση μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ NH_4^+, ενώ όταν συμπεριφέρεται ως οξύ μετατρέπεται στη συζυγή της βάση NH_2^-:

$$\underset{\text{(συζυγής βάση)}}{NH_2^-} \Leftarrow \boxed{NH_3} \Rightarrow \underset{\text{(συζυγές οξύ)}}{NH_4^+}$$

Συμπερασματικά, η εκδήλωση του όξινου χαρακτήρα γίνεται με την παραχώρηση ενός H^+ σε μία ουσία που μπορεί να το δεχθεί, δηλαδή σε μία βάση. Αν δεν υπάρχει βάση δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας, όπως και αν δεν υπάρχει οξύ δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας.

Δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο όξινος χαρακτήρας, χωρίς την παρουσία βάσης και αντίστροφα, δεν μπορεί να εκδηλωθεί ο βασικός χαρακτήρας, χωρίς την παρουσία οξέος.

Μάλιστα η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης στην οποία παραχωρεί το H^+. Έτσι, με την αύξηση της ισχύος της βάσης με την οποία αλληλοεπιδρά ένα οξύ αυξάνεται και ο όξινος χαρακτήρας του οξέος.

Λέμε ότι ένα οξύ είναι ισχυρότερο από κάποιο άλλο όταν έχει μεγαλύτερη τάση να δώσει H^+ στην ίδια βάση. Αντίστοιχα, μία βάση είναι ισχυρότερη από κάποια άλλη όταν έχει μεγαλύτερη τάση να πάρει H^+ από το ίδιο οξύ.

Έχουμε συνηθίσει να θεωρούμε το HCl ως οξύ, αλλά όταν το διαλύσουμε σε βενζόλιο (C_6H_6) δεν εκδηλώνεται ο όξινος χαρακτήρας του, καθώς το βενζόλιο δεν μπορεί να δεχθεί H^+ και άρα δεν μπορεί να λειτουργήσει ως βάση!

Μία από τις πιο σημαντικές αντιδράσεις στη Χημεία, η αντίδραση της εξουδετέρωσης, δεν είναι τίποτε άλλα παρά η μεταφορά πρωτονίου (H^+) από ένα οξύ σε μία βάση.

4. Ισχύς των οξέων σε σχέση με την ισχύ των συζυγών τους βάσεων

Η αντίδραση ιοντισμού του υδροχλωρίου, $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$, είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς το HCl είναι ισχυρό οξύ και έχει πολύ μεγαλύτερη τάση να παραχωρεί H^+ στο H_2O από ότι το H_3O^+ στο Cl^-. Επίσης, το H_2O είναι ισχυρότερη βάση από το Cl^- αφού δέχεται όλα τα ιόντα H^+ που παραχωρεί το HCl. Με άλλα λόγια τα ισχυρά οξέα όπως π.χ. το HCl έχουν μία πολύ ασθενή συζυγή βάση. Γενικότερα:

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται από την τάση του να δίνει πρωτόνια (H^+) και η ισχύς μίας βάσης από την τάση της να προσλαμβάνει πρωτόνια.

Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ, τόσο ασθενέστερη είναι η συζυγής του βάση και όσο ασθενέστερη είναι η βάση, τόσο ισχυρότερο είναι το συζυγές της οξύ.

Η ερώτηση της ημέρας: Η συζυγής βάση ενός ασθενούς οξέος, π.χ. του CH_3COOH είναι ισχυρή ή ασθενής βάση;

Π.χ. στα υδατικά διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας ισχύει η εξής σειρά ισχύος: HCl > HCOOH > CH_3COOH > HCN. Για τις αντίστοιχες (συζυγείς) βάσεις η σειρά ισχύος είναι ακριβώς η αντίστροφη: $Cl^- < HCOO^- < CH_3COO^- < CN^-$.

Σε μία οξεοβασική ισορροπία κυριαρχούν οι συγκεντρώσεις του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

Η ισορροπία οξέος - βάσης είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και της ασθενέστερης βάσης.

ισχυρότερο οξύ + ισχυρότερη βάση $\rightleftharpoons$ ασθενέστερη βάση + ασθενέστερο οξύ

Π.χ. η ισορροπία, $HCOOH + CH_3COO^- \rightleftharpoons HCOO^- + CH_3COOH$, είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, καθώς το CH_3COOH είναι ασθενέστερο οξύ από το HCOOH. Παράλληλα, το ιόν $HCOO^-$ είναι ασθενέστερη βάση σε σχέση με το CH_3COO^-.

5. Αμφιπρωτικές ουσίες (αμφολύτες)

Προσέξτε τις παρακάτω ισορροπίες κατά Brönsted - Lowry:

$$\underset{\text{οξύ (1)}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{βάση (1)}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{οξύ (2)}}{H_3O^+}$$

$$\underset{\text{βάση (2)}}{NH_3} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ (2)}}{NH_4^+} + \underset{\text{βάση (1)}}{OH^-}$$

Οι αμφιπρωτικές ουσίες μπορούν και να πάρουν H^+, αλλά και να δώσουν H^+ ανάλογα με την ουσία με την οποία αλληλοεπιδρούν.

Παρατηρούμε ότι στην πρώτη περίπτωση το H_2O παίζει το ρόλο της βάσης ενώ στη δεύτερη του οξέος.

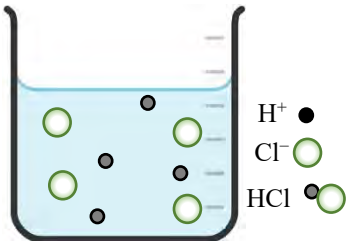
Τέτοιες ουσίες (μόρια ή ιόντα), που άλλοτε συμπεριφέρονται ως οξέα και άλλοτε ως βάσεις χαρακτηρίζονται ως αμφιπρωτικές ουσίες ή αμφολύτες.

Γενικά, οι αμφιπρωτικές ουσίες μπορούν να λειτουργήσουν ως οξέα (παρουσία βάσης) και να μετατραπούν στις συζυγείς τους βάσεις, αλλά και ως βάσεις (παρουσία οξέος) παράγοντας τα συζυγή τους οξέα. Το H_2O αποτελεί τη χαρακτηριστικότερη αμφιπρωτική ουσία, ενώ άλλα παραδείγματα είναι τα αμινοξέα, το ιόν HCO_3^-, το ιόν $H_2PO_4^-$ κτλ.

HCO_3^-: όξινο ανθρακικό
$H_2PO_4^-$: δισόξινο φωσφορικό
HPO_4^{2-}: μονόξινο φωσφορικό
(όξινα πολυατομικά ανιόντα)

Παράδειγμα: Όταν το ιόν $H_2PO_4^-$ λειτουργεί ως οξύ αποβάλλει H^+ και μετατρέπεται σε HPO_4^{2-}, ενώ όταν λειτουργεί ως βάση προσλαμβάνει H^+ και μετατρέπεται σε H_3PO_4.

6. Ιοντισμός και διάσταση ηλεκτρολυτών σε υδατικά διαλύματα



Είδαμε ότι η διάσταση θεωρείται πλήρης ενώ ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός. Πλήρης ιοντισμός επέρχεται στα λεγόμενα ισχυρά οξέα, π.χ. στο HCl:

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Αντίθετα, το HCOOH λειτουργεί στα υδατικά του διαλύματα ως ασθενές οξύ και τα μη ιοντισμένα μόρια συνυπάρχουν με μόρια που έχουν ιοντιστεί:

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

Στα υδατικά διαλύματα, ως ισχυρά οξέα θα θεωρούμε τα εξής: HCl, HBr, HI, HNO_3, $HClO_4$ και H_2SO_4 (στην πρώτη βαθμίδα ιοντισμού του).

Τα οξέα αυτά θεωρούνται ισχυρά, τόσο κατά Arrhenius όσο και κατά Brönsted - Lowry (σε υδατικά διαλύματα).

Τα οξέα χαρακτηρίζονται ως μονοπρωτικά ή πολυπρωτικά, ανάλογα με το αν μπορούν να χάσουν ένα ή και περισσότερα H^+. Π.χ. το CH_3COOH είναι μονοπρωτικό οξύ, ενώ το H_2SO_4 ή το H_3PO_4 είναι πολυπρωτικά οξέα. Επίσης, οι βάσεις χαρακτηρίζονται ως μονοπρωτικές (π.χ. NaOH, KOH) ή πολυπρωτικές (π.χ. $Ca(OH)_2$), ανάλογα με τον αριθμό των ιόντων OH^- που μπορούν να αποδώσουν στα υδατικά τους διαλύματα.

Ιοντισμός διπρωτικών οξέων. Τα διπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε δύο στάδια, αποβάλλοντας τα δύο H^+ διαδοχικά. Π.χ για το H_2S:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 1ου ιοντισμού)}$$
$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 2ου ιοντισμού)}$$

Ειδικά το H_2SO_4 εμφανίζεται **ισχυρό** στον 1ο ιοντισμό του και ασθενές στο 2ο:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 1ου ιοντισμού)}$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \quad \text{(εξίσωση 2ου ιοντισμού)}$$

Τα **υδροξείδια των μετάλλων** της 1ης και της 2ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα είναι ιοντικές ενώσεις και ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius, οπότε παθαίνουν διάσταση:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Οι ομοιοπολικές βάσεις, όπως η NH_3, οι αμίνες (RNH_2) κτλ. είναι γενικά ασθενείς κατά Brönsted - Lowry και παθαίνουν ιοντισμό:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

Υπάρχουν και βάσεις που θεωρούνται ισχυρές κατά Brönsted - Lowry, π.χ. το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^- κτλ.

Τέλος, τα **άλατα** διίστανται πλήρως, π.χ.:

$Ca(NO_3)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2NO_3^-$

$AlF_3 \rightarrow Al^{3+} + 3F^-$

$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$

Τα άλατα είναι, κατά κανόνα, ιοντικές ενώσεις και με τη διάλυσή τους στο νερό λαμβάνει χώρα διάσταση.

Τα παραπάνω συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ΟΞΕΑ	Ομοιοπολικές ενώσεις	Ισχυροί ή ασθενείς ηλεκτρολύτες	Ιοντισμός
ΒΑΣΕΙΣ	Ομοιοπολικές	Ασθενείς	Ιοντισμός
	Υδροξείδια μετάλλων	Ισχυροί	Διάσταση
ΑΛΑΤΑ	Ιοντικές ενώσεις	Ισχυροί	Διάσταση

7. Βαθμός ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη

Ορίζουμε ως βαθμό ιοντισμού (α) ενός ηλεκτρολύτη το πηλίκο του αριθμού των mol που ιοντίζονται προς το συνολικό αριθμό των mol του ηλεκτρολύτη.

Η ισχύς ενός ηλεκτρολύτη προσδιορίζεται κυρίως με βάση την τιμή της σταθεράς ιοντισμού (δες την ενότητα ασθενή οξέα και βάσεις), η οποία δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση, ούτε από την παρουσία κοινών ιόντων.

Ο βαθμός ιοντισμού χαρακτηρίζει την απόδοση της αντίδρασης ιοντισμού του ηλεκτρολύτη και λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 - 1. Τα ισχυρά οξέα έχουν $\alpha = 1$, ενώ τα ασθενή οξέα έχουν $\alpha < 1$. Εξαρτάται από πολλούς παράγοντες:

- Από τη φύση του ηλεκτρολύτη.
- Από τη φύση του διαλύτη.
- Από τη θερμοκρασία.
- Από τη συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη.
- Από την παρουσία κοινών ιόντων με τα ιόντα του ηλεκτρολύτη.

8. Η περίπτωση των αλάτων

Το $MgCl_2$ είναι άλας και στα υδατικά του διαλύματα επέρχεται διάσταση:

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

Κάποια άλατα, όπως ο $HgCl_2$ ιοντίζονται ασθενώς, κατά κανόνα όμως τα άλατα είναι ισχυροί ηλεκτρολύτες.

Το υδατικό διάλυμα του $MgCl_2$ εμφανίζει ουδέτερη συμπεριφορά (ούτε όξινη ούτε βασική). Ένα υδατικό διάλυμα, όμως, NH_4Cl εμφανίζει όξινη συμπεριφορά. Γιατί;

Όπως όλα τα άλατα, το NH_4Cl διίσταται στο νερό, σύμφωνα με τη εξίσωση:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

Από τα ιόντα που σχηματίζονται με τη διάσταση, το NH_4^+ είναι το συζυγές οξύ της ασθενούς βάσης NH_3. Έτσι, αντιδρά με το νερό, επανασχηματίζοντας τη συζυγή του βάση:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

οξύ (1) βάση (2) βάση (1) οξύ (2)

Υπάρχουν άλατα που εμφανίζουν όξινη συμπεριφορά καθώς ένα από τα ιόντα του λειτουργεί ως ασθενές οξύ ενώ άλλα άλατα εμφανίζουν βασική συμπεριφορά (ένα από τα ιόντα του λειτουργεί ως βάση). Θα επανέλθουμε στα άλατα σε επόμενο κεφάλαιο πιο αναλυτικά.

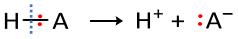
Το ιόν Cl^- προέρχεται από ισχυρό οξύ, το HCl. Και ισχυρό οξύ σημαίνει ότι ιοντίζεται πλήρως, ότι δεν μπορεί δηλαδή να υπάρξει στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή μορίων:

$Cl^- + H_2O \overset{\Leftarrow}{\rightleftharpoons} HCl + OH^-$

Έτσι, η παραπάνω ισορροπία είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

9. Ισχύς οξέων - βάσεων και μοριακή δομή

Η ισχύς ενός οξέος καθορίζεται από την ευκολία με την οποία γίνεται η διάσπαση του δεσμού Η–Α σε H^+ και A^-, όπου Α το στοιχείο που ενώνεται απευθείας με το υδρογόνο:



Η ευκολία σχάσης του δεσμού Η–Α καθορίζεται βασικά από την **ηλεκτραρνητικότητα** και το **μέγεθος** του ατόμου (Α) που ενώνεται με το υδρογόνο.

Σε μία δεδομένη **περίοδο** του Περιοδικού Πίνακα τον καθοριστικό ρόλο παίζει η ηλεκτραρνητικότητα του Α, η οποία σχετίζεται και με την πολικότητα του δεσμού Η–Α. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το στοιχείο Α, τόσο πιο ισχυρά έλκει προς το μέρος του τα ηλεκτρόνια του δεσμού Η–Α, διευκολύνοντας την απόσπαση του H^+ οπότε η ισχύς του οξέος αυξάνεται. Γενικά, λοιπόν, ισχύει:

Σε μια συγκεκριμένη περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, η ισχύς των οξέων του τύπου Η–Α αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, δηλαδή όπως αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα του στοιχείου Α που ενώνεται με το Η.

Εφαρμογή 1

Να συγκριθεί η ισχύς των οξέων, CH_4, NH_3, H_2O, HF, καθώς και η ισχύς των συζυγών τους βάσεων.

Με την αύξηση της ηλεκτραρνητικότητας του ατόμου που ενώνεται με το Η (C < N < O < F) ο δεσμός πολώνεται όλο και περισσότερο και η απόσπαση του H^+ γίνεται πιο εύκολα. Επομένως η ισχύς των οξέων ακολουθεί τη σειρά: $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$.

Οι συζυγείς βάσεις των παραπάνω οξέων είναι: CH_3^-, NH_2^-, HO^-, F^-. Με την αύξηση της ισχύος των οξέων οι συζυγείς τους βάσεις εξασθενούν και επομένως η σειρά ισχύος των συζυγών βάσεων θα είναι ακριβώς η αντίστροφη: $CH_3^- > NH_2^- > HO^- > F^-$.

Σε μία **ομάδα** του Περιοδικού Πίνακα τον καθοριστικό ρόλο παίζει το μέγεθος του ατόμου (Α), δηλαδή η ατομική του ακτίνα και όχι τόσο η ηλεκτραρνητικότητα. Έτσι, με την αύξηση της ατομικής ακτίνας του Α ο δεσμός Η–Α εξασθενεί και το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα οπότε η ισχύς του οξέος αυξάνεται. Γενικά, ισχύει:

Σε μια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, η ισχύς οξέων του τύπου Η–Α αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω, δηλαδή όπως αυξάνεται η ατομική ακτίνα του Α που ενώνεται με το Η.

Εφαρμογή 2

Να συγκριθεί η ισχύς των υδραλογόνων, δηλαδή των οξέων HF, HCl, HBr, HI.

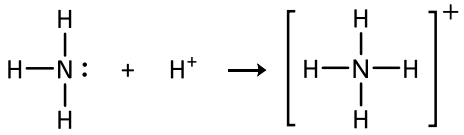
Το HF σχηματίζει διαμοριακά αλυσίδες με δεσμούς υδρογόνου που αποτρέπουν τον ιοντισμό των μορίων σε σχέση με τα μόρια των άλλων υδραλογόνων, HCl, HBr, HI. Ένας λόγος που εξηγεί γιατί το HF είναι ασθενές οξύ.

Τα στοιχεία F, Cl, Br και I ανήκουν στα αλογόνα (17η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα) και κατά σειρά στη 2η - 5η περίοδο και επομένως η ατομική τους ακτίνα αυξάνεται με αυτή τη σειρά. Έτσι, ισχύς των υδραλογόνων ακολουθεί την σειρά:

HF << HCl < HBr < HI

Ανάλογοι κανόνες καθορίζουν και την ισχύ των βάσεων. Π.χ. τα στοιχεία της 15ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα σχηματίζουν κατά σειρά τα υδρίδια: NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 και BiH_3. Σε όλες τις περιπτώσεις, τα στοιχεία σχηματίζουν τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με το Η ενώ διαθέτουν και ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, ο βασικός χαρακτήρας π.χ. της NH_3 εκδηλώνεται με την ικανότητα πρόσληψης ενός H^+ και το σχηματισμό ενός τέταρτου δεσμού N–H:

Μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων: Ζεύγος ηλεκτρονίων που ανήκει σε ένα από τα άτομα μιας ένωσης και δεν συμμετέχει σε χημικό δεσμό.



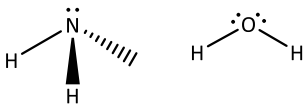
Η ικανότητα πρόσληψης ενός κατιόντος H^+ μειώνεται με την αύξηση της ατομικής ακτίνας του κεντρικού ατόμου με αποτέλεσμα η ισχύς του βασικού χαρακτήρα να ακολουθεί τη σειρά: $NH_3 > PH_3 > AsH_3 > SbH_3 > BiH_3$. Γενικά, ισχύει:

Ο βασικός χαρακτήρας των υδριδίων αυξάνεται από δεξιά προς τα αριστερά σε μία περίοδο του Περιοδικού Πίνακα και από κάτω προς τα πάνω σε μία ομάδα.

Εφαρμογή 3

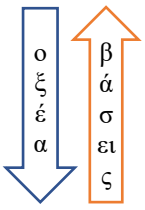
Να εξηγήσετε γιατί η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το H_2O. Το Ν και το Ο ανήκουν στην 2η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, στην 15η και 16η ομάδα αντίστοιχα.

Ο βασικός χαρακτήρας της NH_3 εξαρτάται από την ικανότητα δέσμευσης ενός H^+ μέσω του μη δεσμικού ζεύγους ηλεκτρονίων του Ν και σχηματισμό νέου δεσμού N–H. Το Ο είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο σε σχέση με το Ν και άρα έλκει ισχυρότερα το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων αποτρέποντας την πρόσληψη του H^+ από ένα μόριο H_2O. Επομένως, η NH_3 είναι ισχυρότερη βάση από το H_2O.



Υδρίδια στοιχείων. Πρόκειται για δυαδικές ενώσεις στοιχείων μόνο με το υδρογόνο. Για τα υδρίδια των στοιχείων η τάση για σχηματισμό οξέων ή βάσεων σε σχέση με τη θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα συνοψίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

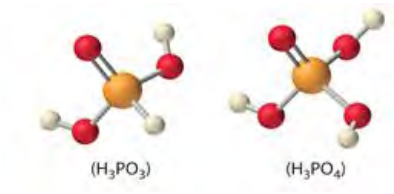
	ΟΜΑΔΑ			
	14η (IVA)	15η (VA)	16η (VIA)	17η (VIIA)
2η περίοδος	CH_4 –	NH_3 ασθενής βάση	H_2O –	HF ασθενές οξύ
3η περίοδος	SiH_4 –	PH_3 ασθενής βάση	H_2S ασθενές οξύ	HCl ισχυρό οξύ





Περίπτωση οξυγονούχων οξέων. Οξυγονούχα οξέα είναι αυτά που διαθέτουν στο μόριό τους και άτομα Ο, όπως το H_2SO_4, το HNO_3, το H_3PO_4 κτλ. και στα οποία εμφανίζεται δεσμός O–H. Στα οξέα αυτά η εισαγωγή επιπλέον ατόμων Ο αυξάνει την ισχύ τους καθώς το Ο είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο και έλκει το μέρος του το ηλεκτρονιακό νέφος. Έτσι, ο δεσμός O–H εξασθενίζει περισσότερο και το οξύ γίνεται ισχυρότερο. Για παράδειγμα, το H_2SO_3 είναι ασθενές οξύ ενώ το H_2SO_4 είναι ισχυρό οξύ.

Μπορούμε να πούμε ότι στα οξυγονούχα οξέα η αύξηση του αριθμού οξείδωσης του κεντρικού ατόμου αυξάνει την ισχύ του οξέος.



Το H_3PO_4 είναι ασθενές οξύ, αλλά το H_3PO_3 είναι ασθενέστερο οξύ ενώ το H_3PO_2 δεν εμφανίζει όξινη συμπεριφορά.

Περίπτωση πολυπρωτικών οξέων. Στην περίπτωση αυτή η ισχύς μειώνεται με τη διαδοχική απόσπαση H^+. Έτσι, π.χ. το H_3PO_4 είναι ισχυρότερο οξύ από το $H_2PO_4^-$ που είναι ισχυρότερο οξύ από το HPO_4^{2-}. Ο λόγος είναι ότι η απόσπαση του 1ου H^+ γίνεται από ουδέτερο μόριο ενώ η απόσπαση του 2ου H^+ γίνεται από αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο και επομένως δυσχεραίνεται. Τέλος, η απόσπαση H^+ από το HPO_4^{2-} είναι ακόμη πιο δυσχερής καθότι το σωματίδιο αυτό έχει ακόμη μεγαλύτερο αρνητικό φορτίο.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$$

10. Επαγωγικό φαινόμενο

Mission impossible! Ο όρος «επαγωγικό φαινόμενο» αποδίδεται στον G.N. Lewis ο οποίος χρησιμοποίησε την έννοια αυτή για την εξήγηση της επίδρασης των διαφόρων υποκαταστατών στην ισχύ των καρβοξυλικών οξέων. Αν και προτάθηκε 41 (!) φορές για βραβείο Νόμπελ Χημείας, ο Lewis δεν το πήρε ποτέ... Βρέθηκε νεκρός στο εργαστήριό του μετά από δηλητηρίαση με HCN.

Η αντικατάσταση ατόμων Η με άλλα άτομα ή ομάδες ατόμων προκαλεί αλλαγές στην κατανομή του ηλεκτρονιακού νέφους στους ομοιοπολικούς δεσμούς ενός μορίου. Π.χ. στο μόριο του βουτανίου ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) οι δεσμοί C−H είναι πρακτικά μη πολικοί, καθώς η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ του C και του Η είναι μικρή. Με την εισαγωγή ενός ατόμου Cl, το ηλεκτραρνητικό άτομο Cl έλκει προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του δεσμού C−Cl. Έτσι, δημιουργείται περίσσεια θετικού φορτίου (δ^+) στο 1ο άτομο C το οποίο έλκει το ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού με το 2ο άτομο C που με τη σειρά του από το 3ο άτομο C. Έτσι, ενώ το κλάσμα αρνητικού φορτίου είναι εντοπισμένο στο άτομο του Cl, το κλάσμα θετικού φορτίου είναι διασκορπισμένο σε τρία άτομα C:



Η πόλωση, λοιπόν, δεν περιορίζεται στο άτομο C που είναι ενωμένο με το Cl, αλλά επεκτείνεται μέσω των ομοιοπολικών δεσμών και στο 2ο και το 3ο άτομο C της αλυσίδας ενώ μετά τον τρίτο δεσμό η μετατόπιση του αρνητικού φορτίου είναι αμελητέα.

Το επαγωγικό φαινόμενο που προκαλεί ένας υποκαταστάτης στην ανθρακική αλυσίδα μετριέται πειραματικά σε σχέση με το υδρογόνο (Η). Έτσι κάποιοι υποκαταστάτες όπως τα αλκύλια (−R) προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο σε σχέση με το Η ενώ άλλοι υποκαταστάτες, όπως τα αλογόνα προκαλούν −I επαγωγικό φαινόμενο.

Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται επαγωγικό και παίζει σημαντικό ρόλο στις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων όπως στη συσχέτιση μοριακής δομής και ισχύος ενός ηλεκτρολύτη, στην εξήγηση του μηχανισμού των οργανικών αντιδράσεων κτλ.

Επαγωγικό φαινόμενο ονομάζεται η μετατόπιση των ηλεκτρονίων (πόλωση) ενός δεσμού, λόγω της παρουσίας γειτονικών ομάδων ή ατόμων (υποκαταστάτες).



Γιατί τα αλκύλια, π.χ. το μεθύλιο, προκαλούν +I επαγωγικό φαινόμενο;
Αν και ο δεσμός C − H θεωρείται μη πολικός, εμφανίζεται ένα μικρό θετικό φορτίο στο Η και ένα μικρό αρνητικό στον C. Το συσσωρευτικό αυτό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα το μεθύλιο να προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο.

Οι υποκαταστάτες (άτομα ή ομάδες ατόμων) που έλκουν ηλεκτρόνια, όπως το Cl στο παραπάνω παράδειγμα, λέμε ότι προκαλούν −I επαγωγικό φαινόμενο και η ένταση του φαινομένου εξαρτάται από το είδος του υποκαταστάτη. Η σειρά αύξησης της ισχύος του −I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά κοινών υποκαταστατών είναι η εξής:

$$C_6H_5- < -NH_2 < -OH < -I < -Br < -Cl < -F < -CN < -NO_2 < R_3N^+ \Rightarrow$$

Άλλοι υποκαταστάτες όπως π.χ. τα αλκύλια, τα μέταλλα κτλ. έχουν την τάση να απωθούν τα ηλεκτρόνια προς το μέρος του άλλου ατόμου και λέμε ότι προκαλούν **+I επαγωγικό φαινόμενο.** Η σειρά ισχύος του +I επαγωγικού φαινομένου για μια σειρά κοινών υποκαταστατών είναι η εξής:

$$H- < CH_3- < C_2H_5- < (CH_3)_2CH- < (CH_3)_3C- < COO^- < O^- \Rightarrow$$

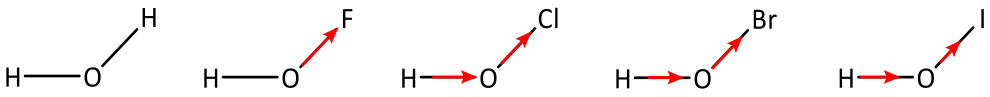
Εφαρμογή 4

Να συγκριθεί ο όξινος χαρακτήρας των οξέων H_2O, HOF (υποφθοριώδες οξύ), HOCl (υποχλωριώδες οξύ), HOBr (υποβρωμιώδες οξύ) και HOI (υποϊωδιώδες οξύ).

Το HOF δεν είναι σταθερή ένωση καθώς αποσυντίθεται σε θερμοκρασίες πάνω από 0 °C προς HF και O_2. Για το λόγο αυτό η ισχύς του είναι δύσκολο να προσδιοριστεί και χρησιμοποιούνται ειδικές μέθοδοι.

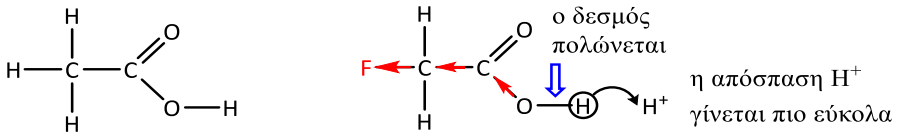
Σε σχέση με το H_2O, στα οξέα HOF, HOCl, HOBr και HOI ένα άτομο H έχει αντικατασταθεί από άτομα αλογόνου (F, Cl, Br, I) που προκαλούν −I επαγωγικό φαινόμενο. Έτσι, ο δεσμός H−O πολώνεται και εξασθενίζει με αποτέλεσμα να αποσπάται ευκολότερα το H^+ και ο όξινος χαρακτήρας να ενισχύεται. Μάλιστα, καθώς η ένταση του −I επαγωγικού φαινομένου ακολουθεί τη σειρά: −I < −Br < −Cl < −F, η πόλωση θα είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του HOF και το οξύ αυτό είναι ισχυρότερο σε σχέση με τα άλλα τρία.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και με τη θεώρηση του −I επαγωγικού φαινομένου που προκαλούν τα αλογόνα κατά τη σειρά: −I < −Br < −Cl < −F.



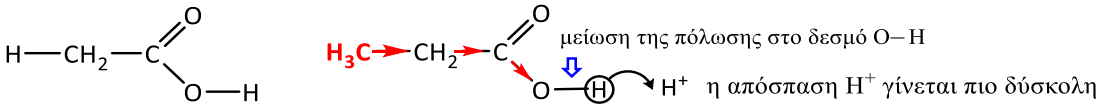
Έτσι, η σειρά ισχύος είναι: HOF > HOCl > HOBr > HOI > H_2O.

Επίδραση των διαφόρων υποκαταστατών στην ισχύ των καρβοξυλικών οξέων. Με την εισαγωγή ενός υποκαταστάτη με −I επαγωγικό π.χ. ενός ατόμου F (στη θέση ενός ατόμου H) αυτό έλκει προς το μέρος του αρνητικό φορτίο μέσω του σ δεσμού με το άτομο C. Τελικά, ο δεσμός O − H πολώνεται περισσότερο και η απόσπαση H^+ γίνεται ευκολότερη με αποτέλεσμα το υποκατεστημένο καρβοξυλικό οξύ να γίνεται ισχυρότερο.



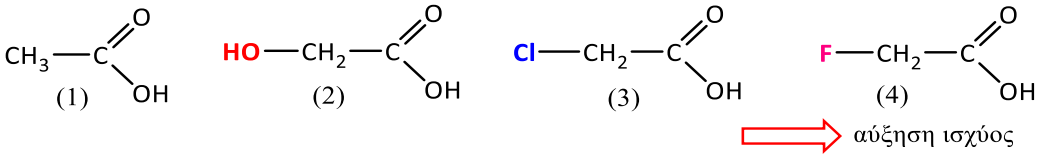
αιθανικό οξύ φθοροαιθανικό οξύ

Αντίθετα, η εισαγωγή ενός υποκαταστάτη με +I επαγωγικό φαινόμενο, π.χ. του $-CH_3$ έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά αρνητικού φορτίου προς το άτομο C του −COOH, την ενίσχυση του δεσμού O − H και τελικά τη μείωση της ισχύος του οξέος:



Εφαρμογή 5

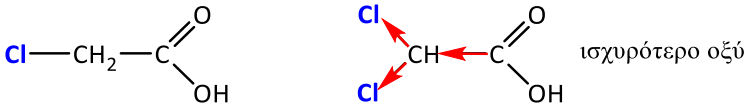
Τα καρβοξυλικά οξέα που ακολουθούν είναι ταξινομημένα κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.



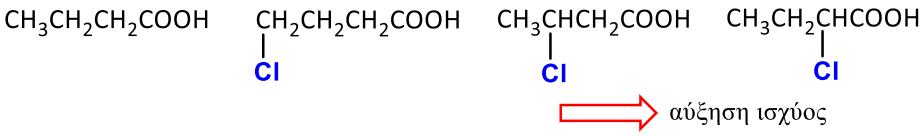
Να εξηγήσετε αν οι υποκαταστάτες, −OH, −Cl και −F προκαλούν +I ή −I επαγωγικό φαινόμενο.

Παρατηρούμε ότι η αντικατάσταση ενός ατόμου Η με τους υποκαταστάτες −OH, −Cl και −F προκαλούν αύξηση της ισχύος του οξέος που σημαίνει όλο και μεγαλύτερη πόλωσή του δεσμού O−H. Επομένως οι υποκαταστάτες αυτοί αποσύρουν ηλεκτρονιακή πυκνότητα προς το μέρος τους, δηλαδή προκαλούν −I επαγωγικό φαινόμενο. Μάλιστα, καθώς η σειρά ισχύος των οξέων είναι 4 > 3 > 2 > 1, η σειρά ισχύος του −I επαγωγικού φαινομένου θα είναι: −OH < −Cl < −F.

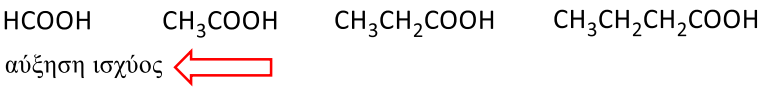
Η παρουσία **περισσοτέρων υποκαταστατών** που προκαλούν επαγωγικό φαινόμενο του ίδιου τύπου ενισχύει τη δράση τους:

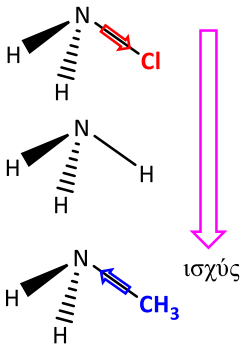


Η επίδραση της εισαγωγής του υποκαταστάτη εξασθενίζει με την απομάκρυνσή του από το −COOH καθώς όταν απέχει περισσότερο από τρεις δεσμούς η επίδραση είναι αμελητέα:



Η επιμήκυνση της ανθρακικής αλυσίδας μειώνει την ισχύ των καρβοξυλικών οξέων καθώς το +I επαγωγικό των μεγαλύτερων αλκυλίων ενισχύεται:





Η μεθυλαμίνη, CH_3NH_2, ανήκει στις πρωτοταγείς αμίνες του τύπου $C_vH_{2v+1}NH_2$, που είναι οργανικές ενώσεις με ασθενείς βασικές ιδιότητες.

Επίδραση των διαφόρων υποκαταστατών στο βασικό χαρακτήρα των αμινών. Σύμφωνα με τη θεωρία κατά Brönsted - Lowry οι αμίνες παρουσιάζουν ασθενή βασικό χαρακτήρα στα υδατικά τους διαλύματα που εκδηλώνεται με την τάση για πρόσληψη H^+. Μάλιστα, η αύξηση της τάσης για πρόσληψη H^+ αυξάνει το βασικό χαρακτήρα των αμινών.

Με την εισαγωγή διαφόρων υποκαταστατών στη θέση των ατόμων Η της NH_3 ο βασικός χαρακτήρας μπορεί να γίνει ισχυρότερος ή ασθενέστερος ανάλογα με το είδος του επαγωγικού φαινομένου που προκαλούν. Υποκαταστάτες με +I επαγωγικό φαινόμενο απωθούν το ηλεκτρονιακό νέφος προς το άτομο του N που γίνεται έτσι πιο αρνητικά φορτισμένο με αποτέλεσμα η πρόσληψη H^+ να γίνεται πιο εύκολα. Έτσι, η βάση γίνεται ισχυρότερη. Αντίθετα, η εισαγωγή υποκαταστατών με −I επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στο άτομο του N. Έτσι η πρόσληψη H^+ γίνεται πιο δύσκολη και η αντίστοιχη βάση ασθενέστερη.

Εφαρμογή 6

Να συγκριθεί ο βασικός χαρακτήρας της αμμωνίας (NH_3) και της υδροξυλαμίνης ($HONH_2$). Το −OH προκαλεί −I επαγωγικό φαινόμενο.

Το −OH αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο του N, το οποίο έχει πια μικρότερη ικανότητα δέσμευσης του H^+. Έτσι, η $HONH_2$ είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

1. Εύρεση του συζυγούς οξέος από τη συζυγή βάση και αντίστροφα

Όταν γνωρίζουμε το συζυγές οξύ, αφαιρούμε ένα H^+, δηλαδή ένα άτομο Η και ελαττώνουμε το φορτίο του σωματιδίου που προκύπτει κατά 1. Π.χ.:

$$CH_3COOH \Longrightarrow CH_3COO^-$$

Αντίθετα, όταν γνωρίζουμε τη συζυγή βάση και θέλουμε να βρούμε το συζυγές οξύ, προσθέτουμε ένα H^+, δηλαδή ένα άτομο Η και αυξάνουμε το φορτίο του σωματιδίου κατά 1:

$$NH_3 \Longrightarrow NH_4^+$$

Έστω π.χ. ότι θέλουμε να συμπληρώσουμε την ιοντική ισορροπία:

$$CH_3COOH + \ ; \rightleftharpoons \ ; + HPO_4^{2-}$$

οξύ βάση βάση οξύ

Το CH_3COOH παίζει το ρόλο του οξέος (άρα πρέπει να χάσει ένα H^+) και μετατρέπεται στο ιόν CH_3COO^-. Το HPO_4^{2-} παίζει επίσης το ρόλο του οξέος, οπότε και αυτό πρέπει να χάσει ένα H^+. Προέρχεται, επομένως, από το PO_4^{3-}:

$$CH_3COOH + PO_4^{3-} \rightleftharpoons CH_3COO^- + HPO_4^{2-}$$

οξύ βάση βάση οξύ

2. Υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ιόντων σε διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη στα υδατικά του διαλύματα γίνεται από την εξίσωση της διάστασης ή του ιοντισμού του, με βάση τη συγκέντρωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη και τη στοιχειομετρία. Π.χ.:

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

0,01 M 0,01 M 0,01 M

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

0,05 M 0,05 M 0,1 M

$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$$

0,01 M 0,01 M 0,02 M

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να αναφέρετε με βάση τους σχετικούς ορισμούς:

α) Τρεις διαφορές μεταξύ μιας βάσης κατά Arrhenius και μιας βάσης κατά Brönsted - Lowry.

β) Δύο διαφορές μεταξύ της ηλεκτρολυτικής διάστασης και του ιοντισμού των ηλεκτρολυτών. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Βάση κατά Arrhenius είναι μία ένωση που όταν διαλυθεί στο νερό δίνει λόγω διάστασης ανιόντα OH^-. Βάση κατά Brönsted - Lowry είναι μία η ουσία που μπορεί να δεχθεί ένα ή περισσότερα πρωτόνια.

Η βάση κατά Arrhenius εκδηλώνεται μόνο σε υδατικό διάλυμα, όπου παρέχει OH^-, δεν απαιτεί την ύπαρξη ενός οξέος για τη λειτουργία της, ενώ δεν μετατρέπεται σε συζυγές οξύ. Η βάση κατά Brönsted - Lowry παίρνει H^+ (πρωτονιοδέκτης), δεν σχετίζεται αποκλειστικά με υδατικά διαλύματα, απαιτεί την ύπαρξη ενός οξέος για τη λειτουργία της (από το οποίο παίρνει το H^+) και μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ.

Η θεωρία Brönsted - Lowry είναι γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων (H^+).

β) Η ηλεκτρολυτική διάσταση γίνεται στις ιοντικές ενώσεις και συνεπάγεται την απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος. Η διάσταση θεωρείται πλήρης καθώς στην ιοντική ένωση τα ιόντα προϋπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Ο ιοντισμός γίνεται στις ομοιοπολικές ενώσεις (που αποτελούνται από μόρια και όχι από ιόντα) και είναι η αντίδραση των μορίων της ένωσης με τα μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού) προς σχηματισμό ιόντων. Σε αντίθεση με τη διάσταση που θεωρείται πλήρης, ο ιοντισμός μπορεί να είναι πλήρης ή μερικός.

2. Να ταξινομήσετε τα φαινόμενα που περιγράφονται από τις παρακάτω εξισώσεις σε διαστάσεις ή ιοντισμούς.

α) $HCl + H_2O \longrightarrow Cl^- + H_3O^+$ **β)** $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

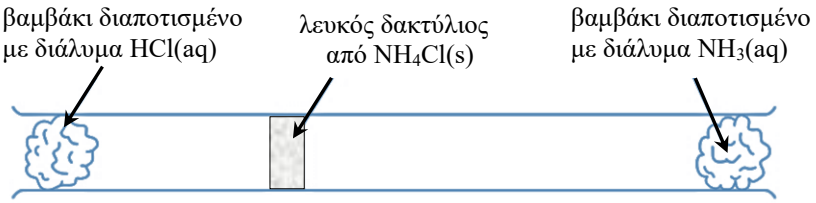
γ) $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$ **δ)** $KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το HCl και η NH_3 είναι ομοιοπολικές ενώσεις και τα ιόντα δημιουργούνται μόνο με τη διάλυση στο νερό (άσχετα αν το HCl είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης, ενώ η NH_3, ασθενής). Το φαινόμενο είναι, λοιπόν, ιοντισμός.

Από την άλλη μεριά, το NaCl και το KOH είναι ιοντικές ενώσεις και με τη διάλυση στο νερό, τα ιόντα που προϋπάρχουν γίνονται μέρος της υδατικής φάσης. Στις δύο αυτές περιπτώσεις το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως διάσταση.

3. Διαθέτουμε ένα γυάλινο σωλήνα ανοικτό και από τα δύο άκρα του. Το ένα άκρο σφραγίζεται με βαμβάκι διαποτισμένο με διάλυμα $NH_3(aq)$ **και το άλλο άκρο του με βαμβάκι διαποτισμένο με διάλυμα** $HCl(aq)$**. Με την πάροδο του χρόνου οι δύο ουσίες διαχέονται με τη μορφή αερίων και παρατηρείται λευκός δακτύλιος στο εσωτερικό του σωλήνα, όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.**



α) Η αντίδραση με την οποία προκύπτει ο λευκός δακτύλιος στο εσωτερικό του σωλήνα εξηγείται:

1. με βάση τη θεωρία Brönsted - Lowry περί οξέων και βάσεων

2. με βάση τη θεωρία Arrhenius περί ηλεκτρολυτών

3. με βάση την αρχή Le Chatelier καθώς με τη μείωση της πίεσης στο εσωτερικό του σωλήνα η ισορροπία: $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4^+Cl^-(s)$**, μετατοπίζεται προς την πλευρά του σχηματισμού του στερεού**

4. με βάση την αρχή Le Chatelier καθώς η αντίδραση, $NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4^+Cl^-(s)$**, είναι εξώθερμη και η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί την ισορροπία προς τα δεξιά**

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή 1.

β) Η εξίσωση που λαμβάνει χώρα είναι η εξής: $NH_3(g) + HCl(g) \rightarrow NH_4^+Cl^-(s)$. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry η NH_3 παίζει το ρόλο της βάσης προσλαμβάνοντας H^+ και το HCl το ρόλο του οξέος παραχωρώντας H^+. Για την εκδήλωση του όξινου και του βασικού χαρακτήρα δεν απαιτείται η ύπαρξη του νερού (ως διαλύτη) που είναι απαραίτητη στη θεωρία του Arrhenius περί οξέων και βάσεων.

4. Σε διαλύματα $CH_3COOH(aq)$ **αποκαθίσταται η ισορροπία (I):**

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+ \quad (I)$$

CH_3COOH: αιθανικό ή οξικό οξύ

Αν σε διάλυμα του CH_3COOH **προστεθεί** HCl**, αποκαθίσταται η ισορροπία (**II**):**

$$CH_3COOH + HCl \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + Cl^- \quad (II)$$

Με βάση τις δύο αυτές εξισώσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή; Να εξηγήσετε την επιλογή σας.

Α) Το CH_3COOH **είναι το συζυγές οξύ του** $CH_3COOH_2^+$

Β) Το HCl **είναι πιο ασθενές οξύ από το** CH_3COOH

Γ) Το CH_3COO^- **είναι συζυγές οξύ του** CH_3COOH

Δ) Το CH_3COOH **δρα αμφιπρωτικά**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σωστή είναι η πρόταση Δ. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry:

$$\underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH} + \underset{\text{βάση}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{βάση}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{οξύ}}{H_3O^+} \quad (I)$$

$$\underset{\text{βάση}}{CH_3COOH} + \underset{\text{οξύ}}{HCl} \rightleftharpoons \underset{\text{οξύ}}{CH_3COOH_2^+} + \underset{\text{βάση}}{Cl^-} \quad (II)$$

Στην ισορροπία (I) το CH_3COOH λειτουργεί ως οξύ και το ιόν CH_3COO^- είναι η συζυγής του βάση. Στην ισορροπία (II) το CH_3COOH λειτουργεί ως βάση και μετατρέπεται στο ιόν $CH_3COOH_2^+$ που είναι το συζυγές οξύ. Επίσης, το HCl είναι ισχυρό οξύ ενώ το CH_3COOH είναι ασθενές οξύ. Άρα, οι τρεις πρώτες προτάσεις είναι λανθασμένες. Το CH_3COOH λειτουργεί ως οξύ στην ισορροπία (I) και ως βάση στην ισορροπία (II).

Σημείωση: Με βάση τις ισορροπίες (I) και (II) το CH_3COOH λειτουργεί ως αμφιπρωτικά.

5. Κάθε μία από τις ακόλουθες ισορροπίες, σε υδατικά διαλύματα, είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά.

i. $HCN + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CN^-$

ii. $HCO_3^- + CN^- \rightleftharpoons HCN + CO_3^{2-}$

iii. $H_2S + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^- + HS^-$

Να κατατάξετε τα οξέα HCN, HCO_3^-, H_2O **και** H_2S **κατά σειρά ελαττωμένης ισχύος.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Από την 1η ισορροπία προκύπτει το $HCN > H_2O$. Από τη 2η ισορροπία, για τον ίδιο λόγο προκύπτει: $HCO_3^- > HCN$. Τέλος, από την 3η ισορροπία: $H_2S > HCO_3^-$. Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων προκύπτει τελικά: $H_2S > HCO_3^- > HCN > H_2O$.

6. Ποια είναι η σωστή ταξινόμηση κατά αυξανόμενη σειρά ισχύος των βάσεων κατά Brönsted - Lowry που ακολουθούν; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Α) $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ **Β)** $ClO^- < ClO_2^- < ClO_3^- < ClO_4^-$

Γ) $ClO_3^- < ClO_4^- < ClO_2^- < ClO^-$ **Δ)** $ClO^- < ClO_2^- < ClO_4^- < ClO_3^-$

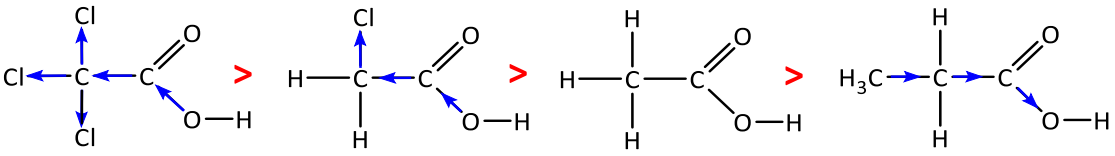
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επιλογή Α. Στα οξυγονούχα οξέα η εισαγωγή επιπλέον ατόμων Ο στο μόριό τους αυξάνει την ισχύ τους. Το Ο είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο και η εισαγωγή επιπλέον ατόμου Ο στο μόριο του οξέος αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο Η του δεσμού Η − Ο με αποτέλεσμα την επιπλέον πόλωσή του και την πιο εύκολη απόσπαση H^+. Έτσι, για τα οξέα $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$, HClO η σειρά ισχύος είναι: $HClO_4 > HClO_3 > HClO_2 > HClO$. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, η αύξηση της ισχύος των οξέων συνεπάγεται μείωση της ισχύος των συζυγών βάσεων. Επομένως, για τις συζυγείς βάσεις η σειρά ισχύος είναι: $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$.

7. Πώς με βάση τη δομή των μορίων ερμηνεύεται η σχετική σειρά ισχύος των οξέων, $Cl_3CCOOH > ClCH_2COOH > CH_3COOH > CH_3CH_2COOH$ **στα υδατικά διαλύματα;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε σχέση με το CH_3COOH το $ClCH_2COOH$ έχει ένα άτομο Cl που προκαλεί −Ι επαγωγικό φαινόμενο και έλκει προς το μέρος του το ηλεκτρονιακό νέφος, εξασθενίζοντας με τον τρόπο αυτό το δεσμό Ο−Η. Έτσι, το $ClCH_2COOH$ είναι πιο ισχυρό οξύ από το CH_3COOH. Το φαινόμενο αυτό είναι πιο έντονο στο Cl_3CCOOH στο οποίο υπάρχουν τρία άτομα Cl με −Ι επαγωγικό φαινόμενο και επομένως ο δεσμός Ο−Η εξασθενεί περισσότερο και άρα το Cl_3CCOOH είναι πιο ισχυρό από το $ClCH_2COOH$. Αντίθετα, στο CH_3CH_2COOH το $-CH_3$ που έχει αντικαταστήσει ένα Η προκαλεί +Ι επαγωγικό φαινόμενο με αποτέλεσμα τη συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο άτομο του Ο ενισχύοντας το δεσμό Ο−Η. Έτσι, το CH_3CH_2COOH είναι πιο ασθενές οξύ από το CH_3COOH.

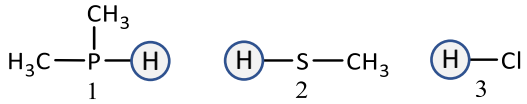


8. Να συγκρίνετε την ισχύ των βάσεων, NH_3**, τριφθοροαμίνη (**NF_3**), υδροξυλαμίνη (**NH_2OH**) και μεθυλαμίνη (**CH_3NH_2**). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Να συμβουλευτείτε τη σειρά ισχύος του +Ι και του −Ι επαγωγικού φαινομένου.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Στην NF_3 τα άτομα Η έχουν αντικατασταθεί με άτομα F ενώ στην NH_2OH ένα άτομο Η έχει αντικατασταθεί με −ΟΗ. Τα άτομα του F προκαλούν ισχυρό −Ι επαγωγικό φαινόμενο και αποσύρουν αρνητικό φορτίο από το Ν. Καθώς η ισχύς μιας βάσης σχετίζεται με την ικανότητά της να δεσμεύει ένα ιόν H^+, η NF_3 θα είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3. Το −ΟΗ προκαλεί ασθενέστερο −Ι επαγωγικό φαινόμενο οπότε η NH_2OH είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3 αλλά ισχυρότερη από την NF_3. Στη CH_3NH_2 το $-CH_3$ προκαλεί +Ι επαγωγικό φαινόμενο και ενισχύει το αρνητικό φορτίο στο Ν άρα και το βασικό χαρακτήρα. Τελικά: $NF_3 < NH_2OH < NH_3 < CH_3NH_2$.

9. Στις ενώσεις 1, 2 **και** 3 **που ακολουθούν τα όξινα υδρογόνα είναι σε κύκλο.**



α) Αν οι ενώσεις αυτές ταξινομηθούν κατά σειρά <u>αυξανόμενης</u> ισχύος ως οξέα, η σειρά αυτή θα είναι:

i. 1, 2, 3 **ii.** 2, 1, 3 **iii.** 3, 2, 1 **iv.** 2, 3, 1

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Τα στοιχεία P, S **και** Cl **ανήκουν στην** 3η **περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, κατά σειρά στην** 15η, 16η **και** 17η **ομάδα.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή i.

β) Για στοιχεία που ανήκουν στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα τον καθοριστικό ρόλο για τη απόσπαση του H^+ παίζει η ηλεκτραρνητικότητα. Το Cl είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και έλκει προς το μέρος του αρνητικό φορτίο με αποτέλεσμα την σημαντική εξασθένηση του δεσμού H − Cl και την ευχερή απομάκρυνση του H^+. Το S είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και παράλληλα το μεθύλιο με το +I επαγωγικό φαινόμενο μεταφέρει αρνητικό φορτίο στο άτομο αυτό με αποτέλεσμα την ενίσχυση του δεσμού S − H και έτσι η απομάκρυνση του H^+ γίνεται πιο δύσκολη. Τέλος, ο P είναι ακόμη λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο και παράλληλα τα μεθύλια με το +I επαγωγικό φαινόμενο που παρουσιάζουν μεταφέρουν ακόμη περισσότερο αρνητικό φορτίο στο άτομο αυτό με αποτέλεσμα την μεγαλύτερη ενίσχυση του δεσμού P − H και τελικά τη δυσχερέστερη απομάκρυνση του H^+.

10. 0,37 g $Ca(OH)_2$ **και** 1,6 g NaOH **διαλύονται σε νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου** 500 mL**. Ποια είναι η συγκέντρωση των ιόντων** OH^- **στο διάλυμα αυτό;**

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε αρχικά τις συγκεντρώσεις των δύο βάσεων. Για το $Ca(OH)_2$:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{0,37}{74} = 0,005\,mol, \quad c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0,005}{0,5} = 0,01\,M$$

Το NaOH και το $Ca(OH)_2$ είναι ιοντικές ενώσεις και ισχυρές βάσεις και στα υδατικά τους διαλύματα παθαίνουν διάσταση.

Για το NaOH:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{1,6}{40} = 0,04\,mol, \quad c_2 = \frac{n}{V} = \frac{0,04}{0,5} = 0,08\,M$$

Από τις εξισώσεις διάστασης των δύο βάσεων προκύπτει:

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$ $\quad$ $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

0,01 M $\quad$ 0,02 M $\quad$ 0,08 M $\quad$ 0,08 M

Επομένως: $[OH^-]_{ολ} = 0,02 + 0,08 = 0,1$ M.

.....

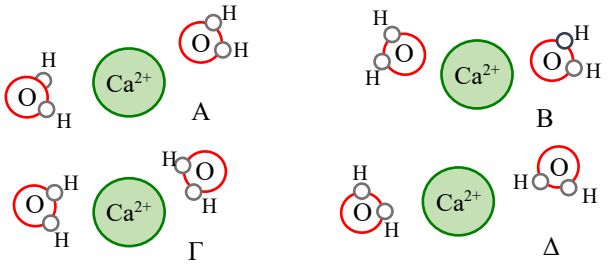
.....

.....

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1.1. Ηλεκτρολυτική διάσταση είναι:
Α) η δημιουργία ιόντων από μία ομοιοπολική ένωση
Β) η μετατροπή μιας ομοιοπολικής ένωσης σε ιοντική με τη διάλυσή της στο νερό
Γ) η πλήρης ή μερική μετατροπή μίας ένωσης σε ιόντα κατά τη διάλυσή της στο νερό
Δ) η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος μιας ιοντικής ένωσης με τη διάλυσή της στο νερό

1.2. Ποιος είναι ο καλύτερος προσανατολισμός δύο μορίων H_2O γύρω από ένα ιόν $Ca^{2+}(aq)$ σε διάλυμα $CaCl_2(aq)$;



1.3. Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry όταν ένα οξύ αντιδρά με μία βάση παράγονται:
Α) νέα βάση και νέο οξύ Β) αλάτι και νερό
Γ) κατιόντα H^+ Δ) ανιόντα OH^-

1.4. Στην ιοντική ισορροπία, $HS^- + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + S^{2-}$, το ιόν S^{2-} λειτουργεί ως:
Α) βάση, σύμφωνα με τη θεωρία του Arrhenius
Β) βάση, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry
Γ) οξύ, σύμφωνα με τη θεωρία του Arrhenius
Δ) οξύ, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry

1.5. Ποιο από τα παρακάτω οξέα ιοντίζεται πλήρως στο νερό; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) $HClO_4$ Β) HF Γ) H_2S Δ) HCN

1.6. Από τις παρακάτω ενώσεις ασθενής ηλεκτρολύτης είναι το: [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) HNO_3 Β) KNO_3 Γ) HF Δ) HCl

1.7. Ποια από τα σωματίδια που ακολουθούν είναι η συζυγής βάση του H_2SO_4; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) SO_4^{2-} Β) HSO_4^- Γ) H_2SO_3 Δ) H_2S

1.8. Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα δε μπορεί ποτέ να δράσει ως οξύ κατά Brönsted - Lowry;
Α) Το ClO_3^- Β) Το HCl Γ) Το HCO_3^- Δ) Η NH_3

1.9. Με βάση και τις παρακάτω δύο ιοντικές ισορροπίες,

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_3^{2-}$$
$$H_2SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_3^-$$

το ανιόν HSO_3^- χαρακτηρίζεται ως:
Α) οξύ Β) βάση
Γ) αμφιπρωτική ουσία Δ) πρωτονιοδότης

1.10. Ποια από τις ενώσεις ή ιόντα που ακολουθούν λειτουργεί ως ισχυρή βάση κατά Brönsted - Lowry;
Α) CH_3O^- Β) Br^-
Γ) Και τα δύο προηγούμενα
Δ) CH_3NH_2

1.11. Ποιο το συζυγές οξύ και ποια η συζυγής βάση του ιόντος HPO_4^{2-}, αντίστοιχα;
Α) το $H_2PO_4^-$ και το PO_4^{3-} Β) το PO_4^{3-} και το $H_2PO_4^-$
Γ) το $H_2PO_4^-$ και το $H_2PO_4^-$ Δ) το H_3PO_4 και το PO_4^{3-}

1.12. Ποια από τις αντιδράσεις που ακολουθούν δεν μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη θεωρία Brönsted - Lowry περί οξέων και βάσεων;
Α) $2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2$
Β) $HSO_3^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons SO_3^{2-} + HCO_3^-$
Γ) $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
Δ) $CH_3NH_2 + HBr \rightarrow CH_3NH_3Br$

1.13. Έστω η ιοντική ισορροπία που ακολουθεί.

$$Y(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + H_2PO_4^-(aq)$$

Ποιος ο τύπος του Y;
Α) PO_4^{3-} Β) HPO_4^{2-} Γ) $H_2PO_4^-$ Δ) H_3PO_4

1.14. Ποια εξίσωση περιγράφει σωστά τον ιοντισμό της $CH_3NH_2(aq)$ ως ασθενούς βάσης κατά Brönsted - Lowry;
Α) $CH_3NH_2 \rightarrow CH_3NH^- + H^+$
Β) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH^- + H_3O^+$
Γ) $CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow CH_3NH_3 + H_3O^+$
Δ) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3 + OH^-$
Ε) Καμία από τις παραπάνω

1.15. Ποιο από τα παρακάτω οξέα είναι το ισχυρότερο στα υδατικά του διαλύματα;
Α) HBrO Β) $HBrO_2$ Γ) $HBrO_3$ Δ) $HBrO_4$

1.16. Η ισορροπία, $NH_2^- + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3O^- + NH_3$, είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Ποια είναι η ισχυρότερη βάση της ισορροπίας;
Α) CH_3OH Β) CH_3O^- Γ) NH_3 Δ) NH_2^-

1.17. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή όχι (Λ). Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
α) Όλοι οι ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι ιοντικές ενώσεις.
β) Σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+.
γ) Όλα τα οξέα σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry πρέπει να είναι υδρογονούχες ενώσεις.
δ) Η συζυγής βάση του H_2SO_4 είναι το SO_4^{2-}.
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]
ε) Για τη μεταφορά H^+ από ένα οξύ σε μία βάση, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry, δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του νερού ως διαλύτης.
στ) Η συζυγής βάση οποιουδήποτε οξέος είναι ένα ανιόν.

ζ) Το ζεύγος HNO_2 / NO_2^- είναι συζυγές σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]
η) Το ιόν $H_2PO_4^-$ μπορεί να συμπεριφερθεί ως αμφολύτης.
θ) Επειδή το HNO_2 είναι ισχυρότερο οξύ από το HCN, το CN^- είναι ισχυρότερη βάση από το NO_2^-. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
ι) Η θεωρία Brönsted - Lowry είναι γενικότερη εκείνης του Arrhenius και επεκτείνεται σε οποιονδήποτε διαλύτη, ερμηνεύοντας όλες τις αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων.
κ) Το φαινόμενο του σχηματισμού ιοντικού διαλύματος με τη διάλυση NaCl στο νερό χαρακτηρίζεται ως ιοντισμός.
λ) Ηλεκτρολυτική διάσταση στις ιοντικές ενώσεις είναι η απομάκρυνση των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

1.18. Ο βασικός χαρακτήρας της NH_3 στην αντίδραση,

$$NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$$

μπορεί να εξηγηθεί:
1. μόνο με τη θεωρία του Arrhenius
2. μόνο με τη θεωρία Bronsted - Lowry
3. και με τις δύο παραπάνω θεωρίες
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

1.19. Για καθεμιά από τις παρακάτω εξισώσεις και για την κατεύθυνση που δείχνει το βέλος, να καθορίσετε ποιο από τα αντιδρώντα μόρια συμπεριφέρεται ως οξύ κατά Brönsted - Lowry. Για κάθε οξύ να γράψετε τη συζυγή του βάση.
α) $NH_4^+ + H_2O \longrightarrow NH_3 + H_3O^+$
β) $HCOO^- + H_2O \longrightarrow HCOOH + OH^-$
γ) $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

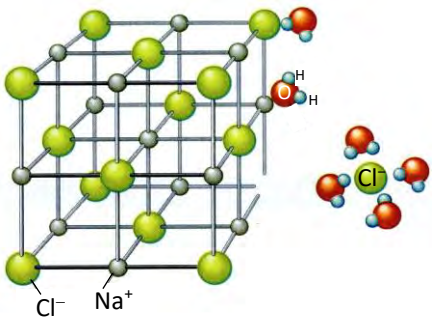
1.20. Δίνεται η ιοντική ισορροπία που ακολουθεί.

$$NH_3 + O^{2-} \rightleftharpoons NH_2^- + OH^-$$

Να χαρακτηρίσετε τη λειτουργία όλων των σωματιδίων της ισορροπίας αυτής σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry.

1.21. Σε ποια από τις ισορροπίες που ακολουθούν το ιόν HCO_3^-(aq) λειτουργεί ως οξύ κατά Brönsted - Lowry;
1. $HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H^+(aq)$
2. $HCO_3^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) + OH^-(aq)$
3. $HCO_3^-(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + NH_4^+(aq)$
4. $HCO_3^-(aq) + HCOOH(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_2CO_3(aq)$
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

1.22. Να εξηγήσετε το μηχανισμό της διάλυσης των ιοντικών ενώσεων στο νερό σχολιάζοντας το σχήμα που ακολουθεί. Τι είναι τα εφυδατωμένα ιόντα;



1.23. α) Να συμπληρωθεί η ισορροπία που ακολουθεί με τις δύο βάσεις κατά Brönsted - Lowry (A) και (B) που λείπουν:

$$HCN + (A) \rightleftharpoons (B) + H_2CO_3$$

β) Αν η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, ποια είναι η ισχυρότερη βάση του συστήματος;

1.24. Το σύμπλοκο ιόν $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ συμμετέχει στην ισορροπία: $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$. Ποιος ο ρόλος καθενός από τα σωματίδια της ισορροπίας με βάση τη θεωρία Brönsted - Lowry;

1.25. Το ανιόν αμιδίου, NH_2^-, λειτουργεί ως ισχυρή βάση στα υδατικά διαλύματα. Να γραφεί η σχετική χημική εξίσωση σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry.

1.26. α) Ποια είναι η συζυγής βάση των ακόλουθων οξέων κατά Brönsted - Lowry; $HClO_4$, H_2S, PH_4^+, HCO_3^-.
β) Ποιο είναι το συζυγές οξύ των ακόλουθων βάσεων κατά Brönsted - Lowry; CN^-, SO_4^{2-}, H_2O, HCO_3^-.

1.27. Στα υδατικά του διαλύματα το ιόν HPO_4^{2-}(aq) λειτουργεί είτε ως ασθενές οξύ είτε ως ασθενής βάση κατά Brönsted - Lowry.
α) Πως χαρακτηρίζεται το ιόν HPO_4^{2-} με βάση την ιδιότητά του αυτή;
β) Να γράψετε την αντίδραση του ιόντος HPO_4^{2-} με το νερό στο οποίο το ιόν αυτό να λειτουργεί ως ασθενές οξύ, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry. Να σημειώσετε τα δύο συζυγή ζεύγη οξέος/βάσης.
γ) Να γράψετε την αντίδραση του ιόντος HPO_4^{2-} με το νερό στο οποίο το ιόν αυτό να λειτουργεί ως ασθενής βάση, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry.

1.28. α) Να αναφέρετε τρεις ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius και τρεις ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry.
β) Όταν το οξείδιο του λιθίου (Li_2O) διαλύεται στο νερό, σχηματίζονται ιόντα OH^-, λόγω της αντίδρασης του ιόντος O^{2-} με το H_2O. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης αυτής καθώς και τα ζεύγη συζυγών οξέων - βάσεων.

1.29. Το $(CH_3)_2NH_2^+$ είναι ένα ασθενές οξύ που στα υδατικά του διαλύματα ιοντίζεται σε μικρό βαθμό.
α) Ποια είναι η συζυγής του βάση;
β) Ποια εξίσωση περιγράφει τη σχετική ισορροπία;
γ) Να συγκρίνετε το βασικό χαρακτήρα της συζυγούς βάσης και του ιόντος Cl^-.

1.30. Τα οξέα HCl και $HClO_4$ θεωρούνται και τα δύο ισχυρά στα υδατικά τους διαλύματα. Σε ένα διαλύτη που λειτουργεί ως ασθενέστερη βάση από το νερό, π.χ. στο διαιθυλαιθέρα, $(C_2H_5)_2O$ ισχύουν οι εξισώσεις:

$$HClO_4 + (C_2H_5)_2O \longrightarrow ClO_4^- + (C_2H_5)_2OH^+$$
$$HCl + (C_2H_5)_2O \rightleftharpoons Cl^- + (C_2H_5)_2OH^+$$

Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων στο διαθυλαιθέρα, καθώς και την ισχύ των συζυγών βάσεων στο διαλύτη αυτό.

ΙΣΧΥΣ ΟΞΕΩΝ - ΒΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΟΜΗ – ΕΠΑΓΩΓΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ

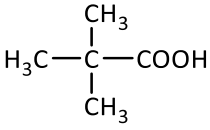
1.31. Το S και το Cl ανήκουν στην 3η περίοδο του Περιοδικού Πίνακα, το S στη 16η ομάδα και το Cl στην 17η. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν τα οξέα H_2SO_3 και $HClO_3$ στα οποία εμφανίζονται οι δεσμοί H−O−S− και H−O−Cl−, αντίστοιχα. Για τα οξέα αυτά μπορούμε να πούμε ότι:
Α) το H_2SO_3 είναι ισχυρότερο οξύ από το $HClO_3$ καθόσον το S έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Cl
Β) το $HClO_3$ είναι ισχυρότερο οξύ από το H_2SO_3 καθόσον το Cl έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το S
Γ) το H_2SO_3 είναι ισχυρότερο οξύ από το $HClO_3$ καθόσον το S έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το Cl
Δ) το $HClO_3$ είναι ισχυρότερο οξύ από το H_2SO_3 καθόσον το Cl έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το S

1.32. Σε σχέση με την αμμωνία (NH_3), η φωσφίνη (PH_3):
Α) είναι ισχυρότερη βάση καθόσον το N είναι πιο πάνω στην 15η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα
Β) είναι ισχυρότερη βάση καθόσον το N είναι πιο αριστερά στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα
Γ) είναι ασθενέστερη βάση καθόσον ο P είναι πιο κάτω στην 15η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα
Δ) είναι ασθενέστερη βάση καθόσον ο P είναι πιο αριστερά στην ίδια περίοδο του Περιοδικού Πίνακα

1.33. Το φαινυλοαιθανικό οξύ ($C_6H_5CH_2COOH$) είναι:
Α) ισχυρότερο από το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του C_6H_5-
Β) ασθενέστερο από το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του C_6H_5-
Γ) ισχυρότερο από το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του C_6H_5-
Δ) ασθενέστερο από το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του C_6H_5-
Δείτε τη σειρά υποκαταστατών για το επαγωγικό φαινόμενο.

1.34. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2) είναι:
Α) ισχυρότερη βάση από την NH_3 λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Β) ισχυρότερη βάση από την NH_3 λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Γ) ασθενέστερη βάση από την NH_3 λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Δ) ασθενέστερη βάση από την NH_3 λόγω του −I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$
Να συμβουλευτείτε τη σειρά ισχύος των υποκαταστατών σε σχέση με το +I και το −I επαγωγικό φαινόμενο.

1.35. Το πιβαλικό οξύ έχει το διπλανό συντακτικό τύπο. Με βάση το +I επαγωγικό φαινόμενο του $-CH_3$ συμπεραίνουμε ότι το πιβαλικό οξύ:



Α) είναι ασθενέστερο τόσο από το CH_3COOH όσο και από το CH_3CH_2COOH
Β) είναι ισχυρότερο από το CH_3COOH αλλά ασθενέστερο από το CH_3CH_2COOH
Γ) είναι ισχυρότερο από το CH_3CH_2COOH αλλά ασθενέστερο από το CH_3COOH
Δ) είναι ισχυρότερο και από το CH_3COOH και από το CH_3CH_2COOH

1.36. Το οξύ $Y-CH_2COOH$ (όπου Y υποκαταστάτης) είναι ασθενέστερο οξύ από το CH_3COOH και επομένως:
Α) ο υποκαταστάτης −Y έχει −I επαγωγικό φαινόμενο
Β) ο υποκαταστάτης −Y έχει +I επαγωγικό φαινόμενο
Γ) με την εισαγωγή του −Y ο δεσμός H−O του −COOH γίνεται ασθενέστερος
Δ) με την εισαγωγή του −Y το άτομο C του −COOH αποκτά περισσότερο θετικό φορτίο

1.37. Να εξηγήσετε γιατί η ισχύς των υδραλογόνων (HX, X: αλογόνο) ακολουθεί τη σειρά,

$$HCl < HBr < HI,$$

ενώ στα οξέα του τύπου HOX η ισχύς ακολουθεί τη σειρά:

$$HOCl > HOBr > HOI$$

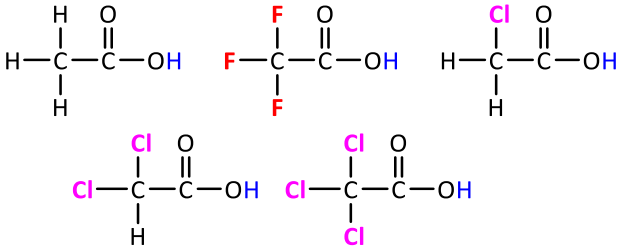
Τα αλογόνα ανήκουν στην 17η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω: F, Cl, Br, I.

1.38. Δίνεται η σειρά ισχύος των παρακάτω οξέων στα υδατικά τους διαλύματα της ίδιας θερμοκρασίας.

$$CH_3COOH < C_6H_5CH_2COOH < FCH_2COOH$$

α) Η σειρά αυτή ισχύος εξηγείται καθώς:
1. το C_6H_5- παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο ενώ το F− παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο
2. το C_6H_5- παρουσιάζει −I επαγωγικό φαινόμενο ενώ το F− παρουσιάζει +I επαγωγικό φαινόμενο
3. τόσο το C_6H_5- όσο και το F− παρουσιάζουν +I επαγωγικό φαινόμενο αλλά το C_6H_5- το παρουσιάζει εντονότερα
4. τόσο το C_6H_5- όσο και το F− παρουσιάζουν −I επαγωγικό φαινόμενο αλλά στο F− είναι πιο έντονο
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

1.39. Να ταξινομήσετε τα παρακάτω οξέα κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

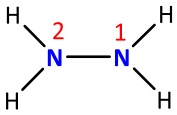


Το −F προκαλεί εντονότερο −I επαγωγικό φαινόμενο σε σχέση με το −Cl.

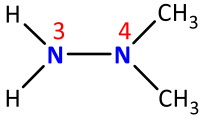
1.40. Στα υδατικά τους διαλύματα η ένωση CF_3CH_2OH εμφανίζει ασθενή όξινο χαρακτήρα σε αντίθεση με την CH_3CH_2OH που δεν λειτουργεί πρακτικά ως οξύ. Να εξηγήσετε γιατί η CF_3CH_2OH είναι πολύ ισχυρότερη ως οξύ από την CH_3CH_2OH.

1.41. α) Να ταξινομήστε τις παρακάτω βάσεις ως προς την ισχύ τους στα υδατικά τους διαλύματα.
i. NH_3, ii. CH_3NH_2, iii. $(CH_3)_2NH$.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Δίνεται ότι το $-CH_3$ προκαλεί ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο σε σχέση με το −H.

1.42. Οι ενώσεις Α και Β που ακολουθούν είναι στις συνηθισμένες συνθήκες υγρές. Τα άτομα Ν των δύο αυτών ενώσεων έχουν επισημανθεί με τους αριθμούς 1-4.



Α: υδραζίνη



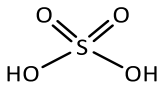
Β: 1,1-διμεθυλοϋδραζίνη

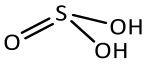
Να εξηγήσετε γιατί το N(4) είναι το πιο βασικό, δηλαδή έχει τη μεγαλύτερη ικανότητα πρόσληψης H^+.

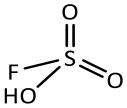
1.43. Το Ο και το S ανήκουν στην 16η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα, στη 2η και 3η περίοδο, αντίστοιχα. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν ανάλογες οργανικές ενώσεις, τις αλκοόλες (ROH) και τις θειόλες (RSH). Μάλιστα, οι θειόλες είναι πολύ ισχυρότερα ως οξέα σε σχέση με τις αλκοόλες. Να εξηγήσετε γιατί.

1.44. Στα παρακάτω ζεύγη οξέων να σημειώσετε ποιο από τα δύο είναι το πιο ισχυρό οξύ στα υδατικά του διαλύματα.
α) HBr, HF β) PH_3, H_2S
γ) HNO_2, HNO_3 δ) HClO, HIO.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Για τις συγκρίσεις μπορείτε να συμβουλευτείτε τον Περιοδικό Πίνακα.

1.45. Να ταξινομήσετε τα οξέα, θειϊκό οξύ (H_2SO_4), θειώδες οξύ (H_2SO_3) και φθοροσουλφονικό οξύ (FSO_3H) κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.







Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

1.46. Τα στοιχεία $_8O$ και $_{16}S$ συμμετέχουν στα μόρια του κυανικού οξέος (HOCN) και θειοκυανικού οξέος (HSCN).
α) Για τα οξέα αυτά μπορούμε να πούμε ότι:
1. το HOCN είναι ισχυρότερο οξύ από το HSCN καθόσον το S έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το O
2. το HSCN είναι ισχυρότερο οξύ από το HOCN καθόσον το S έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το O
3. το HOCN είναι ισχυρότερο οξύ από το HSCN καθόσον το O έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το S
4. το HSCN είναι ισχυρότερο οξύ από το HOCN καθόσον το S έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το O
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

1.47. Η αιθανολαμίνη ($HOCH_2CH_2NH_2$) και η αιθυλαμίνη ($CH_3CH_2NH_2$) λειτουργούν ως ασθενείς βάσεις στα υδατικά τους διαλύματα. Από τις δύο αυτές βάσεις η αιθυλαμίνη είναι η ισχυρότερη. Να εξηγήσετε αν το υδροξύλιο (−OH) προκαλεί −I ή +I επαγωγικό φαινόμενο.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ

1.48. Το θαλασσινό νερό περιέχει κυρίως τα ιόντα Na^+, Mg^{2+} και Cl^-. Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις του θαλασσινού νερού στα ιόντα αυτά αν θεωρήσουμε ότι περιέχει μόνο NaCl(aq) 0,45 M και $MgCl_2$(aq) 0,05 M;

Χημεία και… τέρατα: *«Το λάθος !»* (⋆)

Ο Svante August Arrhenius (1859-1927) ήταν Σουηδός χημικός από τους θεμελιωτές της σύγχρονης Χημείας. Σπούδασε στο Πανεπιστήμιο της Uppsala και ως φοιτητής μελέτησε την αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Το 1884 παρουσίασε τη διδακτορική του διατριβή στην οποία θεμελίωσε τη θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης σύμφωνα με την οποία στα ηλεκτρολυτικά διαλύματα οι διαλυμένες ουσίες απαντώνται με τη μορφή φορτισμένων σωματιδίων σήμερα γνωστά ως ιόντα. Για παράδειγμα το NaCl που εκείνη την εποχή πίστευαν ότι αποτελείται από μόρια απαντάται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή κατιόντων Na^+ και ανιόντων Cl^-.

Οι πρωτοποριακές ιδέες της διατριβής του θεωρήθηκαν λανθασμένες από το Πανεπιστήμιο της Uppsala, σε σχέση με την ύπαρξη φορτισμένων σωματιδίων στα υδατικά διαλύματα και η διατριβή πέρασε με το χαμηλότερο βαθμό. Ο Arrhenius όμως επέμεινε και επικοινώνησε με γνωστούς χημικούς της εποχής σε Ευρώπη και Αμερική. Οι περισσότεροι τον αγνόησαν, άλλοι στάθηκαν επικριτικά. Δύο όμως νεαροί χημικοί, ο van't Hoff και ο Ostwald υποστήριξαν ένθερμα στις θέσεις του και για αρκετά χρόνια οι τρεις αυτοί χημικοί αναφέρονταν επικριτικά ως «ιοντιστές». Με τον καιρό τα πράγματα άλλαξαν και η θεωρία της ηλεκτρολυτικής διάστασης έγινε ευρέως αποδεκτή ως θεμέλιος λίθος της μοντέρνας φυσικοχημείας. 19 χρόνια από την παρουσίαση της διατριβής του, η σωστή... επιτροπή του απένειμε το 3ο βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1903. Για την ιστορία, το 1ο βραβείο Νόμπελ Χημείας απονεμήθηκε στον van't Hoff το 1901 ενώ το 1909 το βραβείο Νόμπελ Χημείας απονεμήθηκε στον Ostwald. Οι «κακές γλώσσες» έλεγαν ότι ο Arrhenius, ως μέλος της επιτροπής των βραβείων Νόμπελ Χημείας, παρεμπόδιζε τους επικριτές του (Nernst, Mendeleev κτλ.) και ευνοούσε τους φίλους του...

Ο Arrhenius είχε και πολλά άλλα επιστημονικά ενδιαφέροντα. Ασχολήθηκε με την έννοια της ενέργειας ενεργοποίησης, το βόρειο σέλας, το φαινόμενο του θερμοκηπίου κτλ. Θεωρείται παράδειγμα πολυδιάστατου επιστήμονα.

(⋆) Αντώνη Σαμαράκη, «Το λάθος» (1965): «... ένα λάθος είναι κάπου εδώ γύρω μας, μέσα μας, ένα λάθος».

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 16 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.

1. Σε ένα διάλυμα NaCl(aq) οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του H_2O και των διαλυμένων σωματιδίων είναι οι:
Α) δεσμοί υδρογόνου Β) δυνάμεις ιόντος - διπόλου
Γ) δυνάμεις διπόλου - διπόλου Δ) δυνάμεις London

2. Ποια από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα μπορούν να ταξινομηθούν ως οξέα ή βάσεις μόνο κατά Brönsted - Lowry αλλά όχι κατά Arrhenius;
HCN, NH_4^+, CO_3^{2-}, NaOH
Α) Το NH_4^+ και το CO_3^{2-}
Β) Το HCN και το NaOH
Γ) Μόνο το HCN και το NH_4^+
Δ) Όλα τα παραπάνω μπορούν να λειτουργήσουν ως οξέα ή βάσεις κατά Arrhenius

3. Έστω η ισορροπία: $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$. Σύμφωνα με τη θεωρία των Brönsted - Lowry η αμμωνία (NH_3) στην παραπάνω αντίδραση συμπεριφέρεται ως:
Α) οξύ Β) αμφιπρωτική ουσία
Γ) βάση Δ) δέκτης ζεύγους ηλεκτρονίων [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4. Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα δεν μπορεί ποτέ να δράσει ως οξύ κατά Brönsted - Lowry;
Α) το NO_3^- Β) το HSO_3^- Γ) το HSO_4^- Δ) η NH_3

5. Από τα σωματίδια που ακολουθούν,
H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-},
ποια μπορούν να λειτουργήσουν αμφιπρωτικά παράγοντας κάποιο από τα υπόλοιπα σωματίδια;
Α) Το $H_2PO_4^-$ και το PO_4^{3-} Β) Το H_3PO_4 και το PO_4^{3-}
Γ) Το $H_2PO_4^-$ και το HPO_4^{2-} Δ) Το $H_2PO_4^-$ και το H_3PO_4

6. Ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα θα ανάψει τη λάμπα του σχήματος που ακολουθεί;



Α) LiOH(aq), 1 M Β) Γλυκόζη, $C_6H_{12}O_6$(aq), 1 M
Γ) CH_3OH(aq), 1 M Δ) Σακχαρόζη, $C_{12}H_{22}O_{11}$(aq), 1 M

7. Ποιο από τα παρακάτω ζεύγη αποτελεί συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry;
Α) H_3O^+ - OH^- Β) H_2S - S^{2-}
Γ) HS^- - S^{2-} Δ) HCl - H_3O^+ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8. Η συζυγής βάση του H_2SO_4 είναι το:
Α) SO_4^{2-} Β) HSO_4^- Γ) H_2SO_3 Δ) H_2S [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

9. Για την ισορροπία που ακολουθεί,
$HC_2O_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + H_2O$
ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι η σωστή:
Α) Το συζυγές οξύ του H_3O^+ είναι το H_2O
Β) Η συζυγής βάση του $HC_2O_4^-$ είναι το $H_2C_2O_4$
Γ) Το συζυγές οξύ του H_2O είναι το H_3O^+
Δ) Το $HC_2O_4^-$ λειτουργεί ως οξύ κατά Brönsted - Lowry

10. Ποιο από τα παρακάτω οξέα είναι ασθενής ηλεκτρολύτης στο νερό;
Α) HF Β) HCl Γ) HBr Δ) HI [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

11. Ποια από τις παρακάτω επιλογές περιλαμβάνει μόνο περιπτώσεις ισχυρών βάσεων κατά Brönsted - Lowry;
Α) Το ιόν NH_2^-, το ιόν O^{2-}, το ιόν CH_3O^-
Β) Η NH_3 και η CH_3NH_2
Γ) Το CH_3COOH και η CH_3CH_2OH
Δ) Το ιόν CH_3COO^- και το ιόν $HCOO^-$

12. Στην ισορροπία που ακολουθεί:
$CH_3COOH + OH^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3COO^-$
Α) το CH_3COOH και το H_2O αποτελούν συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης
Β) το OH^- και το CH_3COO^- είναι οξέα
Γ) το CH_3COOH και το OH^- είναι βάσεις
Δ) το H_2O και το OH^- αποτελούν συζυγές ζεύγος οξέος - βάσης [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Οι ιοντικές ισορροπίες που ακολουθούν είναι και οι τρεις μετατοπισμένες προς τα δεξιά.
$N_2H_5^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + N_2H_4$
$NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br^-$
$N_2H_4 + HBr \rightleftharpoons N_2H_5^+ + Br^-$
Ποια είναι η σωστή σειρά ισχύος των οξέων;
Α) $HBr > N_2H_5^+ > NH_4^+$ Β) $N_2H_5^+ > N_2H_4 > NH_4^+$
Γ) $NH_3 > N_2H_4 > Br^-$ Δ) $N_2H_5^+ > HBr > NH_4^+$

14. Η συζυγής βάση του ιόντος $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ είναι το ιόν:
Α) $[Zn(OH)(H_2O)_4]^+$ Β) $[Zn(H_2O)_5]^{2+}$
Γ) $[Zn(OH)(H_2O)_5]^{3+}$ Δ) $[Zn(OH)(H_2O)_5]^+$

15. Σε ποιο από τα παρακάτω ζεύγη το ισχυρότερο οξύ είναι το πρώτο του ζεύγους;
Α) HF, HI Β) HClO, $HClO_4$
Γ) HNO_2, HNO_3 Δ) H_2SO_4, H_2SO_3

16. Ποιο από τα παρακάτω οξέα είναι ισχυρότερο σε υδατικό διάλυμα; [ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]
Α) CH_3COOH Β) $CH_2ClCOOH$
Γ) $CHCl_2COOH$ Δ) CCl_3COOH

17. Να συγκρίνετε την ισχύ των βάσεων NH_3, AsH_3, PH_3, CH_3NH_2 σε υδατικά διαλύματα, ίδιας θερμοκρασίας, αν γνωρίζετε ότι η σειρά αύξησης του +Ι επαγωγικού φαινομένου είναι: $H- < CH_3- < C_2H_5-$. Ατομικοί αριθμοί, N:7, P:15, As:33. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

.....

.....

.....

.....

.....

18. Τα 4 πρώτα στοιχεία της 16ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα είναι κατά σειρά τα εξής: O, S, Se, Te. Τα στοιχεία αυτά σχηματίζουν με το υδρογόνο τις ενώσεις: H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.
α) Να συγκρίνετε τον όξινο χαρακτήρα των ενώσεων αυτών.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

19. Τα υποκατεστημένα καρβοξυλικά οξέα 1-5 που ακολουθούν χαρακτηρίζονται ως αλογονοοξέα καθώς διαθέτουν άτομο αλογόνου (F, Cl, Br, I) ως υποκαταστάτη.

1. $CH_3CH_2CH_2\overset{2}{C}H(F)COOH$ **2.** $CH_3\overset{5}{C}H(Br)CH_2CH_2CH_2COOH$ **3.** $CH_3CH_2\overset{3}{C}H(Cl)CH_2COOH$

4. $CH_3CH_2\overset{3}{C}H(F)CH_2COOH$ **5.** $CH_3CH_2CH_2\overset{2}{C}H(I)COOH$

α) Ποιο από τα παραπάνω αλογονοοξέα είναι το ισχυρότερο;
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Για τα αλογόνα η σειρά ισχύος για το −Ι επαγωγικό φαινόμενο είναι: $-I < -Br < -Cl < -F$.

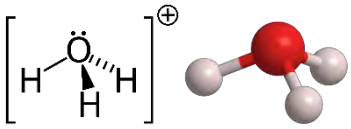
.....

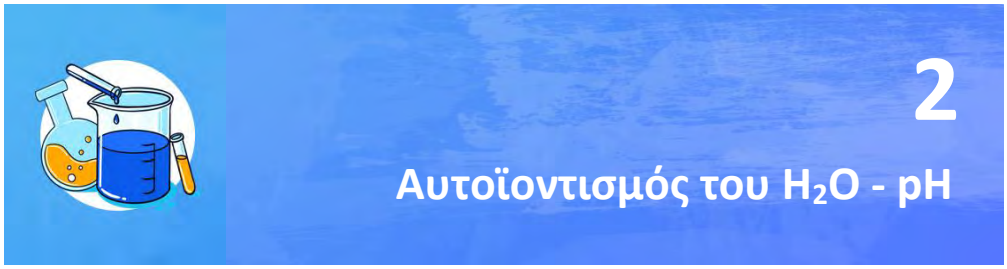
.....

.....

.....

.....





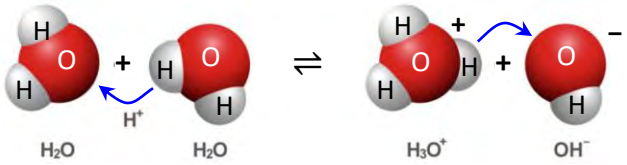
2 Αυτοϊοντισμός του H_2O - pH

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Η σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού

Το χημικά καθαρό νερό είναι κακός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος καθώς αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από μόρια τα οποία δε προάγουν τη διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Όμως, ακριβείς μετρήσεις αγωγιμότητας αποδεικνύουν ότι το χημικά καθαρό νερό εμφανίζει μία πολύ μικρή αγωγιμότητα που οφείλεται στον ιοντισμό των μορίων του σε πολύ μικρό ποσοστό, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση:

Το χημικά καθαρό νερό αποτελείται κατά 99,99999964 % από μόρια H_2O! Για το λόγο αυτό παρουσιάζει πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμο φαινόμενο. Το αντίστροφο φαινόμενο αντιστοιχεί στην εξουδετέρωση που είναι εξώθερμη αντίδραση.

$$\mathbf{2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)},\ \Delta H^o = 57\ \text{kJ}$$

Σύμφωνα με την εξίσωση αυτή, το ένα από τα δύο μόρια του H_2O παίζει το ρόλο της βάσης και μετατρέπεται σε H_3O^+ και το άλλο το ρόλο του οξέος και μετατρέπεται σε OH^- (αμφολυτικός χαρακτήρας). Με εφαρμογή του νόμου της χημικής ισορροπίας, προκύπτει:

$$K_c = \frac{[H_3O^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]^2}$$

Καθώς το H_2O ιοντίζεται ελάχιστα, η συγκέντρωση των μορίων του είναι πρακτικά σταθερή. Η σταθερή αυτή συγκέντρωση υπολογίζεται με τη θεώρηση ότι το χημικά καθαρό νερό (αλλά και τα αραιά υδατικά διαλύματα) αποτελείται αποκλειστικά από μόρια H_2O:

Η πυκνότητα (ρ) του νερού είναι περίπου ίση με 1 g/mL ή 1000 g/L (στους 25 °C) και η σχετική μοριακή του μάζα (M_r) είναι ίση με 18.

$$[H_2O] = \frac{n_{H_2O}}{V} = \frac{m_{H_2O}}{18\cdot V} = \frac{1000\ \text{g/L}}{18\ \text{g/mol}} \approx 55{,}5\ \text{M}$$

Επομένως, αν θέσουμε $K_c\cdot[H_2O]^2 = K_w$, προκύπτει:

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w \quad (1)$$

Η σταθερά K_w ονομάζεται **σταθερά του γινομένου των ιόντων του νερού** και έχει τιμή ίση με 10^{-14} στους 25 °C. Το βασικό με την παραπάνω εξίσωση (1) είναι ότι ισχύει για όλα τα υδατικά διαλύματα και όχι μόνο για το καθαρό νερό. Δηλαδή:

Σε οποιοδήποτε αραιό υδατικό διάλυμα οι συγκεντρώσεις των ιόντων H_3O^+ και OH^- μεταβάλλονται έτσι ώστε το γινόμενό τους (K_w) να είναι ίσο με 10^{-14} στους 25 °C.

Η τιμή της σταθεράς K_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Πράγματι, με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία αυτοϊοντισμού του H_2O μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier και επομένως η τιμή της K_w αυξάνεται.

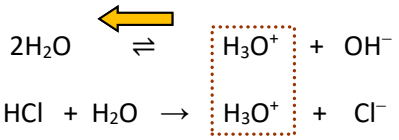
2. Ουδέτερα, όξινα και βασικά υδατικά διαλύματα

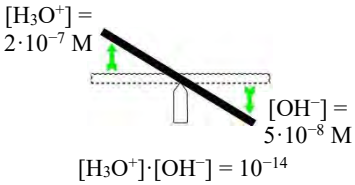
Στο χημικά καθαρό νερό οι συγκεντρώσεις των ιόντων H_3O^+ και OH^- είναι ίσες μεταξύ τους, καθώς τα ιόντα προέρχονται αποκλειστικά και μόνο από τον αυτοϊοντισμό του:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad (25\ ^oC)$$

*Γενικά, τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει $[H_3O^+] = [OH^-]$ χαρακτηρίζονται ως **ουδέτερα**.*

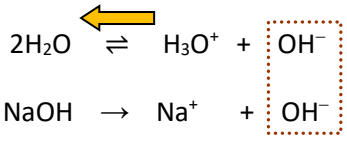
Όταν στο νερό προστεθεί ποσότητα οξέος, ισχυρού ή ασθενούς, η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται. Λόγω της αρχής Le Chatelier, η ισορροπία ιοντισμού του νερού μετατοπίζεται προς τα αριστερά οπότε η συγκέντρωση των OH^- μειώνεται ώστε το γινόμενο της συγκέντρωσης των ιόντων του νερού να παραμένει σταθερό. Με τον τρόπο αυτό ο ιοντισμός του H_2O περιορίζεται:





Γενικά, τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει: $[H_3O^+] > [OH^-]$ και επομένως $[H_3O^+] > 10^{-7}$ M (στους 25 °C) χαρακτηρίζονται ως **όξινα**.

Επίσης, όταν στο νερό προστεθεί ποσότητα βάσης, η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται, οπότε θα πρέπει η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ να μειωθεί. Και στην περίπτωση αυτή, η ισορροπία ιοντισμού του νερού μετατοπίζεται προς τα αριστερά, δηλαδή προς τα μόρια νερού που δεν έχουν ιοντιστεί:



Τα υδατικά διαλύματα στα οποία ισχύει: $[H_3O^+] < [OH^-]$ και επομένως $[H_3O^+] < 10^{-7}$ M (στους 25 °C) χαρακτηρίζονται ως **βασικά** (ή αλκαλικά).

Ορισμοί
Ουδέτερα διαλύματα:
$[H_3O^+] = [OH^-]$
Όξινα διαλύματα:
$[H_3O^+] > [OH^-]$
Βασικά ή αλκαλικά διαλύματα:
$[H_3O^+] < [OH^-]$

3. Τι είναι το pH ενός υδατικού διαλύματος;

Καθώς η $[H_3O^+]$ είναι συνήθως πολύ μικρή, για την απλοποίηση των υπολογισμών που περιλαμβάνουν τα ιόντα αυτά, ο Δανός Sørensen εισήγαγε το 1909 τον όρο pH (πε-χα). Σύμφωνα με τον ορισμό αυτό, σ' ένα υδατικό διάλυμα το pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της αριθμητικής τιμής της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+. Δηλαδή:

$$\mathbf{pH = -\log[H_3O^+]}$$

Έχω ακούσει για σαμπουάν με pH = 5,5, αλλά δεν ήξερα τι είναι και γιατί είναι τόσο…

Ανάλογα ορίζεται και το pOH (πε-οχά):

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Με βάση τους ορισμούς αυτούς προκύπτουν οι σχέσεις:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} \text{ και } [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Μπορούμε τώρα να δώσουμε έναν άλλο ορισμό των όξινων, βασικών και ουδέτερων διαλυμάτων με βάση το pH. Έτσι, για τα ουδέτερα διαλύματα στους 25 °C, ισχύει:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow \ pH = -\log 10^{-7} = -(-7) = 7$$

Για τα όξινα διαλύματα στους 25 °C, ισχύει:

$$[H_3O^+] > 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_3O^+] < -\log 10^{-7} \Rightarrow pH < 7$$

Για τα βασικά (ή αλκαλικά) διαλύματα στους 25 °C, ισχύει:

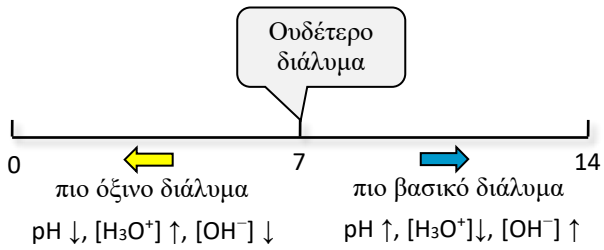
$$[H_3O^+] < 10^{-7} \Rightarrow -\log[H_3O^+] > -\log 10^{-7} \Rightarrow pH > 7$$

Επομένως, στους 25 °C:

Στα όξινα διαλύματα ισχύει: pH < 7.
Στα ουδέτερα διαλύματα ισχύει: pH = 7.
Στα βασικά διαλύματα ισχύει: pH > 7.

Θεωρητικά είναι δυνατόν να έχουμε τιμές του pH μεγαλύτερες του 14 ή μικρότερες του 0, π.χ. διάλυμα HCl 2 M ή διάλυμα NaOH 2 M. Γενικά όμως στα πυκνά διαλύματα (με $c > 2$ M), παρατηρούνται σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ των τιμών που υπολογίζονται από τη σχέση $pH = -\log[H_3O^+]$ και αυτών που προσδιορίζονται πειραματικά, λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων ιόντων του διαλύματος.

Έτσι, στους 25 °C έχουμε την εξής κλίμακα pH:



Εφαρμογή 1

Σε υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M. Να υπολογιστούν το pH, η $[OH^-]$ και το pOH. Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό. $\theta = 25\ ^oC$.

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-5} = -(-5) = 5$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}\ M$$

$$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-9} = -(-9) = 9$$

Επειδή ισχύει: pH < 7, το διάλυμα χαρακτηρίζεται όξινο.



Ένα τυπικό pHμετρο εργαστηρίου.

Η μέτρηση του pH υδατικού διαλύματος γίνεται με ειδικά όργανα που ονομάζονται **πεχάμετρα**, όργανα πολύ σημαντικά για κάθε χημικό εργαστήριο. Προσεγγιστικά η τιμή του pH μπορεί να βρεθεί με τη βοήθεια δεικτών, που αλλάζουν χρώμα σε ορισμένη περιοχή του pH. Ως παράμετρος, το pH είναι σημαντικό μέγεθος για οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα στη χημεία, στη βιοχημεία, στη βιομηχανία, στην ιατρική κτλ.

4. Σχέση μεταξύ pH και pOH

Θα αποδείξουμε τώρα τη σχέση που συνδέει το pH με το pOH, ξεκινώντας από τη βασική σχέση που ισχύει για όλα τα υδατικά διαλύματα.

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w \Rightarrow \log([H_3O^+]\cdot[OH^-]) = \log K_w$$

$$\log[H_3O^+] + \log[OH^-] = \log K_w$$

$$-\log[H_3O^+] - \log[OH^-] = -\log K_w$$

$$pH + pOH = -\log K_w = pK_w$$

Καθώς σε όλα τα υδατικά διαλύματα, $K_w = 10^{-14}$ στους 25 °C, θα ισχύει:

$$pH + pOH = 14 \quad (\text{στους } 25\ ^oC)$$

Εφαρμογή 2

Ποιες σχέσεις ισχύουν για το pOH στην περίπτωση των όξινων, ουδέτερων και βασικών διαλυμάτων θερμοκρασίας 25 °C;

Στα ουδέτερα διαλύματα, ισχύει: pH = pOH = 7.
Στα όξινα διαλύματα: pOH = 14 − pH > 7 (γιατί pH < 7)
Στα βασικά (αλκαλικά) διαλύματα: pOH < 7 (γιατί pH > 7)

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Πώς υπολογίζουμε το pH σε διάλυμα ισχυρού οξέος; Για τον υπολογισμό του pH ενός διαλύματος ισχυρού οξέος γνωστής συγκέντρωσης *c*, εφαρμόζουμε την εξής διαδικασία:

1. Γράφουμε την εξίσωση ιοντισμού του ισχυρού οξέος.
2. Από την αρχική συγκέντρωση *c* του οξέος υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τη $[H_3O^+]$.
3. Εφαρμόζουμε τη σχέση: $pH = -\log[H_3O^+]$.

Έχουμε ήδη αναφέρει μερικά παραδείγματα ισχυρών οξέων, όπως το HCl, το HBr, το HI, το HNO_3, το $HClO_4$ και το H_2SO_4 (για τον 1ο ιοντισμό). Στα αραιά διαλύματα των οξέων αυτών θα δεχτούμε ότι ο ιοντισμός είναι πλήρης.

Σε διαστάσεις και σε ιοντισμούς δουλεύουμε με συγκεντρώσεις!

Παράδειγμα: Διαλύουμε 0,05 mol HNO_3 σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ;

Υπολογίζουμε αρχικά τη συγκέντρωση (*c*) του HNO_3:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0{,}05\,\text{mol}}{0{,}5\,\text{L}} = 0{,}1\,\text{M}$$

Καθώς το HNO_3 είναι ισχυρό οξύ ιοντίζεται πλήρως σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\underset{0{,}1\ \text{M}}{HNO_3} + H_2O \longrightarrow \underset{0{,}1\ \text{M}}{H_3O^+} + \underset{0{,}1\ \text{M}}{NO_3^-}$$

$$[H_3O^+] = 0{,}1\ \text{M} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$$

2. Πώς υπολογίζουμε το pH σε διαλύματα ισχυρών βάσεων;

Παράδειγμα: Ποιο το pH διαλύματος $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης $5\cdot10^{-3}$ στους 25 °C;

Τα υδροξείδια των μετάλλων της 1ης και της 2ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα θεωρούνται ισχυρές βάσεις (πλήρης διάσταση).

Το $Ca(OH)_2$ διίσταται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\underset{5\cdot10^{-3}\ M}{Ca(OH)_2} \longrightarrow \underset{2\cdot5\cdot10^{-3}\ M = 10^{-2}\ M}{Ca^{2+} + 2OH^-}$$

Επομένως: $[OH^-] = 10^{-2}$ M ⇒ pOH = −log$[OH^-]$ = −log 10^{-2} = 2 ⇒ pH = 12.

Στους θ = 25 °C, θα ισχύει: pH = 14 − pOH = 14 − 2 = 12

Υπολογισμός του pH υδατικών διαλυμάτων ισχυρών βάσεων κατά Brönsted - Lowry. Είδαμε ότι τα ιόντα CH_3O^-, O^{2-}, NH_2^- λειτουργούν ως ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry. Έτσι σε διάλυμα CH_3ONa 0,1 M υπολογίζουμε το pH ως εξής:

$$\underset{0,1}{CH_3ONa} \longrightarrow \underset{0,1}{Na^+} + \underset{0,1}{CH_3O^-} \qquad \underset{0,1}{CH_3O^-} + H_2O \longrightarrow \underset{0,1}{CH_3OH} + \underset{0,1}{OH^-}$$

$[OH^-] = 10^{-1}$ M ⇒ pOH = −log$[OH^-]$ = −log 10^{-1} = 1 ⇒ pH = 13 (στους 25 °C).

Θεωρούμε ένα διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Προσθέτουμε νερό, οπότε ο όγκος του διαλύματος αυξάνεται ($V_2 > V_1$), ενώ η συγκέντρωσή του μειώνεται ($c_2 < c_1$). Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας, όμως, παραμένει σταθερή.
Ισχύουν: $n = c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$ και επομένως:
$$c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$$
(σχέση αραίωσης διαλυμάτων).
Επίσης, αν V ο όγκος του διαλύτη που προστέθηκε, θα ισχύει: $V_2 = V_1 + V$.

3. Αραίωση διαλυμάτων ισχυρών οξέων ή βάσεων. Έστω, π.χ. διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Το NaOH είναι ισχυρή (ιοντική) βάση και στο νερό διίσταται πλήρως, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\underset{c_1}{NaOH} \longrightarrow \underset{c_1}{Na^+} + \underset{c_1}{OH^-}$$

Το διάλυμα αραιώνεται με νερό, οπότε η συγκέντρωσή του γίνεται c_2 ($c_2 < c_1$) και ο όγκος του γίνεται V_2 ($V_2 > V_1$).

$$\underset{c_2}{NaOH} \longrightarrow \underset{c_2}{Na^+} + \underset{c_2}{OH^-}$$

Έτσι, με την αραίωση η $[OH^-]$ μειώνεται από c_1 σε c_2. Αντίθετα, η ποσότητα (σε mol) των ιόντων OH^- παραμένει σταθερή: $n(OH^-) = c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$. Αν εξαιρέσουμε τις περιπτώσεις <u>πολύ</u> αραιών διαλυμάτων ισχύει γενικά:

*Με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία υδατικού διαλύματος **ισχυρού** οξέος ή **ισχυρής** βάσης με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο, επέρχεται μεταβολή του pH κατά 1. Αν έχουμε ισχυρή βάση, τότε το pH μειώνεται κατά 1, ενώ αν έχουμε ισχυρό οξύ, τότε αυξάνεται κατά 1. Σε όλες τις περιπτώσεις με την αραίωση το pH τείνει προς το ουδέτερο pH. Αν έχουμε αραίωση κατά λιγότερο από 10 φορές η αντίστοιχη μεταβολή δεν είναι 1, αλλά μικρότερη.*

Θεωρούμε δύο διαλύματα της ίδιας διαλυμένης ουσίας, ένα διάλυμα συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1 και ένα άλλο διάλυμα συγκέντρωσης c_2 και όγκου V_2. Αναμιγνύουμε τα δύο διαλύματα, οπότε προκύπτει ένα τρίτο διάλυμα με συγκέντρωση c και όγκο $V = V_1 + V_2$. Η ποσότητα της διαλυμένης ουσίας στο τελικό διάλυμα είναι ίση με το άθροισμα των ποσοτήτων της διαλυμένης ουσίας στα δύο αρχικά διαλύματα, δηλαδή: $n = n_1 + n_2$.
Ισχύουν: $n_1 = c_1\cdot V_1$, $n_2 = c_2\cdot V_2$, $n = c\cdot V$, και άρα:
$$c_1\cdot V_1 + c_2\cdot V_2 = c_{τελ}\cdot V_{τελ}$$
(σχέση ανάμιξης διαλυμάτων της <u>ίδιας</u> διαλυμένης ουσίας).

4. Υπολογισμός του pH με ανάμιξη δύο διαλυμάτων του ίδιου ισχυρού οξέος (ή της ίδιας ισχυρής βάσης). Στην περίπτωση αυτή ακολουθούμε, συνήθως, τα εξής βήματα:

- Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των αρχικών διαλυμάτων (αν δεν τις ξέρουμε) με βάση τη σχέση: c = n/V (n = m/M_r).
- Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του τελικού διαλύματος: $c_1\cdot V_1 + c_2\cdot V_2 = c\cdot V$.
- Γράφουμε την εξίσωση ιοντισμού ή διάστασης για το τελικό διάλυμα.
- Εκτελούμε τους σχετικούς υπολογισμούς σε συγκεντρώσεις και στη συνέχεια εφαρμόζουμε τη σχέση pH = −log$[H_3O^+]$.

5. Υπολογισμός του pH με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας ηλεκτρολύτη, χωρίς μεταβολή όγκου ($\Delta V = 0$). Στην περίπτωση αυτή υπολογίζουμε τη νέα συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη θεωρώντας το συνολικό αριθμό mol του ηλεκτρολύτη (αυτά που προϋπήρχαν στο διάλυμα συν αυτά που προστέθηκαν). Στη συνέχεια υπολογίζουμε το pH του διαλύματος κατά τα γνωστά (δες λυμένα παραδείγματα 9 και 10).

6. Υπολογισμός του pH σε υπερβολικά αραιά διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Σύμφωνα με τις παραπάνω παρατηρήσεις αν έχουμε υδατικό διάλυμα HNO_3 10^{-3} M το pH θα είναι ίσο με 3. Επίσης, αν έχουμε διάλυμα KOH 10^{-3} M το pH θα είναι ίσο με 11 (στους 25 °C). Στην περίπτωση, όμως, που έχουμε πολύ αραιά διαλύματα, π.χ. διάλυμα HNO_3 10^{-8} M το pH δεν μπορεί να είναι 8 (βασικό!). Στην περίπτωση αυτή πρέπει να συνυπολογιστούν και τα H_3O^+ από τον (αυτο)ιοντισμό του νερού. Γενικά, ισχύει:

Στην εξαιρετική περίπτωση διαλυμάτων οξέων ή βάσεων στα οποία η συγκέντρωση των H_3O^+ ή OH^-, που προέρχεται από τον ιοντισμό (ή τη διάστασή) τους είναι μικρότερη από 10^{-6} M, για τον υπολογισμό του pH θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη και η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ ή OH^- που προέρχεται από τον αυτοϊοντισμό του νερού. Στις άλλες περιπτώσεις ο ιοντισμός του νερού θα θεωρείται αμελητέος (δες το παράδειγμα 6).

Ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 10^{-9} M ή μικρότερης έχει πρακτικά pH = 7 (στους 25 °C).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Σε ένα διάλυμα ισχύει: $[OH^-] = 100 \cdot [H_3O^+]$ (στους 25 °C). Ποιο το pH του; Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε κάθε υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$ (25 °C). Με βάση την σχέση που δίνεται από την άσκηση προκύπτει:

$$100 \cdot [H_3O^+]^2 = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = 10^{-16} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-8}\,M \Rightarrow pH = 8$$

Επειδή pH = 8 > 7 το διάλυμα είναι βασικό (ή αλκαλικό).

2. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

α) Μεταξύ δύο διαλυμάτων οξέων της ίδιας θερμοκρασίας, περισσότερο όξινο είναι εκείνο που έχει μικρότερο pH.

β) Αν σε υδατικό διάλυμα ισχύει $2 \cdot pOH = pK_w$, τότε το διάλυμα είναι ουδέτερο.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

γ) Ένα διάλυμα καυστικού νατρίου, NaOH(aq), μπορεί να έχει pOH = 12 (στους 25 °C).

NaOH: υδροξείδιο του νατρίου ή καυστικό νάτριο.

δ) Το μεταλλικό Ca αντιδρά με το νερό και δίνει διάλυμα με pH > 7 (στους 25 °C).

ε) Η αντίδραση: $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$ είναι πρακτικά μονόδρομη και εξώθερμη αντίδραση.

στ) Όταν σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει η σχέση pH < pOH, το διάλυμα θα είναι βασικό.

ζ) Υδατικό διάλυμα CH_3ONa 0,01 M έχει pH = 12 (στους 25 °C).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Σωστή. Με τη μείωση του pH, το διάλυμα γίνεται πιο όξινο.

β) Σωστή. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: pH + pOH = pK_w. Αν ισχύει επίσης 2·pOH = pK_w, τότε θα ισχύει: pH = pOH και επομένως: $[H_3O^+] = [OH^-]$. Άρα, το διάλυμα θα είναι ουδέτερο.

γ) Λανθασμένη. pOH = 12, pH = 14 − 12 = 2 < 7 (αποκλείεται για διάλυμα βάσης).

δ) Σωστή. Τα δραστικά μέταλλα (π.χ. Na, K, Ca, Ba) αντιδρούν εύκολα με το νερό, παράγοντας τα αντίστοιχα υδροξείδια των μετάλλων και εκλύοντας παράλληλα αέριο H_2:

$$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$

Το παραγόμενο υδροξείδιο του ασβεστίου είναι ισχυρή βάση και διίσταται παράγοντας ιόντα OH^-:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$$

Λόγω των παραγόμενων OH^-, το pH του διαλύματος είναι βασικό.

ε) Σωστή. Η αντίδραση, $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$, είναι η αντίστροφη της αντίδρασης,

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-, \ \Delta H > 0$$

που αντιστοιχεί στον αυτοϊοντισμό του νερού και είναι ενδόθερμη αντίδραση με $K_w = 10^{-14}$. Έτσι, η αντίστροφη αντίδραση θα είναι εξώθερμη και θα έχει πολύ μεγάλη σταθερά ισορροπίας (πρακτικά μονόδρομη αντίδραση).

στ) Λανθασμένη. $pH - pOH < 0 \Rightarrow -\log[H_3O^+] + \log[OH^-] < 0 \Rightarrow \log([OH^-]/[H_3O^+]) < \log 1 \Rightarrow [OH^-]/[H_3O^+] < 1 \Rightarrow [OH^-] < [H_3O^+]$. Άρα, το pH θα είναι όξινο.

ζ) Σωστή. Το CH_3ONa είναι ιοντική ένωση και διίστανται πλήρως:

$$CH_3ONa \rightarrow CH_3O^- + Na^+$$

Το ιόν CH_3O^- λειτουργεί ως ισχυρή βάση κατά Brönsted - Lowry:

$$\underset{(M)}{CH_3O^-} + H_2O \rightarrow CH_3OH + OH^-$$

$$10^{-2} \qquad\qquad 10^{-2} \quad 10^{-2}$$

$pOH = -\log 10^{-2} = 2$, $pH = 14 - 2 = 12$

3. Ουδέτερο διάλυμα έχει pH = 6,9**.**

α) Να εξηγήσετε γιατί το pH **του ουδέτερου διαλύματος είναι μικρότερο του** 7**.**

β) Ποια η τιμή της σταθεράς K_w **στην περίπτωση αυτή;**

γ) Να αποδειχθεί η σχέση μεταξύ του ουδέτερου pH **και της σταθεράς** pK_w**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Σε όλα τα υδατικά διαλύματα ισχύει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$. Ειδικά στα ουδέτερα διαλύματα ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$ και επομένως ισχύει: $[H_3O^+]^2 = K_w$ (1). Έτσι, στα ουδέτερα διαλύματα θα ισχύει $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M (στους 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$). Αν $\theta > 25$ °C, η τιμή της K_w θα είναι μεγαλύτερη από 10^{-14} και άρα η $[H_3O^+]$ θα είναι μεγαλύτερη από 10^{-7} M οπότε το ουδέτερο pH θα είναι μικρότερο του 7. Ισχύει και το αντίστροφο: Αν ένα ουδέτερο υδατικό διάλυμα έχει pH < 7 τότε για τη θερμοκρασία του διαλύματος θα ισχύει: $\theta > 25$ °C.

Σε θερμοκρασία $\theta > 25$ °C τα ουδέτερα διαλύματα έχουν pH < 7, ενώ σε θερμοκρασία $\theta <$ 25 °C τα ουδέτερα διαλύματα έχουν pH > 7.

β) Από την παραπάνω σχέση (1), προκύπτει: $K_w = [H_3O^+]^2 = (10^{-6,9})^2 = 10^{-13,8}$.

γ) Από τη σχέση (1) με λογαρίθμηση, προκύπτει: $2\cdot\log[H_3O^+]_{ουδ} = \log K_w$

$$pH_{ουδ} = -\frac{\log K_w}{2} = \frac{pK_w}{2}$$, όπου $pK_w = -\log K_w$.

4. Για τη συγκέντρωση του ιόντων OH^- **σε διάλυμα** NaOH(aq) 10^{-7} M **θερμοκρασίας** 25 °C **θα ισχύει:**

i. $[OH^-] = 10^{-7}$ M **ii.** $[OH^-] < 10^{-7}$ M **iii.** $[OH^-] = 2\cdot10^{-7}$ M **iv.** 10^{-7} M < $[OH^-] < 2\cdot10^{-7}$ M

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. $K_w = 10^{-14}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Επιλογή iv. Θα πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη $[OH^-]$ από τον αυτοϊοντισμό του H_2O.

(M) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ (M) $H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

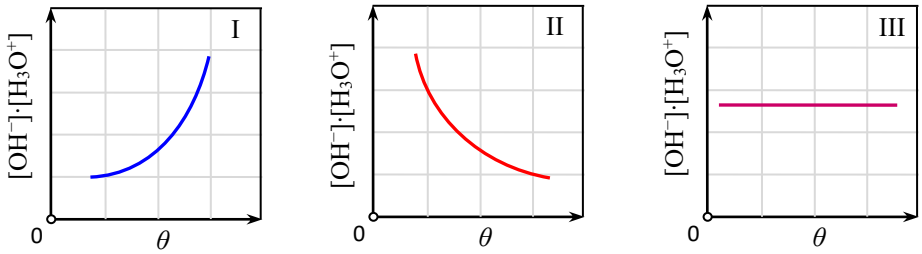
10^{-7} 10^{-7} x x

Ισχύει: $[OH^-] = 10^{-7} + x > 10^{-7}$ M

$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w = 10^{-14} \Rightarrow x = [H_3O^+] < 10^{-7}$ M

Άρα: $[OH^-] = 10^{-7} + x < 2\cdot10^{-7}$ M.

5. Ποιο από τα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζει τη μεταβολή του γινομένου $[OH^-]\cdot[H_3O^+]$ **σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία σε αραιό υδατικό διάλυμα;**
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το διάγραμμα I. Σε ένα υδατικό διάλυμα το γινόμενο $[OH^-]\cdot[H_3O^+]$ ισούται με τη σταθερά K_w του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του νερού. Η σταθερά K_w αντιστοιχεί στον αυτοϊοντισμό του νερού που είναι ενδόθερμο φαινόμενο:

$$2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq),\ \Delta H > 0$$

Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η σταθερά K_w αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας και έτσι το σωστό διάγραμμα είναι το διάγραμμα I.

6. Διάλυμα HCl(aq) **έχει συγκέντρωση** $c > 10^{-6}$ M**.**

α) Να αποδείξετε ότι: pH = −log*c*.

β) Με βάση την προηγούμενη σχέση, ποιο θα ήταν το pH **διαλύματος του** HCl(aq) **συγκέντρωσης** $c = 10^{-8}$ M**; Ποιο είναι το πραγματικό** pH **στην περίπτωση αυτή;**
Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι $\theta = 25$ °C **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Από τον (πλήρη) ιοντισμό του HCl έχουμε:

$$\underset{c}{HCl} + H_2O \rightarrow \underset{c}{H_3O^+} + \underset{c}{Cl^-} \qquad pH = -\log[H_3O^+] = -\log c$$

β) Με αντικατάσταση στην προηγούμενη σχέση για $c = 10^{-8}$ M έχουμε pH = $-\log10^{-8}$ = 8, που είναι μη δεκτή τιμή για όξινο διάλυμα. Σε τόσο αραιό διάλυμα οξέος, η συγκέντρωση των H_3O^+ που προέρχονται από τον αυτοϊοντισμό του H_2O δεν είναι αμελητέα και θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στους υπολογισμούς:

$$\underset{10^{-8}}{(M)\ HCl} + H_2O \rightarrow \underset{10^{-8}}{H_3O^+} + \underset{10^{-8}}{Cl^-} \qquad 2H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{H_3O^+} + \underset{x}{OH^-}$$

Επομένως ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-8} + x$.

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση του γινομένου των ιόντων του νερού, προκύπτει:

$$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow (10^{-8} + x)\cdot x = 10^{-14}$$

Δεν ζητείται η αλγεβρική λύση της εξίσωσης.

Η δεκτή λύση της προηγούμενης εξίσωσης είναι: $x = 9{,}51\cdot10^{-8}$.

Επομένως: $[H_3O^+] = 10^{-8} + x = 1{,}05\cdot10^{-7}$ M.

Τελικά προκύπτει: $pH = -\log[H_3O^+] = 6{,}98$.

7. Διάλυμα όγκου $V = 200$ mL περιέχει 1,26 g HNO_3 **ως διαλυμένη ουσία.**

α) Ποιο το pH **του διαλύματος που προκύπτει;**

β) Πόσα L **νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα αυτό, ώστε το** pH **του νέου διαλύματος που θα προκύψει να έχει μεταβληθεί κατά** 2**;**

Για το HNO_3**,** $M_r = 63$.

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση c_1 του αρχικού διαλύματος:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{1{,}26}{63} = 0{,}02 \text{ mol} \qquad c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0{,}02 \text{ mol}}{0{,}2 \text{ L}} = 0{,}1 \text{ M}$$

Από την εξίσωση ιοντισμού του HNO_3, έχουμε:

$$\underset{0{,}1\text{ M}}{HNO_3} + H_2O \rightarrow \underset{0{,}1\text{ M}}{H_3O^+} + NO_3^-$$

Επομένως: $[H_3O^+] = 0{,}1$ M, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$

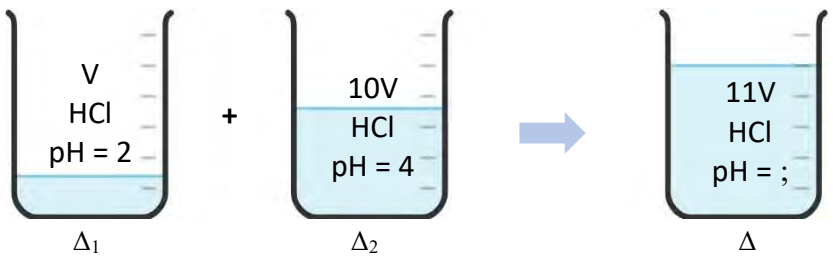
β) Με την προσθήκη νερού σε ένα διάλυμα οξέος, το pH του διαλύματος αυξάνεται: $pH' = 3$, οπότε $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M.

$$\underset{10^{-3}\text{ M}}{HNO_3} + H_2O \rightarrow \underset{10^{-3}\text{ M}}{H_3O^+} + NO_3^-$$

Επομένως, $c_2 = 10^{-3}$ M. Εφαρμόζοντας τη σχέση της αραίωσης, $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, προκύπτει: $0{,}1\cdot0{,}2 = 10^{-3}\cdot V_2$, οπότε $V_2 = 20$ L. Άρα ο προστιθέμενος όγκος νερού είναι: $(20 - 0{,}2)$ L $= 19{,}8$ L.

8. Αναμιγνύονται δύο διαλύματα HCl**, το** Δ_1 **και το** Δ_2**. Το διάλυμα** Δ_1 **έχει** $pH = 2$ **και όγκο** V **και το διάλυμα** Δ_2 **έχει** $pH = 4$ **και όγκο** $10V$**. Ποιο το** pH **του διαλύματος (**Δ**) που προκύπτει;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Υπολογίζουμε τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Δ_1 και Δ_2:

	$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$	
1ο διάλυμα:	10^{-2} M	10^{-2} M
2ο διάλυμα:	10^{-4} M	10^{-4} M

Για το τελικό διάλυμα (Δ) θα ισχύει:

$$10^{-2}\cdot V + 10^{-4}\cdot 10V = c\cdot 11\cdot V,\ c = 10^{-3}\ M$$

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$
$$10^{-3}\ M \qquad\qquad 10^{-3}\ M$$

$$[H_3O^+] = 10^{-3}\ M,\ pH = -\log 10^{-3} = 3$$

9. Διαθέτουμε διάλυμα NaOH **όγκου** $V = 2$ L **με** pH = 11**.**
α) Πόσα g NaOH(s) **πρέπει να διαλύσουμε επιπλέον στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το** pH **του να μεταβληθεί κατά** 1**;**
β) Πόσα L **νερού πρέπει να προσθέσουμε στο νέο διάλυμα, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει** pH = 11**;**
Για το NaOH**,** $M_r = 40$**.** $\theta = 25\ ^oC$**.**

ΛΥΣΗ
α) pH = 11, pOH = 3, $[OH^-] = 10^{-3}$ M

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$10^{-3}\ M \qquad\qquad 10^{-3}\ M$$

Υπολογίζουμε τον αριθμό mol του NaOH στο αρχικό διάλυμα: $n_1 = c_1\cdot V_1 = 2\cdot 10^{-3}$ mol.

Με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας NaOH η συγκέντρωση αυξάνεται και το διάλυμα γίνεται πιο βασικό. Επομένως: pH΄ = 12 και άρα η συγκέντρωση του NaOH θα έχει γίνει τώρα $c_2 = 0{,}01$ M. Έστω n_2 ο αριθμός των επιπλέον mol που προστέθηκαν. Θα ισχύει:

$$c_2 = \frac{n_1 + n_2}{V},\ n_1 + n_2 = c_2\cdot V,$$
$$n_2 = c_2\cdot V - n_1 = 0{,}01\cdot 2 - 2\cdot 10^{-3} = 1{,}8\cdot 10^{-2}\ mol$$

Η μάζα του NaOH που προστέθηκε είναι: $m = 1{,}8\cdot 10^{-2}\cdot 40 = 0{,}72$ g.

β) Το τελικό διάλυμα έχει pH = 11 και άρα pOH = 3, οπότε: $[OH^-] = 10^{-3}$ M. Η συγκέντρωση του NaOH θα είναι $c_3 = 10^{-3}$ M.

$c_2\cdot V_2 = c_3\cdot V_3 \Rightarrow 0{,}01\cdot 2 = 10^{-3}\cdot V_3 \Rightarrow V_3 = 20$ L.

Άρα, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι: 20 − 2 = 18 L.

10. Διάλυμα (Δ) $Ba(OH)_2$(aq) **έχει περιεκτικότητα** 0,855 %w/v **και όγκο** 200 mL**. Το διάλυμα αυτό χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Στο** 1ο **μέρος προστίθενται** 900 mL H_2O **και προκύπτει διάλυμα (**Δ_1**) όγκου** 1 L**. Στο** 2ο **μέρος προστίθενται** 0,09 mol NaOH **και προκύπτει διάλυμα (**Δ_2**) όγκου** 100 mL**.**
α) Να υπολογιστεί το pH **των διαλυμάτων** Δ**,** Δ_1 **και** Δ_2**.**
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα Δ_2**.**
Για το $Ba(OH)_2$**,** $M_r = 171$**. Όλα τα διαλύματα έχουν** $\theta = 25\ ^oC$ **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ

α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος Δ:

Στα 100 mL του διαλύματος Δ περιέχονται 0,855 g $Ba(OH)_2$

Στα 1000 mL x = 8,55 g

Τα 8,55 g αντιστοιχούν σε 8,55/171 = 0,05 mol $Ba(OH)_2$ και επομένως η συγκέντρωση του διαλύματος Δ είναι: c = 0,05 M.

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$0{,}05\ M \quad 0{,}05\ M \quad 0{,}1\ M$$

Επομένως: pOH = 1, pH = 14 − 1 = 13.

Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος:

$$c \cdot V = c_1 \cdot V_1 \Rightarrow 0{,}05 \cdot 0{,}1 = c_1 \cdot 1 \Rightarrow c_1 = 5 \cdot 10^{-3}\ M$$

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$5 \cdot 10^{-3}\ M \quad 5 \cdot 10^{-3}\ M \quad 10^{-2}\ M$$

pOH = 2, pH = 14 – 2 = 12

Με τη διάλυση και του NaOH το διάλυμα αποκτά συγκέντρωση σε NaOH ίση με 0,09/0,1 = 0,9 M. Επομένως, η ολική συγκέντρωση των OH^- θα υπολογίζεται από το άθροισμα των $[OH^-]$ με βάση τις διαστάσεις των δύο βάσεων:

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$0{,}05\ M \quad 0{,}05\ M \quad 0{,}1\ M$$

$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$
$$0{,}9\ M \quad 0{,}9\ M \quad 0{,}9\ M$$

$$[OH^-]_{ολ} = 0{,}1 + 0{,}9 = 1\ M \Rightarrow pOH = 0 \Rightarrow pH = 14$$

β) Στο διάλυμα $Δ_2$ υπολογίσαμε ήδη ότι: $[OH^-] = 1$ M. Στο διάλυμα αυτό ισχύουν επίσης: $[Ba^{2+}] = 5 \cdot 10^{-2}$ M και $[Na^+] = 0{,}9$ M. Επίσης, στο διάλυμα έχουμε και H_3O^+, η συγκέντρωση των οποίων υπολογίζεται από τη σταθερά K_w:

$$[H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] \cdot 1 = 10^{-14} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-14}\ M$$

……

……

……

……

……

……

……

……

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει $\theta = 25\ ^oC$ (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για νέους… λύτες



2.1. Ένα ουδέτερο διάλυμα:
Α) έχει pH = 7, πάντα και ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία
Β) είναι αυτό στο οποίο ισχύει $[H_3O^+] = [OH^-]$
Γ) προκύπτει μόνο με την εξουδετέρωση ενός οξέος από βάση
Δ) είναι μόνο το καθαρό νερό

2.2. Στους 25 ºC η σταθερά K_w έχει τιμή:
Α) ίση με 10^{-7} σε όλα τα διαλύματα
Β) ίση με 10^{-14} σε όλα τα διαλύματα
Γ) μεγαλύτερη από 10^{-7} στα βασικά διαλύματα και μικρότερη από 10^{-7} στα όξινα διαλύματα
Δ) μικρότερη από 10^{-7} στα βασικά διαλύματα και μεγαλύτερη από 10^{-7} στα όξινα διαλύματα

2.3. Με τη διάλυση ποσότητας NaOH(s) σε νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία και υπό σταθερό όγκο:
Α) το γινόμενο $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ αυξάνεται
Β) το γινόμενο $[H_3O^+]\cdot[OH^-]$ μειώνεται
Γ) ο αυτοϊοντισμός του H_2O αυξάνεται
Δ) ο αυτοϊοντισμός του H_2O περιορίζεται

2.4. Ποιο από τα υδατικά διαλύματα που ακολουθούν είναι το πιο βασικό στους 25 ºC;
Α) Διάλυμα με $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M
Β) Διάλυμα με $[H_3O^+] = 10^{-11}$ M
Γ) Διάλυμα με $[OH^-] = 10^{-2}$ M
Δ) Διάλυμα με $[OH^-] = 10^{-12}$ M

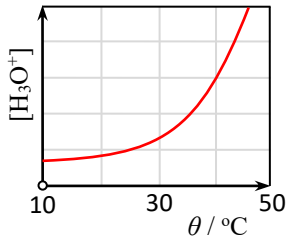
2.5. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: pH = 2,2. Για τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα αυτό μπορούμε να πούμε ότι:
Α) $[H_3O^+] = 2,2$ M Β) $[H_3O^+] = 0,22$ M
Γ) $[H_3O^+] > 0,01$ M Δ) $[H_3O^+] < 0,01$ M

2.6. 1 L χημικά καθαρού $H_2O(\ell)$ θερμοκρασίας 25 °C περιέχει:
Α) 10^{-7} mol ιόντων H_3O^+
Β) $2\cdot10^{-7}$ mol ιόντων, συνολικά
Γ) Και τα δύο παραπάνω ισχύουν
Δ) 10^{-14} mol ιόντων, συνολικά

2.7. Διάλυμα έχει pH = 7 στους θ ºC, όπου $K_w = 2\cdot10^{-14}$. Το διάλυμα αυτό:
Α) είναι ουδέτερο Β) έχει $[OH^-] = 2\cdot10^{-7}$ M
Γ) είναι όξινο Δ) έχει $\theta < 25$ ºC

2.8. Ουδέτερο διάλυμα έχει pH = 6,9. Αυτό σημαίνει ότι:
Α) $\theta > 25$ºC Β) $[H_3O^+] > [OH^-]$
Γ) $[H_3O^+] < [OH^-]$ Δ) pOH = 14 – 6,9 = 7,1

2.9. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η $[H_3O^+]$ σε δείγμα καθαρού H_2O σε σχέση με τη θερμοκρασία.



Από το γράφημα αυτό προκύπτει ότι:
Α) με την αύξηση της θερμοκρασίας το δείγμα H_2O γίνεται όλο και πιο όξινο
Β) με την αύξηση της θερμοκρασίας το δείγμα H_2O γίνεται όλο και πιο βασικό
Γ) η $[OH^-]$ σε σχέση με τη θερμοκρασία θα δίνει ανάλογη καμπύλη
Δ) ο αυτοϊοντισμός του H_2O είναι εξώθερμο φαινόμενο

2.10. Ένα διάλυμα (Δ1) έχει pH = 2 και ένα άλλο διάλυμα (Δ2) έχει pH = 4. Σχετικά με τα διαλύματα αυτά, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ2) είναι διπλάσια από τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα (Δ1)
Β) Η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ1) είναι 100 φορές μεγαλύτερη από τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ2)
Γ) Η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ1) είναι 4 φορές μεγαλύτερη από τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ2)
Δ) Η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ2) είναι 100 φορές μεγαλύτερη από τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα (Δ1)

2.11. **i.** Για ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 10^{-8} M, ποια από τις σχέσεις που ακολουθούν είναι ακριβής;
Α) pH = 8 Β) $[H_3O^+] = [Cl^-]$
Γ) $[Cl^-] = 10^{-8}$ M Δ) $[H_3O^+] < [Cl^-]$
ii. Σε διάλυμα HCl 10^{-8} M όγκου 0,1 L προσθέτουμε 0,9 L H_2O, σε θερμοκρασία 25 ºC. Με την αραίωση αυτή:
Α) Το pH αυξάνεται κατά 1 Β) το pH μειώνεται κατά 1
Γ) το pH αυξάνεται ελάχιστα
Δ) η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- δεν μεταβάλλεται

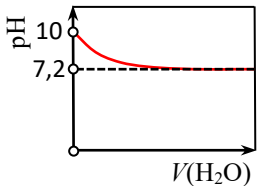
2.12. **i.** Διάλυμα $Ca(OH)_2$ $5\cdot10^{-3}$ M έχει pH στους 25 ºC ίσο με: Α) $12 - \log5$ Β) 12 Γ) $2 + \log5$ Δ) 1
ii. Ένα ισχυρό διπρωτικό οξύ H_2A διαλύεται σε νερό στους 25 °C και προκύπτει διάλυμα συγκέντρωσης c με pH = 2. Θεωρώντας πλήρη ιοντισμό και στα δύο στάδια, θα ισχύει:
Α) $c = 5\cdot10^{-3}$ M Β) $c = 0,01$ M
Γ) $c = 0,2$ M Δ) $c = 0,05$ M

2.13. **i.** Σε 1 L διαλύματος HCl(aq) με pH = 1 προστίθενται 0,1 mol HNO_3 χωρίς μεταβολή όγκου. Για το νέο pH θα ισχύει: Α) pH < 1 Β) 1 < pH < 2 Γ) pH > 2 Δ) pH = 2
ii. Σε 1 L διαλύματος HCl(aq) 0,1 M προστίθεται 1 L διαλύματος HBr(aq) 0,1 M και προκύπτει τελικό διάλυμα όγκου 2 L. Για το τελικό διάλυμα θα ισχύει:
Α) pH = 1 Β) pH = 2 Γ) pH < 1 Δ) 1 < pH < 2

2.14. Ποσότητα HNO_3 προστίθεται σε χημικά καθαρό νερό στους 25 °C. Πώς επηρεάζεται το pH και πώς η σταθερά K_w του H_2O στους 25 °C με την προσθήκη αυτή;

	pH	K_w
Α)	αυξάνεται	αυξάνεται
Β)	μειώνεται	μειώνεται
Γ)	μειώνεται	παραμένει σταθερή
Δ)	παραμένει σταθερό	παραμένει σταθερή

2.15. Διάλυμα KOH(aq) με pH = 10 αραιώνεται με χημικά καθαρό νερό της ίδιας θερμοκρασίας θ °C. Το pH του διαλύματος ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου H_2O εμφανίζεται στο διπλανό διάγραμμα. Να εξηγήσετε αν η θερμοκρασία θ °C είναι μεγαλύτερη, μικρότερη ή ίση με τους 25 °C.



2.16. α) Διάλυμα HNO_3(aq) 10^{-7} M έχει $[H_3O^+]$ ίση με:
1. 10^{-7} M 2. $1{,}62\cdot10^{-7}$ M
3. $2\cdot10^{-7}$ M 4. $0{,}62\cdot10^{-7}$ M
Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C.
β) Να δείξετε ότι διάλυμα HCl(aq) 0,1 M έχει pH μεγαλύτερο σε σχέση με διάλυμα H_2SO_4(aq) 0,1 M.

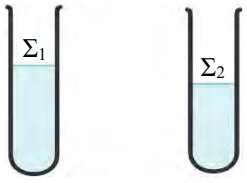
2.17. Το διαλυμένο CO_2 στο θαλασσινό νερό συμμετέχει στις παρακάτω χημικές ισορροπίες.

$$2HCO_3^-(aq) \rightleftharpoons CO_3^{2-}(aq) + H_2O(\ell) + CO_2(aq)$$
$$CO_3^{2-}(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2OH^-(aq) + CO_2(aq)$$

α) Κατά τη φωτοσυνθετική δραστηριότητα των θαλάσσιων φυτικών οργανισμών, π.χ. φύκια, καταναλώνεται CO_2(aq). Η δραστηριότητα αυτή θα έχει ως αποτέλεσμα:
1. τη μείωση του pH του θαλασσινού νερού
2. την αύξηση του pH του θαλασσινού νερού
3. την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων HCO_3^-(aq)
4. την αύξηση της $[H_3O^+]$ στο θαλασσινό νερό
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

2.18. α) Πόσες φορές μεταβάλλεται η $[H_3O^+]$ υδατικού διαλύματος, όταν το pH του αυξάνεται κατά 2 μονάδες;
β) Η $[H_3O^+]$ υδατικού διαλύματος Α είναι 1000 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη υδατικού διαλύματος Β. Πόσο διαφέρουν τα pH των δύο διαλυμάτων; Ποιο από τα δύο διαλύματα είναι το πιο όξινο;

2.19. Ο δοκιμαστικός σωλήνας Σ_1 του σχήματος που ακολουθεί περιέχει 10 mL διαλύματος HCl(aq) με pH = 6 ενώ ο δοκιμαστικός σωλήνες Σ_2 περιέχει 9 mL H_2O.



HCl(aq) pH = 6 | H_2O 9 mL

1 mL του διαλύματος του σωλήνα Σ_1 προστίθεται στο σωλήνα Σ_2 και το μίγμα αναδεύεται.
α) Ποιο το pH του τελικού διαλύματος στο σωλήνα Σ_2;
i. 6 ii. 6,7 iii. 7 iv. 7,2
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

2.20. Η τιμή της σταθεράς K_w στους θ °C είναι ίση με $10^{-14,5}$.
α) Να εκτιμήσετε αν η θερμοκρασία θ_1 °C είναι μεγαλύτερη ή μικρότερη από τους 25 °C.
β) Ποια η τιμή του pH και του pOH για το χημικά καθαρό H_2O στους θ °C;
γ) Ένα υδατικό διάλυμα με pH = 7 στους θ °C θα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο;
δ) Ποιο είναι το pH ενός διαλύματος NaOH(aq) 10^{-3} M:
i. στους 25 °C.
ii. στους θ °C.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

2.21. Να υπολογίσετε το pH των παρακάτω υδατικών διαλυμάτων θερμοκρασίας 25 °C.
α) HCl 0,01 M. β) HNO_3 6,3% w/v.
γ) NaOH 0,04% w/v. δ) $Ba(OH)_2$ 0,005 M.

2.22. $5\cdot10^{-3}$ mol CaO διαλύονται πλήρως σε νερό, οπότε διεξάγεται η αντίδραση: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$ και τελικά προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Για το διάλυμα αυτό να υπολογιστεί η $[OH^-]$, η $[H_3O^+]$ και το pH του. $\theta = 25$ °C.

2.23. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε δύο διαλύματα HCl, ένα με pH = 1 και ένα άλλο με pH = 3, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει pH = 2;

2.24. Αναμιγνύουμε 100 mL ενός διαλύματος $Ba(OH)_2$ με pH = 13 με 1 L άλλου διαλύματος $Ba(OH)_2$ με pH = 11. Να υπολογιστεί το pH του τελικού διαλύματος όγκου 1,1 L. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

2.25. Σε διάλυμα HCl 0,01 M όγκου 400 mL διαλύουμε επιπλέον 2,916 g HBr χωρίς μεταβολή στον όγκο του. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που θα προκύψει.

2.26. Να υπολογιστεί το pH υδατικού διαλύματος $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης 0,005 M στους 60 °C όπου $K_w = 10^{-13}$.

2.27. 5,6 L αερίου HCl (σε STP) διαλύονται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL. Αν 25 mL από το διάλυμα αυτό αραιωθούν με νερό μέχρι τελικού όγκου 125 mL, ποιο θα είναι το pH του διαλύματος που θα προκύψει;

2.28. Η ακριβής ρύθμιση της συγκέντρωσης διαλύματος HCl(aq) μπορεί να γίνει με την προσθήκη κατάλληλης μικρής ποσότητας Mg(s) οπότε λαμβάνει χώρα η αντίδραση:

$$Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$$

Ποια ποσότητα Mg(s) σε mg πρέπει να προσθέσουμε σε ένα διάλυμα HCl(aq) όγκου 250 mL και συγκέντρωσης 1,04 M, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει συγκέντρωση σε HCl ίση ακριβώς με 1 M; 1 g = 1000 mg.

Για καλούς… λύτες

2.29. Διαθέτουμε δύο διαλύματα $Ca(OH)_2$, ένα με περιεκτικότητα 0,037 % w/v και ένα άλλο με $c = 5\cdot10^{-5}$ M.
α) Ποιο είναι το pH του κάθε διαλύματος;
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει pH = 11;
γ) Πόσα mg $Ca(OH)_2(s)$ πρέπει να προστεθούν (χωρίς μεταβολή όγκου) σε 1 L του διαλύματος $Ca(OH)_2$ $5\cdot10^{-5}$ M, ώστε το διάλυμα που θα προκύψει να έχει pH = 11;
Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C.

2.30. Διάλυμα (Δ) HCl έχει όγκο 100 mL, περιεκτικότητα 3,54% w/w και πυκνότητα $\rho = 1{,}03$ g·mL^{-1}.
α) Ποιο είναι το pH του διαλύματος (Δ);
β) 10 mL από το διάλυμα (Δ) αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Ποιο είναι το pH του;
γ) Άλλα 10 mL από το αρχικό διάλυμα HCl αναμιγνύονται με V mL από άλλο διάλυμα HCl με pH = 2, οπότε για το νέο διάλυμα που προκύπτει ισχύει: pH = 1. Να υπολογιστεί η τιμή του όγκου V.
Να θεωρήσετε την προσέγγιση: $3{,}54\cdot1{,}03 \approx 3{,}65$.

2.31. 0,8 g Ca(s) διαλύονται πλήρως σε 200 mL διαλύματος HCl(aq) συγκέντρωσης 0,3 M και προκύπτει νέο διάλυμα όγκου 200 mL. Να υπολογιστούν:
α) Ο όγκος του αερίου που ελευθερώθηκε σε STP.
β) Το pH του τελικού διαλύματος. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.
Δίνεται η εξίσωση: $Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2$.

2.32. Ποσότητα υδριδίου του ασβεστίου (CaH_2) αντιδρά με το νερό, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CaH_2(s) + 2H_2O(\ell) \rightarrow Ca(OH)_2(aq) + 2H_2(g)$$

Τελικά προκύπτει διάλυμα (Δ) με pH = 12, όγκου 2 L.
α) Να υπολογίσετε τον όγκο του εκλυόμενου $H_2(g)$ σε STP.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε 200 mL του διαλύματος (Δ) ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1;
γ) Σε ιοντική μορφή η παραπάνω αντίδραση μπορεί να παρασταθεί με την εξίσωση: $H^- + H_2O \rightarrow H_2 + OH^-$. Να αναφέρετε τα συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης.
$\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

2.33. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος που προκύπτει με ανάμιξη 50 mL αποσταγμένου νερού και μίας σταγόνας διαλύματος $HNO_3(aq)$ συγκέντρωσης 0,1 M. Μια σταγόνα έχει όγκο 0,05 mL και η προσθήκη της στο νερό δεν μεταβάλλει τον όγκο του.

2.34. Ποσότητες Na και Ba διαλύονται με προσοχή στο νερό και συμβαίνουν οι δύο αντιδράσεις που περιγράφονται με τις χημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$$
$$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$$

Παρατηρήθηκε η έκλυση 44,8 mL αερίου σε STP και τελικά σχηματίζεται διάλυμα (Δ) όγκου 400 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ στους 25 °C;

2.35. 1,12 L HCl(g) μετρημένα σε STP διαλύονται πλήρως σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα (Δ_1) όγκου 0,5 L.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα g HNO_3 πρέπει να προστεθούν στο παραπάνω διάλυμα, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH του νέου διαλύματος (Δ_2) να διαφέρει κατά 1 σε σχέση με το αρχικό;
γ) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα (Δ_2) ώστε το pH να γίνει πάλι ίσο με το αρχικό;

2.36. Ποσότητα HI διαλύεται στο νερό οπότε προκύπτει διάλυμα με $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-7}$ M ενώ ο συνολικός όγκος του διαλύματος είναι 20 L. Να υπολογίσετε τα mol του HI. Δίνονται: $K_w = 10^{-14}$. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2.37. 0,025 mol μιας ισχυρής βάσης κατά Arrhenius του τύπου $M(OH)_x$ (M: μέταλλο) διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας 5 L διαλύματος (Δ_1) με pH = 12. Επίσης, 0,025 mol μονοπρωτικής βάσης B διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα (Δ_2) όγκου 5 L με pH = 11.
α) Να υπολογίσετε την τιμή του x.
β) Να δείξετε ότι η βάση B είναι ασθενής.
γ) Πόσα L νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του Δ_1 ώστε να αποκτήσει το pH του διαλύματος (Δ_2);
Σε όλες τις περιπτώσεις $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

2.38. Διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C περιέχει NaCl(aq) 0,01 M, $CaCl_2(aq)$ 0,01 M και HCl(aq) 0,01 M.
α) Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα. $K_w = 10^{-14}$.

2.39. Διάλυμα HCl 0,1 M (Δ_1) όγκου 1 L αραιώνεται με νερό προς διάλυμα Δ_2 όγκου 10 L υπό σταθερή θερμοκρασία. Να υπολογιστεί ο λόγος των mol των ιόντων OH^- στο διάλυμα Δ_2 σε σχέση με το διάλυμα Δ_1. [Π.Μ.Δ.Χ.]

2.40. Το λίθιο (Li, $A_r = 7$) είναι μέταλλο της 1ης ομάδας του Περιοδικού Πίνακα (το 1ο αλκάλιο).
α) Με επίδραση περίσσειας νερού σε 0,35 g Li(s) διεξάγεται η αντίδραση που ακολουθεί.

$$2Li(s) + 2H_2O \rightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g) \quad (1)$$

Σχηματίζεται έτσι διάλυμα LiOH(aq) (διάλυμα Δ1) όγκου 500 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ1;
β) Το Li(s) αντιδρά με το $H_2(g)$ και παράγει το υδρίδιο του λιθίου, LiH(s). Σε ορισμένες περιπτώσεις το LiH περιέχει και προσμίξεις Li που δεν έχει αντιδράσει. Το ποσοστό της πρόσμιξης Li σε ένα δείγμα LiH μπορεί να προσδιοριστεί με τη μέτρηση της ποσότητας του $H_2(g)$ που παράγεται με την αντίδραση με νερό, οπότε διεξάγονται οι αντιδράσεις:

$$2Li(s) + 2H_2O \rightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g) \quad (1)$$
$$LiH(s) + H_2O \rightarrow LiOH(aq) + H_2(g) \quad (2)$$

Δείγμα περιέχει LiH και προσμίξεις Li. Τα δύο συστατικά αντιδρούν πλήρως με νερό σχηματίζοντας διάλυμα 300 mL με pH = 13. Παράλληλα, ελευθερώνεται αέριο όγκου 560 mL μετρημένου σε STP. Να υπολογίσετε την μάζα του Li και τη μάζα του LiH στο αρχικό δείγμα.

Χημεία και… τέρατα: «*Καλά Χριστούγεννα, κ. Olah!*»

Το **μαγικό οξύ** ανακαλύφθηκε τυχαία (ορθότερα, η εκπληκτική πρωτονιοδοτική ικανότητά του) κατά τη διάρκεια ενός χριστουγεννιάτικου πάρτι της ερευνητικής ομάδας του Αμερικανού καθηγητή George Andrew Olah (ουγγρικής καταγωγής), στο Πανεπιστήμιο του Cleveland της πολιτείας του Ohio στη δεκαετία του 1960. Ο Joe Lukas, ερευνητικός συνεργάτης του Olah, έριξε υπολείμματα από ένα διακοσμητικό χριστουγεννιάτικο κερί (δηλαδή σχεδόν καθαρή παραφίνη) σε ένα δοχείο που περιείχε μίγμα SbF_5 - HSO_3F. Προς έκπληξή του, είδε τα υπολείμματα αυτά να διαλύονται. Εντυπωσιασμένος ο Lukas ονόμασε αυτό το μίγμα μαγικό οξύ (magic acid). Η ονομασία αυτή αναφέρθηκε σε μια από τις επόμενες δημοσιεύσεις, καθιερώθηκε στην επιστημονική βιβλιογραφία και επιπλέον κατοχυρώθηκε εμπορικά για το συγκεκριμένο αντιδραστήριο.

Ο Olah και οι συνεργάτες τους αντιλήφθηκαν ότι είχαν στη διάθεσή τους ένα μέσον με εκπληκτική τάση διάθεσης πρωτονίων, ικανό να πρωτονιώσει ακόμη και τα αλκάνια, ενώσεις απλές και σταθερές, που δεν έχουν κανένα λόγο να πρωτονιωθούν. Στη συνέχεια, ο Olah χρησιμοποίησε αυτό το σουπεροξύ στην πρωτοποριακή έρευνά του πάνω στα καρβοκατιόντα που διεξήγαγε από χρόνια. Το 1994, ο Olah τιμήθηκε (μοναδικός αποδέκτης) με το Βραβείο Νόμπελ Χημείας του 1994 για «τη συνεισφορά του στη Χημεία των καρβοκατιόντων».

Ανάλογα αποτελέσματα προέκυψαν και με άλλα σουπεροξέα - συζεύγματα (conjugates) οξέων κατά Brönsted - Lowry (HF, CF_3SO_3H, HSO_3F) με οξέα κατά Lewis (PF_5, AsF_5, SbF_5, TaF_5, NbF_5) σε κάθε συνδυασμό. Ακόμη και τριαδικά μίγματα έχουν χρησιμοποιηθεί ως σουπεροξέα, π.χ. μίγμα HSO_3F - SbF_5 - SO_3 έχει ακόμη πιο «όξινες» ιδιότητες σε σχέση με το δυαδικό μίγμα του μαγικού οξέος. www.chemistry.uoa.gr: «Το μόριο του μήνα»

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

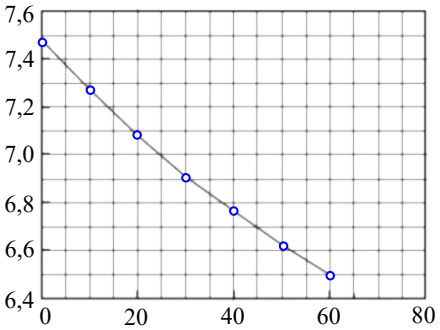
Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-13 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση. Τα διαλύματα είναι υδατικά.

1. Υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C, είναι βασικό όταν:
Α) pOH > 7 Β) $[OH^-] < [H_3O^+]$
Γ) $[OH^-] > [H_3O^+]$ Δ) pH < 7 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Το χημικά καθαρό νερό παρουσιάζει:

Α) πάντα ουδέτερο pH
Β) όξινο pH, αν $\theta > 25$ °C
Γ) βασικό pH, αν $\theta > 25$ °C
Δ) όξινο pH αν $\theta > 25$ °C και βασικό pH αν $\theta < 25$ °C

3. Το διάγραμμα που ακολουθεί δείχνει το pH του χημικά καθαρού νερού ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (σε °C).



Με βάση το διάγραμμα αυτό ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Σε όλες τις θερμοκρασίες, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M
Β) Σε $\theta > 25$ °C το νερό εμφανίζεται όξινο, ενώ σε $\theta < 25$ °C εμφανίζεται βασικό
Γ) Η τιμή της pK_w στους 60 °C θα είναι ίση με 13
Δ) Η τιμή της K_w στους 60 °C θα είναι μικρότερη από την τιμή της K_w στους 30 °C

4. Ένα διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C για το οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 10 \cdot [OH^-]$, θα έχει pH ίσο με:
Α) 1 Β) 12 Γ) 6,5 Δ) 8,5

5. Διάλυμα οξέος του τύπου $HClO_x$ (x = 1, 2, 3 ή 4) έχει συγκέντρωση 0,01 M και pH = 2. Ποια η τιμή του x;
Α) x = 1 Β) x = 2 Γ) x = 3 Δ) x = 4

6. Ποιο μπορεί να είναι το pH ενός υδατικού διαλύματος KOH 0,02 M, στους 25 °C;
Α) 12,3 Β) 12 Γ) 2 Δ) 1,7

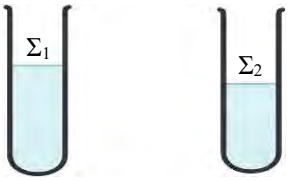
7. Διάλυμα HCl έχει όγκο 100 mL και pH = 1,5. Αν το διάλυμα αραιωθεί με νερό μέχρι τελικού όγκου 1 L το pH του διαλύματος που θα προκύψει θα είναι ίσο με:
Α) 0,5 Β) 1,5 Γ) 2,5 Δ) 3,5

8. Για ένα διάλυμα NaOH 0,01 M στους 25 °C, ισχύουν:
Α) $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M και pH = 12
Β) $[OH^-] = 10^{-12}$ M και pH = 12
Γ) $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M και pOH = 12
Δ) $[OH^-] = 10^{-12}$ M και pOH = 12

9. Διάλυμα $CH_3ONa(aq)$ έχει συγκέντρωση 0,1 M και θερμοκρασία 25 °C. Το pH του διαλύματος αυτού:
Α) θα είναι ίσο με 7
Β) θα είναι μικρότερο του 7
Γ) θα είναι ίσο με 13
Δ) αυξάνεται με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία

10. Σε 1 L διαλύματος HCl(aq) με pH = 1 προστίθεται 0,1 mol HBr, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Το νέο pH θα είναι:
Α) ίσο με 1 Β) ίσο με 2
Γ) μικρότερο από 1 Δ) μεταξύ 1 και 2

11. Ο δοκιμαστικός σωλήνας Σ_1 του σχήματος που ακολουθεί περιέχει 10 mL διαλύματος NaOH(aq) με pH = 12 ενώ ο δοκιμαστικός σωλήνες Σ_2 περιέχει 9 mL H_2O.



NaOH(aq) pH = 12 H_2O 9 mL

1 mL του διαλύματος του σωλήνα Σ_1 προστίθεται στο σωλήνα Σ_2 και το μίγμα αναδεύεται. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος στο σωλήνα Σ_2; $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.
Α) 12 Β) 11 Γ) 13 Δ) 7,2

12. Υδατικό διάλυμα υδροχλωρίου 10^{-7} M στους 25 °C έχει:
Α) pH = 7 Β) pH > 7
Γ) pH < 7
Δ) Δεν μπορούμε να γνωρίζουμε [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

13. Πως μπορεί να αυξηθεί το pH διαλύματος HCl(aq) όγκου 100 mL διαλύματος από την τιμή pH = 1 στην τιμή pH = 2;
Α) Με την προσθήκη 100 mL νερού
Β) Με την προσθήκη 900 mL νερού
Γ) Με την εξάτμιση 50 mL νερού
Δ) Με την προσθήκη 100 mL διαλύματος HCl με pH = 1

14. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης που ακολουθεί: «Για δύο υδατικά διαλύματα, Δ_1: NaOH, συγκέντρωσης c_1 και Δ_2: $Ca(OH)_2$, συγκέντρωσης c_2 που έχουν το ίδιο pH στην ίδια θερμοκρασία ισχύει: $c_1 > c_2$.»

……

……

……

……

15. Για τρία υδατικά διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3 γνωρίζουμε τα εξής:
Δ1: $[OH^-] = 10^{-5}$ M Δ2: $[OH^-] = 4 \cdot 10^{-9}$ M Δ3: $[H_3O^+] = 5 \cdot 10^{-9}$ M
α) Να εξηγήσετε αν τα διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3 είναι όξινα, βασικά ή ουδέτερα.
β) Να ταξινομήσετε τα παραπάνω διαλύματα κατά αυξανόμενη τιμή pH.
Τα τρία διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

……

……

……

……

……

……

16. Για ένα υδατικό διάλυμα HCl πολύ μικρής συγκέντρωσης ($c < 10^{-6}$), να αποδειχθεί η σχέση:

$$[H_3O^+] = c + \frac{K_w}{[H_3O^+]}$$

……

……

……

……

……

17. Σε διάλυμα στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία, $Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Fe(OH)_2(s)$, διαλύεται μικρή ποσότητα στερεού $Fe(NO_3)_2$ χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας.
α) Με τη διάλυση αυτή:
Α) το pH του διαλύματος αυξάνεται Β) Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μένει σταθερή
Γ) Η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται Δ) το pH του διαλύματος μειώνεται
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

……

……

……

18. Σε ένα υδατικό διάλυμα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-3} \cdot [OH^-]$.
α) Να χαρακτηριστεί το διάλυμα ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό.
β) Να υπολογιστούν το pH και το pOH του διαλύματος. $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

19. 0,1 g Ca διαλύεται πλήρως σε νερό, οπότε διεξάγεται η αντίδραση: $Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$ και σχηματίζεται τελικά διάλυμα όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί ο όγκος του αερίου που ελευθερώθηκε από την αντίδραση σε STP, καθώς και το pH του τελικού διαλύματος. Για το Ca, $A_r = 40$. $\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

20. Υδατικό διάλυμα HNO_3 ($M_r = 63$) έχει όγκο 50 mL και περιεκτικότητα 0,63% w/v.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε όλη την ποσότητα του διαλύματος για να μεταβληθεί το pH του κατά 2 μονάδες;

.....

.....

.....

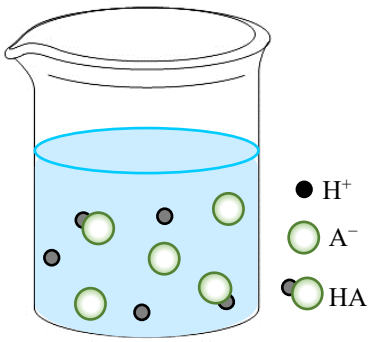
.....

.....

.....

.....

.....





3 Διαλύματα Ασθενών Οξέων και Ασθενών Βάσεων

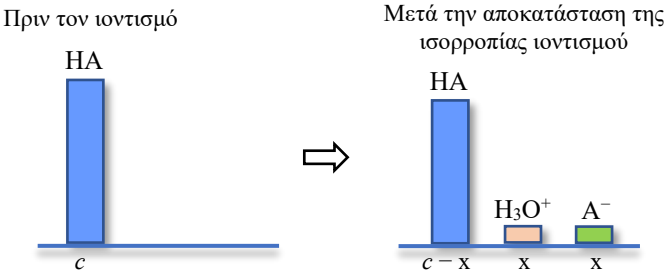
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Η σταθερά ιοντισμού ασθενών ηλεκτρολυτών

Ο ιοντισμός των οξέων, όπως και ο ιοντισμός του νερού, θεωρείται ενδόθερμο φαινόμενο.

Ο ιοντισμός ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA στα υδατικά του διαλύματα περιγράφεται με την ιοντική ισορροπία που ακολουθεί.

$$HA(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons A^-(aq) + H_3O^+(aq),\ \Delta H > 0$$



Όπως και στο καθαρό νερό, στα αραιά υδατικά διαλύματα η $[H_2O]$ είναι πρακτικά σταθερή και ελάχιστα επηρεάζεται από τον ιοντισμό του ασθενούς οξέος.

Η σταθερά K_c της ιοντικής ισορροπίας δίνεται από την σχέση:

$$K_c = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]\cdot[H_2O]}$$

Στα αραιά υδατικά διαλύματα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η συγκέντρωση του H_2O είναι πρακτικά σταθερή και άρα μπορούμε να την ενσωματώσουμε στη σταθερά K_c, δημιουργώντας μια νέα σταθερά, την <u>σταθερά ιοντισμού</u> (K_a) του οξέος:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} \qquad K_a = K_c\cdot[H_2O]$$



Το CH_3COOH είναι ασθενής ηλεκτρολύτης καθώς ιοντίζεται σε μικρό ποσοστό με αποτέλεσμα η λάμπα της συσκευής να ανάβει θαμπά.

Η αντίδραση ιοντισμού είναι γενικά ενδόθερμο φαινόμενο και άρα η σταθερά ιοντισμού K_a αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.

Π.χ.: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$, $K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$

Με ανάλογο τρόπο ορίζεται και η σταθερά ιοντισμού K_b στην περίπτωση των ασθενών βάσεων. Για παράδειγμα για τον ιοντισμό της NH_3, ισχύει:

$$NH_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq),\ K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]}$$

Ως ασθενείς βάσεις λειτουργούν και οι αμίνες, π.χ. του τύπου RNH_2:

$$RNH_2(aq) + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+(aq) + OH^-(aq), \quad K_b = \frac{[RNH_3^+]\cdot[OH^-]}{[RNH_2]}$$

Γενικά, οι σταθερές ιοντισμού K_a (για τα ασθενή οξέα) και K_b (για τις ασθενείς βάσεις) εκφράζουν το σταθερό λόγο του γινομένου των συγκεντρώσεων των ιόντων του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τη συγκέντρωση των μορίων που δεν έχουν ιοντιστεί, στην ισορροπία.

Η μονάδα για τις σταθερές K_a και K_b είναι το 1 M. Στην πράξη χρησιμοποιούνται μόνο οι αριθμητικές τους τιμές.

Στα υδατικά διαλύματα των ισχυρών οξέων (π.χ. HCl, HNO_3, $HClO_4$ κτλ.) η σταθερά ιοντισμού δεν ορίζεται (καλύτερα έχει πολύ μεγάλη τιμή), καθώς είναι ασήμαντος ο αριθμός των μορίων του οξέος που δεν έχουν ιοντιστεί και πρακτικά το οξύ απαντάται μόνο με τη μορφή των ιόντων του (π.χ. η σταθερά K_a του HCl είναι της τάξης του 10^8). Έτσι, οι σταθερές ιοντισμού των ισχυρών ηλεκτρολυτών δεν χρησιμοποιούνται και οι ιοντισμοί θεωρούνται πλήρεις.

Η σταθερά ιοντισμού K_a της αιθανόλης (CH_3CH_2OH) είναι περίπου $1{,}8\cdot10^{-16}$. Αυτό σημαίνει ότι είναι πολύ ασθενές ως οξύ και δεν ιοντίζεται καν στα υδατικά της διαλύματα.

Σε περιπτώσεις πολύ μικρών τιμών της K_a ή της K_b (μικρότερες από 10^{-14}), ο ιοντισμός είναι αμελητέος και δεν λαμβάνεται υπόψη.

2. Από τι εξαρτώνται οι τιμές των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b;

Για αραιά υδατικά διαλύματα η σταθερά ιοντισμού K_a εξαρτάται από:
α) Τη φύση του οξέος.
β) Τη φύση του διαλύτη.
γ) Τη θερμοκρασία (με αύξηση της θερμοκρασίας η K_a αυξάνεται, αφού το φαινόμενο του ιοντισμού είναι γενικά ενδόθερμο).

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, π.χ. 0 - 50 °C, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρή αύξηση της σταθεράς ιοντισμού K_a των ασθενών οξέων. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει αναφερθεί ότι το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται, όπως π.χ. σε καρβοξυλικά οξέα.

Προφανώς, για υδατικά διαλύματα ενός συγκεκριμένου οξέος (ή βάσης), η σταθερά ιοντισμού K_a (αντίστοιχα η K_b) εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Η σταθερά K_a αποτελεί μέτρο της ισχύος των οξέων. Έτσι, με την αύξηση της τιμής της K_a σε ορισμένη θερμοκρασία, αυξάνεται η ισχύς του οξέος, καθώς η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Μάλιστα, είναι ασφαλέστερο κριτήριο από τον βαθμό ιοντισμού για την σύγκριση της ισχύος των οξέων (ή των βάσεων), καθώς ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται και από τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Ο βαθμός ιοντισμού α εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που εξαρτάται η σταθερά ιοντισμού K_a ή K_b (φύση ηλεκτρολύτη, φύση διαλύτη και θερμοκρασία), καθώς επίσης και από δύο άλλους παράγοντες, τη συγκέντρωση c του διαλύματος και την επίδραση κοινού ιόντος.

Ως βαθμός ιοντισμού *α* ορίζεται το κλάσμα των mol (ή της συγκέντρωσης) του ασθενούς οξέος ή της βάσης που βρίσκεται στο διάλυμα με τη μορφή ιόντων. Συνήθως χρησιμοποιείται με τη μορφή:

$$\alpha = \frac{x}{c}$$

όπου x η συγκέντρωση σε $mol\cdot L^{-1}$ οξέος ή της βάσης που ιοντίστηκε και *c* η αρχική συγκέντρωση, πριν δηλαδή τον ιοντισμό.

Η εξάρτηση του βαθμού ιοντισμού από τη συγκέντρωση αναφέρεται στο νόμο αραίωσης του Ostwald που ακολουθεί.

3. Νόμος αραίωσης του Ostwald

Στα υδατικά διαλύματα ασθενών ηλεκτρολυτών ορίσαμε δύο μεγέθη, τη σταθερά ιοντισμού K_a (ή K_b) και το βαθμό ιοντισμού *α*. Στην παράγραφο αυτή θα ασχοληθούμε με τη σχέση που συνδέει τα δύο αυτά μεγέθη. Θεωρούμε π.χ. ένα υδατικό διάλυμα CH_3COOH συγκέντρωσης *c*. Κατασκευάζουμε τον πίνακα της ιοντικής ισορροπίας:



F. W. Ostwald (1853-1932): Μεγάλος Γερμανός χημικός, που θεμελίωσε ένα σημαντικό κλάδο της Χημείας, τη Φυσικοχημεία. Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1909. Εισήγαγε τον όρο mole γύρω στο 1900. Προσέξτε το καπέλο της εποχής!

mol/L	CH_3COOH	+ H_2O	⇌	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Αρχικά	c					
Μεταβολές	$-x$			x		x
Ιοντική ισορροπία	$c-x$			x		x

Από τον ορισμό του βαθμού ιοντισμού α, έχουμε: $x = \alpha \cdot c$ και $c - x = c \cdot (1-\alpha)$, οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του οξέος, K_a, προκύπτει:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{\alpha^2\cdot c^2}{c-\alpha\cdot c} = \frac{\alpha^2\cdot c}{1-\alpha}$$

$\alpha = x/c$ και επομένως: $x = \alpha \cdot c$.

Δηλαδή: $K_a = \frac{\alpha^2\cdot c}{1-\alpha}$ *(νόμος αραίωσης του Ostwald)*

Με ανάλογη διαδικασία προκύπτει ο νόμος αραίωσης του Ostwald σε διάλυμα ασθενούς βάσης, π.χ. της NH_3:

mol/L	NH_3	+ H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Αρχικά	c					
Μεταβολές	$-x$			x		x
Ιοντική ισορροπία	$c-x$			x		x

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{\alpha^2\cdot c}{1-\alpha}$$

Στην περίπτωση διαλυμάτων ασθενών οξέων ή βάσεων με βαθμό ιοντισμού $\alpha \le 0{,}1$, μπορούμε να θεωρήσουμε τις προσεγγίσεις, $1-\alpha \approx 1$ και $c - x \approx c$. Στην περίπτωση αυτή οι παραπάνω σχέσεις του νόμου αραίωσης του Ostwald απλουστεύονται ως εξής:

$K_a = \alpha^2 \cdot c$
$K_b = \alpha^2 \cdot c$

(προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald)

Οι προσεγγιστικές εκφράσεις ισχύουν με ικανοποιητική ακρίβεια όταν:

$\alpha \le 0{,}1$ ή
$K_a/c \le 0{,}01$, $(K_b/c \le 0{,}01)$

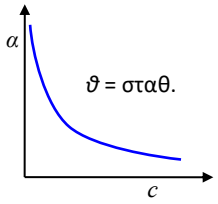
Από την απλουστευμένη έκφραση του νόμου του Ostwald προκύπτει:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} \quad \text{ή} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}}$$

Από τη σχέση αυτή παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού εξαρτάται, εκτός από τη θερμοκρασία (από την οποία εξαρτάται και η K_a) και από τη συγκέντρωση c του διαλύματος. Πιο συγκεκριμένα προκύπτει ότι:

Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του ασθενούς ηλεκτρολύτη (π.χ. με αραίωση του διαλύματος) και αντίστροφα.

Μεταβολή του βαθμού ιοντισμού α ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη με τη συγκέντρωση, σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald.



Σε μεγάλες αραιώσεις ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται και τείνει σε μία ορισμένη τιμή που εξαρτάται από τη σταθερά ιοντισμού του οξέος. Π.χ. για το CH_3COOH, $\alpha \to 0{,}99$.

Παρατήρηση: Αν σε κάποιους υπολογισμούς αναφέρεται ότι ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald. Αν δεν αναφέρεται, τότε είτε θα αποδεικνύουμε ότι ισχύουν ($\alpha \le 0{,}1$ ή $K_a/c \le 0{,}01$) είτε δεν θα χρησιμοποιούμε τις προσεγγιστικές εκφράσεις.

4. Υπολογισμός του pH σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή βάσης

Έστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε το pH ενός διαλύματος ασθενούς οξέος HA συγκέντρωσης c. Κατασκευάζουμε το γνωστό πίνακα:

mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Αρχικά	c					
Μεταβολές	−x			x		x
Ιοντική ισορροπία	$c - x$			x		x

Όπου: x = $\alpha \cdot c$ τα mol/L του οξέος που έχουν ιοντιστεί. Ο πίνακας αυτός γράφεται πιο σύντομα ως εξής:

mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Ιοντική ισορροπία	$c - x$			x		x

Αν αναφέρεται ότι ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις, θεωρούμε την προσέγγιση: $c - x \approx c$ και άρα από την έκφραση της σταθεράς K_a προκύπτει:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c}$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει: $x^2 = K_a \cdot c$, και επομένως: $[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$

Η σχέση αυτή μας δίνει τη $[H_3O^+]$ σε διάλυμα ασθενούς οξέος στο οποίο ισχύουν οι προσεγγίσεις. Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί αυτούσια, αλλά θα αποδεικνύεται με την προηγούμενη διαδικασία.

Η ερώτηση της ημέρας:
Πώς αποδεικνύεται η προσεγγιστική σχέση,
$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$,
για τα υδατικά διαλύματα των ασθενών βάσεων;

Αν δεν ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις, χρησιμοποιούμε τη σχέση:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = \frac{x^2}{c - x}$$

Εφαρμογή 1

Διάλυμα HCOOH έχει συγκέντρωση $c = 1\ mol\cdot L^{-1}$ και pH = 2. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού (K_a) του οξέος, καθώς και ο βαθμός ιοντισμού του (α). Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

mol/L	HCOOH	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	$HCOO^-$
Ιοντική ισορροπία	$c - x$			x		x

Επειδή pH = 2, $x = [H_3O^+] = 10^{-2}\ mol\cdot L^{-1}$. Θεωρούμε την προσέγγιση: $c - x \approx c$ και άρα από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a, προκύπτει:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[HCOO^-]}{[HCOOH]} = \frac{x^2}{c} = \frac{(10^{-2})^2}{1} = 10^{-4}$$

Ο βαθμός ιοντισμού (α) μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-2}}{1} = 10^{-2}$$

Μπορεί επίσης να υπολογιστεί από το νόμο αραίωσης του Ostwald με την προσεγγιστική του έκφραση, ως εξής:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-4}}{1}} = 10^{-2}.$$

Ανάλογους υπολογισμούς κάνουμε και στην περίπτωση διαλύματος ασθενούς βάσης, όπως φαίνεται στην εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 2

Διάλυμα NH_3 έχει συγκέντρωση $c = 0,1$ M. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος καθώς και η τιμή του βαθμού ιοντισμού α. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. $\theta = 25\,^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ιοντική ισορροπία	0,1 – x				x		x

Θα εξετάσουμε την ισχύ των προσεγγιστικών εκφράσεων.

$$\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-5}}{10^{-1}} = 10^{-4} < 0,01$$

Επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε την προσέγγιση: 0,1 − x ≈ 0,1 M. Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού, K_b, έχουμε:

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{0,1} \Rightarrow x = [OH^-] = \sqrt{K_b\cdot 0,1} = \sqrt{10^{-5}\cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ \text{M}$$

Επομένως: pOH = 3 ⇒ pH = 14 − 3 = 11.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-5}}{0,1}} = 10^{-2}$$

5. Σχέση μεταξύ K_a και K_b σε ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης

Θα προσδιορίσουμε τη σχέση μεταξύ των K_a και K_b ενός ζεύγους συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης, π.χ. στο ζεύγος NH_4^+ - NH_3.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-\ ,\quad K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} \quad (1)$$

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+\ ,\quad K_a = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \quad (2)$$

Από τις (1) και (2) με πολλαπλασιασμό κατά μέλη, προκύπτει:

$$K_a \cdot K_b = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$$

Γενικά, για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης ισχύει:

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

Από την παραπάνω σχέση, προκύπτει:

$$\log(K_a \cdot K_b) = \log K_w$$

$$\log K_a + \log K_b = \log K_w = -14 \quad (25\ ^oC)$$

$$-\log K_a + (-\log K_b) = 14$$

Θέτοντας, $pK_a = -\log K_a$ και $pK_b = -\log K_b$, έχουμε τελικά:

$$pK_a + pK_b = pK_w = 14\ (25\ ^oC)$$

Επιβεβαιώνουμε αυτό που ήδη ξέρουμε:
Όσο αυξάνεται η ισχύς του οξέος (μεγαλύτερο K_a, μικρότερο pK_a), τόσο μειώνεται η ισχύς της συζυγούς βάσης (μικρότερο K_b, μεγαλύτερο pK_b).

Εφαρμογή 3

Η σταθερά K_a για το HNO_2 είναι ίση με $4\cdot10^{-4}$. Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b του ιόντος NO_2^-; $K_w = 10^{-14}$ ($\theta = 25\ ^oC$).

Το ιόν NO_2^- είναι η συζυγής βάση του οξέος HNO_2 και επομένως ισχύει:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{4\cdot10^{-4}} = 2{,}5\cdot10^{-11}$$

6. Περίπτωση διπρωτικών οξέων

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι τα διπρωτικά οξέα ιοντίζονται σε δύο στάδια, αποβάλλοντας δύο H^+, διαδοχικά. Έστω για παράδειγμα το ασθενές διπρωτικό οξύ H_2S:

$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad (\text{εξίσωση 1ου ιοντισμού})$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad (\text{εξίσωση 2ου ιοντισμού})$$

Η ερώτηση της ημέρας: Ποιος είναι ο ρόλος του HS^- κατά Brönsted - Lowry, σύμφωνα με τις διπλανές εξισώσεις;

Κάθε ένα από τα στάδια αυτά χαρακτηρίζεται από μία σταθερά ιοντισμού K_{a1} και K_{a2}, αντίστοιχα:

$$K_{a1} = \frac{[HS^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_2S]} \quad \text{και} \quad K_{a2} = \frac{[S^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HS^-]}$$

Στο H_2S (και σε όλα τα πολυπρωτικά οξέα) ισχύει: $K_{a1} > K_{a2}$ κτλ. Ο λόγος είναι ότι η απόσπαση του 1ου H^+ γίνεται από ουδέτερο μόριο (H_2S) ενώ η απόσπαση του 2ου H^+ γίνεται από αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο (HS^-) και επομένως δυσχεραίνεται.

Γενικά ισχύει: $K_{a1} >> K_{a2}$

Ειδικά για το H_2SO_4 που θεωρείται ισχυρό οξύ στο 1ο στάδιο ιοντισμού του, χρησιμοποιείται μόνο η σταθερά ιοντισμού για το 2ο στάδιο:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+ \ , \ K_{a_2} = \frac{[SO_4^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_4^-]} \approx 10^{-2}$$

Λόγω της σχετικά υψηλής τιμής της σταθεράς για το 2ο ιοντισμό του H_2SO_4 δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις!

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ ΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

1. Αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης

Έστω ένα διάλυμα ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ, συγκέντρωσης c_1 και όγκου V_1. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό, οπότε η συγκέντρωσή του γίνεται $c_2 < c_1$ και ο όγκος του $V_2 > V_1$. Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Αρχικά	c_1					
Μεταβολές	−x			x		x
Ιοντική ισορροπία	$c_1 - x$			x		x

Θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, ισχύουν οι σχέσεις:

$$x = [H_3O^+] = \alpha_1 \cdot c_1 \,,\ K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \ \text{ οπότε: } [H_3O^+]_1 = \sqrt{K_a \cdot c_1}$$

Αντίστοιχα για το αραιωμένο διάλυμα έχουμε:

mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-
Αρχικά	c_2					
Μεταβολές	−y			y		y
Ιοντική ισορροπία	$c_2 - y$			y		y

$$y = [H_3O^+]_2 = \alpha_2 \cdot c_2 \,,\ K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 \ \text{ οπότε: } [H_3O^+]_2 = \sqrt{K_a \cdot c_2}$$

Γενικά, με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος ισχύουν:

- Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται (νόμος αραίωσης του Ostwald).
- Η $[H_3O^+]$ μειώνεται.
- Το pH αυξάνεται.

Με την αραίωση η ισορροπία ιοντισμού πηγαίνει προς τα δεξιά με σύγχρονη αύξηση της ποσότητας των H_3O^+. Η συγκέντρωση των H_3O^+ όμως μειώνεται (το pH αυξάνεται), καθώς ταυτόχρονα αυξάνει και ο όγκος του διαλύματος.

Ας δούμε τώρα πώς θα μεταβληθεί η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ με την αραίωση.

$$n(H_3O^+)_1 = [H_3O^+]_1 \cdot V_1 = (\alpha_1 \cdot c_1) \cdot V_1 = \alpha_1 \cdot (c_1 \cdot V_1)$$
$$n(H_3O^+)_2 = [H_3O^+]_2 \cdot V_2 = (\alpha_2 \cdot c_2) \cdot V_2 = \alpha_2 \cdot (c_2 \cdot V_2)$$

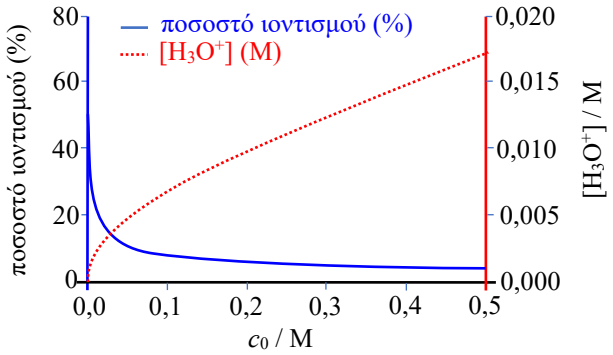
Καθώς $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, και επίσης $\alpha_2 > \alpha_1$ θα ισχύει:

$$n(H_3O^+)_1 < n(H_3O^+)_2$$

Ανάλογα, με την αραίωση ενός διαλύματος ασθενούς βάσης μπορούμε να βγάλουμε το εξής συμπέρασμα:

Με την αραίωση ενός διαλύματος ασθενούς βάσης η $[OH^-]$ μειώνεται και το διάλυμα γίνεται λιγότερο βασικό (μείωση του pH). Όμως, η ποσότητα των ιόντων OH^- αυξάνεται με την αραίωση, καθώς η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αύξηση του βαθμού ιοντισμού).

Με βάση τα παραπάνω μπορούμε να προβλέψουμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης (c) ενός διαλύματος ασθενούς οξέος ο βαθμός ιοντισμού του (α) μειώνεται ενώ η $[H_3O^+]$ αυξάνεται, όπως φαίνεται και στο διπλό διάγραμμα που ακολουθεί για την περίπτωση υδατικού διαλύματος HNO_2.



Σχήμα 1. *Με την αύξηση της συγκέντρωσης του HNO_2 (c_0) το ποσοστό ιοντισμού (α%) του μειώνεται σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald. Παράλληλα, η $[H_3O^+]$ του διαλύματος αυξάνεται και επομένως το pH μειώνεται. Για το HNO_2, $K_a = 4{,}5 \cdot 10^{-4}$.*

2. Γενικά συμπεράσματα για την αραίωση διαλυμάτων οξέων ή βάσεων

Γενικά μπορούμε να πούμε ότι:
Η αραίωση ενός όξινου διαλύματος αυξάνει το pH, ενώ η αραίωση ενός βασικού διαλύματος μειώνει το pH. Και στις δύο περιπτώσεις το pH τείνει προς το ουδέτερο.

Κατά την αραίωση διαλυμάτων ισχυρών οξέων ή βάσεων, ο βαθμός ιοντισμού παραμένει σταθερός και ίσος με 1.

☞ **Για το βαθμό ιοντισμού *α*:** Στα ασθενή οξέα και τις ασθενείς βάσεις ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα.

☞ **Για τα H_3O^+ και τα OH^-:** Με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται, ενώ με την αραίωση διαλύματος ασθενούς βάσης η ποσότητα των ιόντων OH^- αυξάνεται.

Με την αραίωση διαλύματος ισχυρού οξέος (ή ισχυρής βάσης) η ποσότητα των H_3O^+ (αντίστοιχα των OH^-) παραμένει σταθερή.

☞ **Για το pH:** Κατά την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος το pH αυξάνεται ενώ κατά την αραίωση διαλύματος ασθενούς βάσης το pH μειώνεται. Αν η αραίωση είναι κατά 10 φορές (από όγκο V σε τελικό όγκο $10V$) η μεταβολή στο pH είναι μικρότερη από 1 (αν ισχύουν οι προσεγγίσεις η μεταβολή του pH θα είναι ίση με 0,5).

Με την αραίωση ενός διαλύματος ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο, επέρχεται μεταβολή του pH κατά 1.

Συνοπτικά ισχύουν τα εξής:

ΑΡΑΙΩΣΗ	**Ασθενή οξέα**	**Ισχυρά οξέα**
c	↓	↓
α	↑	σταθερός (= 1)
$[H_3O^+]$	↓	↓
pH	↑	↑
mol H_3O^+	↑	σταθερά
ΑΡΑΙΩΣΗ	**Ασθενείς βάσεις**	**Ισχυρές βάσεις**
c	↓	↓
α	↑	σταθερός (= 1)
$[OH^-]$	↓	↓
pOH	↑	↑
pH	↓	↓
mol OH^-	↑	σταθερά

Αντίστροφα πράγματα συμβαίνουν με τη συμπύκνωση διαλύματος ασθενούς ή ισχυρού οξέος ή βάσης

3. Ανάμιξη δύο διαλυμάτων ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης

Έστω δύο διαλύματα ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, συγκεντρώσεων c_1 και c_2. Με την ανάμιξη των δύο αυτών διαλυμάτων προκύπτει διάλυμα ΗΑ συγκέντρωσης c. Θεωρώντας ότι ισχύουν οι προσεγγίσεις, έχουμε:

$$K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \ (1),\ K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 \ (2),\ K_a = \alpha^2 \cdot c \ (3)$$

Από τη σχέση της ανάμιξης, έχουμε: $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c \cdot (V_1 + V_2)$ (4)

Η σχέση μεταξύ των βαθμών ιοντισμού στα τρία διαλύματα προκύπτει με λύση των (1), (2) και (3) ως προς c_1, c_2 και c, αντίστοιχα και αντικατάσταση στη σχέση (4). Καθώς η τιμή της συγκέντρωσης c είναι ανάμεσα στις τιμές των c_1 και c_2, και η τιμή του α θα είναι ανάμεσα στις τιμές των α_1 και α_2.

4. Ισχύς των προσεγγίσεων

Στους περισσότερους υπολογισμούς που σχετίζονται με ιοντισμούς ασθενών οξέων ή βάσεων ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις και επομένως: $c - x \approx c$ και $1 - \alpha \approx 1$.
α) Σε όσους υπολογισμούς δεν αναφέρεται κάτι τέτοιο θα πρέπει να ελεγχθεί η ισχύς των προσεγγίσεων με βάση τις σχέσεις: $\alpha \leq 0{,}1$ ή $K_a/c \leq 0{,}01$. Αν ισχύουν, τότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι προσεγγιστικές εκφράσεις, ενώ στην αντίθετη περίπτωση δεν επιτρέπεται η χρήση των προσεγγίσεων.
β) Σε όποιους υπολογισμούς δεν μπορεί να γίνει ο έλεγχος ισχύος των προσεγγίσεων είτε δεν χρησιμοποιούμε τις προσεγγιστικές εκφράσεις είτε (σπάνια) χρησιμοποιούμε τις προσεγγιστικές εκφράσεις και αποδεικνύουμε εκ των αποτελεσμάτων ότι ισχύουν.

5. Πώς μπορούμε να δείξουμε ότι ένα μονοπρωτικό οξύ ΗΑ είναι ισχυρό ή ασθενές

Για να δείξουμε ότι σε ένα διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c, το ΗΑ συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ αρκεί να δείξουμε ένα από τα παρακάτω:
α) $[H_3O^+] = c$ ή ισοδύναμα $pH = -\log c$.
β) Ο βαθμός ιοντισμού α ισούται με 1.
γ) Ο βαθμός ιοντισμού α δεν μεταβάλλεται με την αραίωση του διαλύματος.

Για να δείξουμε ότι σε ένα διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c, το ΗΑ συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ αρκεί να δείξουμε μία από τις παρακάτω προτάσεις:
α) $[H_3O^+] < c$ ή ισοδύναμα $pH > -\log c$.
β) Ο βαθμός ιοντισμού α είναι μικρότερος από 1
γ) Ο βαθμός ιοντισμού α αυξάνεται με την αραίωση του διαλύματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να αιτιολογήσετε την ισχύ της πρότασης: «Το CH_3COOH διαλυμένο σε υγρή αμμωνία, $NH_3(\ell)$, συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ».

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης με την οποία αντιδρά. Στα υδατικά του διαλύματα το CH_3COOH λειτουργεί ως ασθενές οξύ καθώς το H_2O είναι πολύ ασθενής βάση. Η NH_3, όμως, είναι πολύ ισχυρότερη βάση με αποτέλεσμα η ισχύς του CH_3COOH σε υγρή NH_3 να αυξάνεται κατά πολύ και να συμπεριφέρεται ως ισχυρό οξύ.

2. Ασθενές οξύ ΗΑ **εμφανίζει βαθμό ιοντισμού** α_1 **σε διάλυμα συγκέντρωσης** c_1**, ενώ ένα άλλο ασθενές οξύ** ΗΒ **έχει βαθμό ιονισμού** $\alpha_2 < \alpha_1$ **σε διάλυμα συγκέντρωσης** $c_2 < c_1$**. Ποιο οξύ είναι ισχυρότερο; Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι η ίδια.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_1 > \alpha_2 \quad \text{ή} \quad \alpha_1^2 > \alpha_2^2 \\ c_1 > c_2 \end{array}\right\} \alpha_1^2 \cdot c_1 > \alpha_2^2 \cdot c_2$$

Από τις σχέσεις, $K_{a1} = \alpha_1^2 \cdot c_1$ και $K_{a2} = \alpha_2^2 \cdot c_2$, έχουμε: $K_{a1} > K_{a2}$ και επομένως, το ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ γιατί έχει μεγαλύτερη σταθερά ιοντισμού στην ίδια θερμοκρασία.

3. Να ταξινομήσετε τις βάσεις: CN^-, CH_3COO^-, F^-**, κατ' αύξουσα ισχύ. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού:** $K_a(CH_3COOH) = 2 \cdot 10^{-5}$, $K_a(HCN) = 6 \cdot 10^{-10}$ **και** $K_a(HF) = 7 \cdot 10^{-4}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρώντας τις σταθερές ιοντισμού των οξέων που δίνονται, βλέπουμε ότι το HF είναι ισχυρότερο ως οξύ από το CH_3COOH και αυτό με τη σειρά του ισχυρότερο από το HCN. Ξέρουμε, όμως, ότι όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ, τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση. Επομένως η σειρά ισχύος των βάσεων είναι: F^-, CH_3COO^-, CN^-.

4. Να αποδειχθεί ότι ο βαθμός ιοντισμού α **ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος** ΗΑ **και μίας ασθενούς μονοπρωτικής βάσης** Β **δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις:**

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \qquad \alpha = \frac{K_b}{K_b + [OH^-]}$$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με βάση το νόμο του Ostwald έχουμε:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{[H_3O^+]}{\alpha}}{1-\alpha} = \frac{[H_3O^+]}{1-\alpha} \cdot \alpha \Rightarrow K_a - K_a \cdot \alpha = [H_3O^+] \cdot \alpha \Rightarrow \alpha = \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]}$$

Ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος αυξάνεται με την αραίωση του διαλύματος. Στην «άπειρη» αραίωση, με βάση τις διπλανές σχέσεις μπορούμε να αποδείξουμε ότι:
Αν $K_a >> 10^{-7}$, $\alpha \to 1$
Αν $K_a \approx 10^{-7}$, $\alpha \to 0{,}5$
Αν $K_a << 10^{-7}$, $\alpha << 1$

Με παρόμοιο τρόπο αποδεικνύεται και η ανάλογη σχέση για την περίπτωση της ασθενούς βάσης.

5. Διάλυμα περιέχει ένα ασθενές οξύ ΗΑ **με βαθμό ιοντισμού** α_1**. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε ο όγκος του διαλύματος να διπλασιαστεί. Με τη θεώρηση των κατάλληλων προσεγγίσεων να αποδειχθεί ότι για το βαθμό ιοντισμού** α_2 **του τελικού διαλύματος ισχύει:**

$$\alpha_2 = \alpha_1 \sqrt{2}$$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

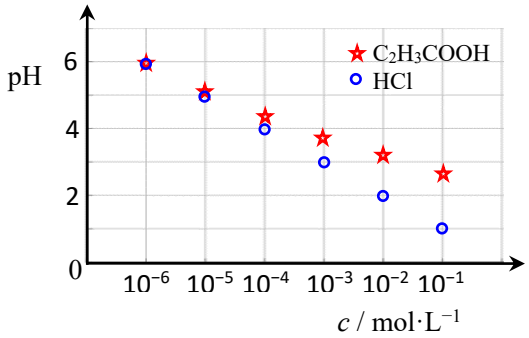
$$\left.\begin{array}{l} K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1 \\ K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2 \end{array}\right\} \alpha_1^2 \cdot c_1 = \alpha_2^2 \cdot c_2 \quad [1]$$

Όμως: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot 2V_1$, οπότε: $c_1 = 2c_2$ [2].

Από τις [1] και [2] προκύπτει: $\alpha_2^2 = \alpha_1^2 \cdot 2 \Rightarrow \alpha_2 = \alpha_1 \sqrt{2}$.

Μην τα λέμε πάλι! Η σταθερά K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ στα υδατικά διαλύματος είναι γενικά ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

6. Το pH υδατικών διαλυμάτων ακρυλικού οξέος, $C_2H_3COOH(aq)$, και υδροχλωρικού οξέος, $HCl(aq)$, σε σχέση με τη συγκέντρωσή τους (c) εμφανίζονται από κοινού στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Με βάση τις μεταβολές στο βαθμό ιοντισμού (α) να εξηγήσετε γιατί σε σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις τα pH των διαλυμάτων του C_2H_3COOH και του HCl διαφέρουν σημαντικά ενώ σε μικρές συγκεντρώσεις οι διαφορές στα pH των διαλυμάτων μειώνονται συνεχώς μέχρι που πρακτικά μηδενίζονται. Να αγνοήσετε τη συμμετοχή του αυτοϊοντισμού του νερού στο pH των διαλυμάτων. Δεν απαιτούνται υπολογισμοί.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις ο βαθμός ιοντισμού του C_2H_3COOH είναι μικρός με αποτέλεσμα το ποσοστό ιοντισμού του να έχει ελαττωθεί σημαντικά και η συγκέντρωση των ιόντων $[H_3O^+]$ είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με το διάλυμα $HCl(aq)$ που είναι ισχυρό οξύ. Σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις ο βαθμός ιοντισμού του C_2H_3COOH τείνει στη μονάδα, οπότε οι συγκεντρώσεις των H_3O^+ συγκλίνουν και τα pH των δύο διαλυμάτων ταυτίζονται.

7. Διάλυμα μονοπρωτικού οξέος HA συγκέντρωσης c_1 έχει όγκο V και pH = 3. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό σε τελικό όγκο $10V$ και προκύπτει διάλυμα με pH′ = 3,5.
α) Να δείξετε ότι το HA είναι ασθενές οξύ.
β) Να υπολογίσετε το λόγο των βαθμών ιοντισμού α_2/α_1 πριν και μετά την αραίωση. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Πριν την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού του HA δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_1 = \frac{x}{c} = \frac{10^{-3}}{c_1} \quad (1)$$

Λόγω της αραίωσης: $c_1 \cdot V = c_2 \cdot 10V$, όπου c_2 η συγκέντρωση μετά την αραίωση. Επομένως: $c_1 = 10c_2$. Μετά την αραίωση, ο νέος βαθμός ιοντισμού θα δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha_2 = \frac{10^{-3,5}}{c_1/10} = \frac{10^{-2,5}}{c_1} > \alpha_1 \quad (2)$$

Παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται με την αραίωση και επομένως το HA είναι ασθενές οξύ (αν ήταν ισχυρό οξύ, $\alpha = 1$ = σταθερός).

β) Από τις σχέσεις (1) και (2) με διαίρεση κατά μέλη, προκύπτει: $\frac{\alpha_2}{\alpha_1} = 10^{0,5} = \sqrt{10}$

8. Διαθέτουμε 100 mL **υδατικού διαλύματος** CH_3COOH**.**
α) Πόσα mL H_2O **πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα, ώστε ο βαθμός ιοντισμού να διπλασιαστεί;**
β) Ποια η τιμή του λόγου των συγκεντρώσεων των ιόντων H_3O^+ **στο αραιωμένο και στο αρχικό διάλυμα;**
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^oC$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Έστω c_1 η αρχική συγκέντρωση και c_2 η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος. Ισχύει: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ (1), όπου V_1 και V_2, αντίστοιχα ο όγκος του αρχικού και του αραιωμένου διαλύματος. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, έχουμε:

$K_a = \alpha_1^2 \cdot c_1$ (2) $\qquad K_a = \alpha_2^2 \cdot c_2$ (3)

Από τις (1), (2) και (3) έχουμε:

$$\alpha_1^2 \cdot c_1 = \alpha_2^2 \cdot c_2 \Rightarrow \frac{\alpha_2^2}{\alpha_1^2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{V_2}{V_1}$$

Καθώς $\alpha_2 = 2\alpha_1$ θα ισχύει: $V_2 = 4V_1 = 400$ mL και άρα πρέπει να προστεθούν 300 mL νερού.

β) Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στην περίπτωση του αρχικού διαλύματος, προκύπτει από τον πίνακα που ακολουθεί:

mol/L	CH_3COOH + H_2O ⇌	CH_3COO^- +	H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	$c_1 - x$	x	x

$x = [H_3O^+] = \alpha_1 \cdot c_1$

Με ανάλογο τρόπο για το αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει: $[H_3O^+]' = \alpha_2 \cdot c_2$. Διαιρώντας κατά μέλη τις προηγούμενες σχέσεις, έχουμε:

$$\frac{[H_3O^+]'}{[H_3O^+]} = \frac{\alpha_2 \cdot c_2}{\alpha_1 \cdot c_1} = \frac{2\,\alpha_1 \cdot c_2}{\alpha_1 \cdot 4c_2} = \frac{1}{2}$$

Ο βαθμός ιοντισμού α ορίζεται από τη σχέση: $\alpha = x/c$ και επομένως:
$x = \alpha \cdot c$

9. Η αιθυλαμίνη, $CH_3CH_2NH_2$**, παρουσιάζει στα υδατικά διαλύματα ιδιότητες ασθενούς βάσης με** $pK_b = 3{,}2$ **(στους** 25 °C**). Η αιθανολαμίνη,** $HOCH_2CH_2NH_2$**, παρουσιάζει επίσης στα υδατικά διαλύματα ιδιότητες ασθενούς βάσης με** $pK_b = 4{,}5$ **(στους** 25 °C**).**
α) Να γράψετε τις εξισώσεις ιοντισμού των δύο ασθενών βάσεων στα υδατικά τους διαλύματα και με βάση τις σταθερές pK_b **να προσδιορίσετε ποια είναι η πιο ισχυρή.**
β) Να εξηγήσετε τη σχετική ισχύ των δύο βάσεων με βάση τη μοριακή τους δομή.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) $CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$
$HOCH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCH_2CH_2NH_3^+ + OH^-$

Ισχύει $pK_b = -\log K_b$ και επομένως η αύξηση της τιμής της pK_b συνεπάγεται μείωση της σταθεράς ιοντισμού K_b της ασθενούς βάσης και επομένως μείωση ισχύος της. Έτσι η $HOCH_2CH_2NH_2$ είναι ασθενέστερη βάση από την $CH_3CH_2NH_2$.

β) Το υδροξύλιο, −OH, στο μόριο της αιθανολαμίνης θα πρέπει να προκαλεί −I επαγωγικό φαινόμενο ώστε μέσω των ομοιοπολικών δεσμών να αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο του N το οποίο έτσι θα εμφανίζεται λιγότερο αρνητικά φορτισμένο. Κατά συνέπεια, θα είναι πιο δύσκολο να ενωθεί με το H^+ οπότε ο βασικός χαρακτήρας μειώνεται.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ



Ο μικρός πόνος που προκαλείται από το τσίμπημα ενός μυρμηγκιού οφείλεται στο μυρμηγκικό οξύ, HCOOH (credit: John Tann).

1. Υδατικό διάλυμα HCOOH **(Δ$_1$) έχει περιεκτικότητα** 4,6% w/v **και** pH = 2**.**
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού (α**) του** HCOOH **στο διάλυμα Δ$_1$;**
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a **του** HCOOH**, στους** 25 °C**;**
γ) Ποια η τιμή pH **σε ένα άλλο διάλυμα** HCOOH **(Δ$_2$)** 0,1 M**;**
Το διάλυμα έχει θερμοκρασία θ = 25 °C**. Για το** HCOOH**,** M_r = 46**.**

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c) του HCOOH:

Στα 100 mL διαλύματος 4,6 g HCOOH
Στα 1000 mL (=1 L) x = ;
} x = 46 g/L

Επομένως: c = 46/46 = 1 mol/L ή 1 M.

mol/L	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$		
Ιοντική ισορροπία	1 − x	x	x

$$pH = 2,\ [H_3O^+] = x = 10^{-2}\ M \Rightarrow \alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-2}}{1} = 10^{-2}$$

β) Παρατηρούμε ότι $\alpha < 0,1$ και επομένως μπορούμε να θεωρήσουμε: $c - x \approx c$.

$$K_a = \frac{x^2}{c} = \frac{[H_3O^+]^2}{c} = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4}$$

γ)

mol/L	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$		
Ιοντική ισορροπία	0,1 − y	y	y

$$\frac{K_a}{c} = \frac{10^{-4}}{0,1} = 10^{-3} < 10^{-2}$$ και επομένως ισχύει: 0,1 − y ≈ 0,1 M.

$$K_a = \frac{y^2}{0,1}, y^2 = [H_3O^+]^2 = K_a \cdot 0,1 = 10^{-4} \cdot 0,1 = 10^{-5}$$

$[H_3O^+] = 10^{-2,5}$, pH = 2,5

Διαλυτότητα είναι η μέγιστη ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλυθεί σε ορισμένη ποσότητα διαλύτη ή διαλύματος.

2. Μία ασθενής βάση B **παρουσιάζει διαλυτότητα στο νερό ίση με** 250 mg/L**. Ποιο το** pH **ενός κορεσμένου διαλύματος της** B**; Για τη βάση** B**,** pK_b = 9 **και** M_r = 250**.** $K_w = 10^{-14}$**.** θ = 25 °C**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του κορεσμένου διαλύματος της B:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m/M_r}{V} = \frac{0{,}25/250}{1} = 10^{-3}\ M$$

mol/L	$B + H_2O \rightleftharpoons OH^- + BH^+$		
Ιοντική ισορροπία	$10^{-3} - x$	x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: $10^{-3} - x \approx 10^{-3}$ M.

$$pK_b = 9,\ K_b = 10^{-9} = \frac{[OH^-]^2}{10^{-3}},\ [OH^-] = 10^{-6},\ pOH = 6,\ pH = 14 - 6 = 8$$

3. Διάλυμα ασθενούς οξέος HA **έχει συγκέντρωση** 0,1 M **και όγκο** 100 mL**.**
α) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HA **να τριπλασιαστεί;**
β) Πόσα mL **νερού πρέπει να προστεθούν στο αρχικό διάλυμα για να μεταβληθεί το** pH **κατά** 1 **μονάδα;**
Για το HA**:** $K_a = 10^{-5}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, με την προσεγγιστική του έκφραση, για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα, προκύπτουν:

$$\left.\begin{aligned} K_a &= \alpha^2 \cdot c_1 \\ K_a &= 9\alpha^2 \cdot c_2 \end{aligned}\right\} \ c_1 = 9c_2$$

Έστω V ό όγκος του νερού που προστέθηκε. Από τη σχέση αραίωσης διαλυμάτων, προκύπτει:

$$9c_2 \cdot 0{,}1 = c_2 \cdot (0{,}1 + V),\quad 0{,}9 = 0{,}1 + V \Rightarrow V = 0{,}8\ L = 800\ mL$$

β) Το pH αρχικού διαλύματος υπολογίζεται ως εξής:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_1^2}{c_1} \Rightarrow [H_3O^+]_1 = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ M$$

$$pH = -\log 10^{-3} = -(-3) = 3$$

Το τελικό διάλυμα θα έχει pH = 4 καθόσον με την αραίωση το pH αυξάνεται. Για το τελικό διάλυμα, επομένως, θα ισχύει: $[H_3O^+]_2 = 10^{-4}$ M.

mol/L	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
	$c_2 - x$	x	x

Θεωρώντας την προσέγγιση $c_2 - x \approx c_2$, έχουμε:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_2} \Rightarrow c_2 = \frac{[H_3O^+]^2}{K_a} = \frac{(10^{-4})^2}{10^{-5}} = 10^{-3}\ M$$

Εφαρμόζουμε τώρα τη σχέση της αραίωσης: $0{,}1 \cdot 0{,}1 = 10^{-3} \cdot V_2$, οπότε $V_2 = 10$ L. Επομένως, πρέπει να προστεθούν: 10 − 0,1 = 9,9 L ή 9900 mL νερού.

4. Διαθέτουμε 500 mL **διαλύματος** NH_3 **συγκέντρωσης** $c = 0,01$ M.
α) Ποια ποσότητα αέριας NH_3 **(σε** mL**, μετρημένα σε** STP**) πρέπει να διαλυθεί επιπλέον στο διάλυμα αυτό, ώστε να προκύψει νέο διάλυμα με** pH = 11**;**
β) Ποιος όγκος νερού πρέπει να προστεθεί στο νέο διάλυμα, ώστε να το τελικό διάλυμα να έχει pH = 10,5**;**
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$**. Η διάλυση της επιπλέον ποσότητας** NH_3 **γίνεται χωρίς μεταβολή όγκου. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

V_m (σε STP) = 22,4 L ή 22400 mL

α) Έστω ότι διαλύονται επιπλέον n mol NH_3. Τα αρχικά mol της NH_3 είναι: $n_1 = c_1\cdot V_1 = 0,01\cdot0,5 = 0,005$ mol. Με τη διάλυση της επιπλέον NH_3 υπάρχουν συνολικά $(n_1 + n)$ mol NH_3 και η νέα συγκέντρωση θα είναι:

$$c_2 = \frac{0,005 + n}{0,5} \quad (1)$$

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	$c_2 - x$				x		x

$$pH = 11 \Rightarrow x = [OH^-] = 10^{-3}\ M$$

Με τη θεώρηση της προσέγγισης, $c_2 - x \approx c_2$, έχουμε:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_2},\ c_2 = \frac{[OH^-]^2}{K_b},\ c_2 = \frac{(10^{-3})^2}{2\cdot10^{-5}} = 0,05\ M$$

Από τη εξίσωση (1) προκύπτει: $0,005 + n = 0,025$, $n = 0,02$ mol, και άρα:

$$n = \frac{V}{22,4} \Rightarrow V = 0,02\cdot22,4 = 0,448\ L = 448\ mL$$

β) Το διάλυμα που προκύπτει θα έχει συγκέντρωση c_3 και $[OH^-] = 10^{-3,5}$ M.

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c_3} \Rightarrow c_3 = \frac{[OH^-]^2}{K_b} \Rightarrow c_3 = \frac{(10^{-3,5})^2}{2\cdot10^{-5}} = 5\cdot10^{-3}\ M.$$

Από τη σχέση της αραίωσης, έχουμε: $0,05\cdot0,5 = 5\cdot10^{-3}\cdot V_3 \Rightarrow V_3 = 5$ L. Ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί στο αρχικό διάλυμα θα είναι: $(5 - 0,5)$ L = 4,5 L.

5. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, Δ_1 **και** Δ_2**.**
Διάλυμα Δ_1**:** MOH **(υδροξείδιο μετάλλου** M**)** 10^{-3} M**, όγκου** 100 mL **με** pH = 11**.**
Διάλυμα Δ_2**:** B **(ασθενής μονοπρωτική βάση)** 0,1 M**, όγκου** 100 mL **με** pH = 11**.**
α) Να δείξετε ότι η βάση MOH **είναι ισχυρή, ενώ η** B **ασθενής.**
β) Πόσα L **νερού πρέπει να προσθέσουμε σε καθένα από τα δύο διαλύματα ξεχωριστά, ώστε να μεταβληθεί το** pH **τους κατά** 1**;**
γ) Να υπολογιστούν οι βαθμοί ιοντισμού της βάσης B **πριν και μετά την αραίωση. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.** $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

α) Για το διάλυμα Δ_1:

$$pH = 11 \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3}\ M$$

Παρατηρούμε ότι η βάση MOH ($c = 10^{-3}$ M) απαντάται πλήρως με τη μορφή των ιόντων της και επομένως είναι ισχυρή βάση:

$$\underset{10^{-3}\,M}{MOH} \rightarrow \underset{}{M^+} + \underset{10^{-3}\,M}{OH^-}$$

Για το διάλυμα Δ_2 (Β):

$$[OH^-] = 10^{-3} < 0{,}1\ M$$

Επομένως η βάση Β ($c = 0{,}1$ M) μετατρέπεται μερικά σε ιόντα και επομένως είναι ασθενής βάση:

mol/L	**B** + **H_2O** ⇌	**BH^+**	+ **OH^-**
Ισορροπία	0,1 – x	x	x = 10^{-3}

β) Με την προσθήκη νερού τα δύο διαλύματα αραιώνονται και επομένως το pH γίνεται λιγότερο βασικό, δηλαδή:

$$pH' = 10 \Rightarrow pOH = 4 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4}\ M$$

$$\underset{10^{-4}}{MOH} \rightarrow \underset{}{M^+} + \underset{10^{-4}}{OH^-}$$

Η συγκέντρωση της MOH μετά την αραίωση είναι 10^{-4} M. Από τη σχέση της αραίωσης διαλυμάτων, προκύπτει:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow 10^{-3} \cdot 0{,}1 = 10^{-4} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 1\ L$$

Άρα, ο όγκος H_2O που προστέθηκε είναι: (1 − 0,1) L = 0,9 L.

Για το διάλυμα Δ_2 (πριν την αραίωση):

mol/L	**B** + **H_2O** ⇌	**BH^+**	+ **OH^-**
Ισορροπία	0,1 – x	x	x = 10^{-3}

$$\alpha_1 = \frac{x}{c_1} = \frac{10^{-3}}{0{,}1} = 10^{-2}\ (< 0{,}1)$$

Από την προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald, έχουμε:

$$K_b = \alpha_1^2 \cdot 0{,}1 = (10^{-2})^2 \cdot 0{,}1 = 10^{-5}$$

Για το διάλυμα Δ_2 (μετά την αραίωση):

mol/L	**B** + **H_2O** ⇌	**BH^+**	+ **OH^-**
Ισορροπία	c_2 – y	y	y = 10^{-4}

Θεωρώντας την προσέγγιση: $c_2 - y \approx c_2$, έχουμε:

$$K_b = 10^{-5} = \frac{(10^{-4})^2}{c_2} \Rightarrow c_2 = 10^{-3}\ M$$

Επομένως: $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow 0{,}1 \cdot 0{,}1 = 10^{-3} \cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 10$ L.

Ο όγκος νερού που προσθέσαμε είναι: 10 L − 0,1 L = 9,9 L.

γ) Για την ασθενή βάση Β ήδη έχουμε υπολογίσει ότι: $\alpha_1 = x/c_1 = 10^{-3}/0,1 = 10^{-2}$. Στο αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει:

$$\alpha_2 = \frac{y}{c_2} = \frac{10^{-4}}{10^{-3}} = 0,1$$

6. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
Διάλυμα Δ_1: Ασθενής βάση Α **συγκέντρωσης** 0,05 Μ**, με** $\alpha = 0,2$**.**
Διάλυμα Δ_2: Ασθενής βάση Β **συγκέντρωσης** 0,04 Μ**, με** $\alpha = 0,2$**.**
α) Να υπολογιστεί το pH **του διαλύματος Δ_1.**
β) Να υπολογιστούν οι σταθερές ιοντισμού K_b **των βάσεων** Α **και** Β **και να συγκριθεί η ισχύς τους.**
γ) Να συγκρίνετε το pH **του διαλύματος Δ_1 με αυτό του Δ_2.**
Για τα δύο διαλύματα $\theta = 25\ ^oC$ **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Διάλυμα Δ_1:

mol/L	$A + H_2O \rightleftharpoons AH^+ + OH^-$		
Ισορροπία	0,05 – x	x	x

$$x = \alpha \cdot c = 0,2 \cdot 0,05 = 10^{-2}\ M$$

Επομένως: $[OH^-] = 10^{-2} \Rightarrow pOH = 2 \Rightarrow pH = 12$

Παρατηρούμε ότι και στα δύο διαλύματα ο βαθμός ιοντισμού είναι μεγαλύτερος από 0,1, οπότε δεν ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις.

β) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, χωρίς τη θεώρηση των προσεγγίσεων, προκύπτει:

$$K_{b\,(A)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{0,2^2 \cdot 0,05}{1-0,2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

$$K_{b\,(B)} = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1-\alpha} = \frac{0,2^2 \cdot 0,04}{1-0,2} = 2 \cdot 10^{-3}$$

Επομένως: $K_{b\,(A)} > K_{b\,(B)}$ και άρα η βάση Α είναι πιο ισχυρή.

γ) Για το διάλυμα Δ_2, έχουμε:

$$[OH^-]_B = 0,2 \cdot 0,04 = 8 \cdot 10^{-3}\ M < 10^{-2}\ M = [OH^-]_A$$

Το διάλυμα της Α είναι, λοιπόν, περισσότερο βασικό: $pH_A > pH_B$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλα τα διαλύματα είναι υδατικά και ισχύει $\theta = 25\,^oC$ (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά), όπου $K_w = 10^{-14}$.

Για νέους… λύτες

3.1. Στην εξίσωση ιοντισμού του HCOOH στα αραιά του διαλύματα ο λόγος της τιμής της σταθεράς ισορροπίας K_c προς την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του HCOOH είναι περίπου ίσος με:
Α) 55,5 Β) 1/55,5 Γ) 1 Δ) 18

3.2. Κατά την προσθήκη H_2O σε αραιό υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) υπό σταθερή θερμοκρασία, η σταθερά ιοντισμού K_a:
Α) αυξάνεται Β) μειώνεται Γ) δε μεταβάλλεται
Δ) εξαρτάται από την ποσότητα του νερού που προστίθεται
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3.3. Ποια είναι η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_a του ιόντος HSO_3^-;

Α) $K_a = \dfrac{[SO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_3^-]}$ Β) $K_a = \dfrac{[H_2SO_3]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_3^-]}$

Γ) $K_a = \dfrac{[SO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[H_2SO_3]}$ Δ) $K_a = \dfrac{[HSO_3^-]\cdot[H_3O^+]}{[H_2SO_3]}$

3.4. Δύο διαλύματα Δ1 και Δ2 περιέχουν HCOOH και έχουν pH = 3 και pH = 3,5, αντίστοιχα, στους 25 °C. Γιατί τα δύο διαλύματα έχουν διαφορετικό pH;
Α) Το διάλυμα Δ1 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από το Δ2
Β) Το HCOOH έχει μεγαλύτερη σταθερά K_a στο Δ1
Γ) Το HCOOH έχει μικρότερη σταθερά K_a στο Δ1
Δ) Το διάλυμα Δ1 έχει μεγαλύτερο όγκο από το Δ2

3.5. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι η σωστή για διάλυμα $HNO_2(aq)$ με $\alpha < 0{,}1$;
Α) $[H_3O^+] = [NO_2^-] > [HNO_2] > [OH^-]$
Β) $[H_3O^+] = [NO_2^-] = [HNO_2] = [OH^-]$
Γ) $[HNO_2] > [H_3O^+] = [NO_2^-] > [OH^-]$
Δ) $[HNO_2] > [NO_2^-] > [H_3O^+] > [OH^-]$
Ο αυτοϊοντισμός του H_2O είναι αμελητέος.

3.6. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, CH_3COOH 0,1 M (διάλυμα Δ1) και NH_3 0,1 M (διάλυμα Δ2), θερμοκρασίας 25 °C. Τα δύο διαλύματα αραιώνονται με νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία. Με την αραίωση αυτή:
Α) ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH αυξάνεται ενώ της NH_3 μειώνεται
Β) ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH μειώνεται ενώ της NH_3 αυξάνεται
Γ) Και οι δύο βαθμοί ιοντισμού μειώνονται
Δ) Και οι δύο βαθμοί ιοντισμού αυξάνονται

3.7. Η σταθερά ιοντισμού (K_b) της NH_3 στους 25 °C έχει τιμή $2\cdot10^{-5}$. Επομένως στους 25 °C θα ισχύει:
Α) $K_a(NH_4^+) = 5\cdot10^{-10}$ Β) $K_b(NH_2^-) = 5\cdot10^{-10}$
Γ) $K_a(NH_3) = 5\cdot10^{-10}$ Δ) $K_a(NH_2^-) = 5\cdot10^{-10}$

3.8. Αν αναμίξουμε δύο διαλύματα ενός ασθενούς οξέος HA ίσων όγκων και της ίδιας θερμοκρασίας, ένα με βαθμό ιοντισμού α και ένα άλλο με βαθμό ιοντισμού 2α, ο βαθμός ιοντισμού του διαλύματος που θα προκύψει στην ίδια θερμοκρασία θα είναι:
Α) ίσος με 2α Β) ίσος με 3α
Γ) ίσος με 9α Δ) μεταξύ α και 2α

3.9. **i.** Ποια από τις παρακάτω τιμές pH θα επιλέγατε για ένα διάλυμα NH_3 0,01 M στους 25 °C;
Α) 13 Β) 12 Γ) 7 Δ) 10,5
ii. Ποια από τις παρακάτω τιμές pH θα επιλέγατε για διάλυμα CH_3COOH 0,01 M;
Α) 13 Β) 3,5 Γ) 1 Δ) 2

3.10. Δίνονται τα ασθενή οξέα που ακολουθούν με τις σταθερές τους pK_a σε θερμοκρασία 25 °C.
$HClO_2$ ($pK_a = 2$) HF ($pK_a = 3{,}2$)
CH_3COOH ($pK_a = 4{,}75$) HIO ($pK_a = 12$)
Ποια η σειρά ταξινόμησης των οξέων αυτών κατά αυξανόμενη ισχύ;
Α) HIO, CH_3COOH, HF, $HClO_2$
Β) $HClO_2$, HF, CH_3COOH, HIO
Γ) HIO, $HClO_2$, CH_3COOH, HF
Δ) $HClO_2$, CH_3COOH, HF, HIO

3.11. Διάλυμα του οξέος HA συγκέντρωσης c έχει pH = 2 ενώ διάλυμα του οξέος HB της ίδιας συγκέντρωσης (c) έχει pH = 3. Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι σε κάθε περίπτωση θα ισχύει:
Α) $c = 0{,}01$ M
Β) $c < 0{,}001$ M
Γ) Το HA θα είναι ισχυρό οξύ
Δ) Το HB θα είναι ασθενές οξύ

3.12. Η αύξηση της θερμοκρασίας διαλύματος HCOOH(aq) από τους 15 °C στους 25 °C έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση:
Α) του βαθμού ιοντισμού του (α)
Β) της σταθεράς ιοντισμού του (K_a)
Γ) του pH του διαλύματος
Δ) της $[HCOO^-]$ του διαλύματος

3.13. Το HCN είναι ασθενές οξύ με $K_a = 4\cdot10^{-10}$. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή για ένα διάλυμα HCN(aq);
Α) Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία
Β) Ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία
Γ) Ο αριθμός των mol των ιόντων H_3O^+ μειώνεται με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία
Δ) Η σταθερά ιοντισμού K_a του HCN μειώνεται με την αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία

3.14. Όταν σε υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ 0,1 Μ όγκου 1 L προσθέτουμε 9 L νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία 25 °C, παρατηρούμε ότι το pH γίνεται ίσο με 3. Με βάση το δεδομένο αυτό συμπεραίνουμε ότι:
Α) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ, γιατί αν ήταν ισχυρό το pH θα παρέμενε σταθερό με την αραίωση
Β) το οξύ ΗΑ είναι ασθενές οξύ, γιατί αν ήταν ισχυρό το pH του αραιωμένου διαλύματος θα ήταν ίσο με 2
Γ) το pH με την αραίωση αυξάνεται κατά 1
Δ) πριν την αραίωση: $[H_3O^+] = 0,1$ M

3.15. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
α) Αν αραιώσουμε ένα υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ με νερό μέχρι να διπλασιαστεί ο όγκος του, η $[H_3O^+]$ υποδιπλασιάζεται (οι βαθμοί ιοντισμού πριν και μετά την αραίωση είναι μικρότεροι από 0,1).
β) Επειδή η αντίδραση ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος είναι ενδόθερμο φαινόμενο, η τιμή της σταθεράς K_a ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, τόσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της συζυγούς του βάσης A^- στην ίδια θερμοκρασία. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
δ) Ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης υπό σταθερή θερμοκρασία και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
ε) Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH σε υδατικό διάλυμα HCOOH 0,1 Μ που βρίσκεται σε θερμοκρασία 30 °C είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού του HCOOH σε υδατικό διάλυμα HCOOH 0,2 Μ που βρίσκεται σε θερμοκρασία 20 °C.
στ) Η $[OH^-]$ ενός διαλύματος ισχυρής βάσης είναι πάντα μεγαλύτερη από τη $[OH^-]$ ενός διαλύματος ασθενούς βάσης.
ζ) Η σταθερά ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, στα υδατικά του διαλύματα, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
η) Η σταθερά ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, σε σταθερή θερμοκρασία, εξαρτάται από τη συγκέντρωση του οξέος στο διάλυμα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]
θ) Το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH, και επομένως θα ισχύει: $pK_b(CH_3COO^-) > pK_b(HCOO^-)$ στην ίδια θερμοκρασία.
ι) Ενώσεις με $K_a < 10^{-14}$, όπως π.χ. η CH_3OH, πρακτικά δεν ιοντίζονται στα υδατικά τους διαλύματα.

3.16. Δίνονται 3 υδατικά διαλύματα ασθενούς οξέος ΗΑ:
Δ_1 συγκέντρωσης c_1 και θερμοκρασίας 25 °C, Δ_2 συγκέντρωσης c_2 ($c_2 > c_1$) και θερμοκρασίας 25 °C και Δ_3 συγκέντρωσης $c_3 = c_1$ και θερμοκρασίας 45 °C.
Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ στα παραπάνω διαλύματα είναι αντίστοιχα α_1, α_2 και α_3 όπου σε κάθε περίπτωση ο βαθμός ιοντισμού είναι μικρότερος από 0,1.
α) Σε ποιο από τα παραπάνω διαλύματα η σταθερά K_a του οξέος ΗΑ έχει τη μεγαλύτερη τιμή; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Για τους βαθμούς ιοντισμού ισχύει:
1) $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3$
2) $\alpha_1 < \alpha_3 < \alpha_2$
3) $\alpha_2 < \alpha_1 < \alpha_3$
4) $\alpha_3 < \alpha_2 < \alpha_1$
Να επιλέξετε τη σωστή από τις παραπάνω σχέσεις. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3.17. **i.** Ποιο από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα διαθέτει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε διάλυμα H_2SO_4(aq) 0,1 Μ;
Α) Το H_3O^+ Β) Το HSO_4^-
Γ) Το SO_4^{2-} Δ) Το H_2SO_4
ii. Διάλυμα H_2SO_4(aq) με pH = 1 έχει:
Α) $c = 0,1$ M Β) $c = 0,2$ M
Γ) $c < 0,1$ M Δ) $c > 0,1$ M
Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.

3.18. Ο Fe^{3+} σχηματίζει το εφυδατωμένο ιόν $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ που λειτουργεί ως ασθενές οξύ κατά Brönsted - Lowry σύμφωνα με την εξίσωση (1) που ακολουθεί.

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+ \quad (1)$$

Η ενθαλπία της αντίδρασης (1) έχει τιμή $\Delta H = +43$ kJ ενώ η σταθερά ιοντισμού του $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ έχει τιμή $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$.
Να προβλέψετε το αποτέλεσμα της αύξησης της θερμοκρασίας στην τιμή της σταθεράς pK_a ($= -\log K_a$) καθώς και στην τιμή της $[H_3O^+]$ του διαλύματος.
Α) Η pK_a αυξάνεται, η $[H_3O^+]$ μειώνεται
Β) Η pK_a αυξάνεται, η $[H_3O^+]$ αυξάνεται
Γ) Η pK_a μειώνεται, η $[H_3O^+]$ μειώνεται
Δ) Η pK_a μειώνεται, η $[H_3O^+]$ αυξάνεται
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

3.19. Να αντιστοιχήσετε τα διαλύματα με την τιμή pH. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Διαλύματα		pH	
Α.	KOH 0,01 M	1.	2,7
Β.	HNO_3 0,01 M	2.	11,3
Γ.	$Ba(OH)_2$ 0,05 M	3.	12
Δ.	NH_3 0,2 M	4.	13
Ε.	CH_3COOH 0,2 M	5.	2
ΣΤ.	HCl 0,2 M	6.	0,7

3.20. α) Για το συζυγές ζεύγος, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ να αποδείξετε τη σχέση: $K_a(H_2PO_4^-) \cdot K_b(HPO_4^{2-}) = K_w$.
β) Δίνεται ο πίνακας:

Οξέα	K_a	Συζυγείς βάσεις	K_b
HF	10^{-3}		
		CH_3COO^-	10^{-9}
HCN	10^{-10}		
		ClO^-	10^{-6}

i. Να συμπληρωθούν τα κενά στον παραπάνω πίνακα.
ii. Να κατατάξετε τις συζυγείς βάσεις κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.
$K_w = 10^{-14}$, $\theta = 25$ °C. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3.21. Το δευτέριο (^{2}H ή D) είναι σταθερό ισότοπο του υδρογόνου και σχηματίζει το λεγόμενο βαρύ νερό (D_2O) που αυτοϊοντίζεται όπως και το συνηθισμένο νερό.
α) Αν ποσότητα HCOOH διαλυθεί σε μεγάλη ποσότητα D_2O και αποκατασταθεί η ισορροπία ιοντισμού, τα μόρια του μεθανικού οξέος απαντώνται:
1. πρακτικά μόνο με τη μορφή HCOOH
2. πρακτικά με τη μορφή HCOOD
3. με τις μορφές HCOOD και DCOOH και DCOOD
4. με τις μορφές DCOOH και HCOOD σε ίσα ποσοστά
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

3.22. Διαθέτουμε υδατικά διαλύματα HBrO (διάλυμα Υ1) και $HBrO_3$ (διάλυμα Υ2), ίδιων συγκεντρώσεων 0,1 M στους 25 °C. Μεταξύ των δύο διαλυμάτων ισχύει:
i. pH(Υ1) > pH(Υ2)
ii. pH(Υ1) = pH(Υ2)
iii. pH(Υ1) < pH(Υ2)
α) Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

3.23. Στα υδατικά του διαλύματα το θειώδες οξύ, H_2SO_3, λειτουργεί ως ασθενές διπρωτικό οξύ.
α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των δύο σταδίων ιοντισμού του H_2SO_3, στα υδατικά του διαλύματα.
β) Για τον 1ο ιοντισμού του H_2SO_3 η σταθερά pK_{a1} έχει τιμή ίση με 1,82 ενώ η σταθερά pK_{a2} έχει τιμή ίση με 7,17. Να υπολογίσετε την ολική σταθερά pK_a του θειώδους οξέος που αποδίδεται από τη χημική εξίσωση:

$$H_2SO_3(aq) + 2H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$$

3.24. Διάλυμα HCOOH(aq) 0,1 M αραιώνεται με νερό χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία. Για τις επιπτώσεις της αραίωσης τρεις μαθητές εξέφρασαν τις παρακάτω απόψεις.
Δήμητρα: «Με την αραίωση του HCOOH(aq) ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ αυξάνεται».
Μαρία: «Με την αραίωση του HCOOH(aq) η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μειώνεται».
Γιάννης: «Με την αραίωση του HCOOH(aq) η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται».
α) Με ποιον μαθητή συμφωνείτε;
i. Με τη Δήμητρα ii. Με τη Μαρία iii. Με το Γιάννη
iv. Και με τους τρεις
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. Μπορείτε να χρησιμοποιήσετε προσεγγιστικές εκφράσεις.

3.25. Η φαιναιθυλαμίνη, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, λειτουργεί ως ουσία διεγερτική του κεντρικού νευρικού συστήματος. Στα υδατικά της διαλύματα παρουσιάζει ιδιότητες ασθενούς βάσης με $pK_b = 4,17$ (στους 25 °C).
α) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της φαιναιθυλαμίνης στα υδατικά της διαλύματα.
β) Η αιθυλαμίνη ($CH_3CH_2NH_2$) λειτουργεί επίσης ως ασθενής βάση στα υδατικά διαλύματα με $pK_b = 3,2$ (στους 25 °C). Με βάση τις τιμές των σταθερών pK_b να συγκρίνετε την ισχύ των δύο αυτών βάσεων.
γ) Να εξηγήσετε τη διαφορά ισχύος των δύο βάσεων με βάση το −I επαγωγικό φαινόμενο του $-C_6H_5$.

3.26. Δίνονται τα παρακάτω καρβοξυλικά οξέα:
CH_3COOH, $ClCH_2COOH$, FCH_2COOH, CH_3CH_2COOH, $(CH_3)_2CHCOOH$
Να ταξινομήσετε τα οξέα αυτά κατά αυξανόμενη τιμή της σταθεράς pK_a. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με βάση τη μοριακή δομή των οξέων και το επαγωγικό φαινόμενο.
Το $-CH_3$ προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο ενώ τα αλογόνα −I επαγωγικό φαινόμενο (−Cl < −F).

3.27. Δίνεται διάλυμα ασθενούς οξέος μονοπρωτικού ΗΑ.
α) Να αναφέρετε πώς θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή), i. το pH του διαλύματος, ii. ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ και iii. τα mol των H_3O^+, στις παρακάτω μεταβολές 1 και 2:
Μεταβολή 1: Συμπύκνωση του διαλύματος με εξάτμιση μέρους του H_2O υπό σταθερή θερμοκρασία.
Μεταβολή 2: Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
β) Να εξηγήσετε αν θα μεταβληθεί και πώς (αύξηση ή μείωση) η σταθερά K_a του ΗΑ με τις μεταβολές 1 και 2.
Ισχύουν οι γνωστές προσεγγιστικές εκφράσεις.

3.28. Η σύνδεση της αιμοσφαιρίνης (Hb) του αίματος με το O_2 δίνει την οξυαιμοσφαιρίνη (HbO_2), η συγκέντρωση της οποίας ρυθμίζεται μερικά από τη συγκέντρωση του H_3O^+ και του CO_2 που είναι διαλυμένα στο αίμα. Το φαινόμενο μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$HbO_2(aq) + H_3O^+(aq) + CO_2(g) \rightleftharpoons CO_2{-}Hb{-}H^+ + O_2(g) + H_2O(\ell)$$

Να εξηγήσετε γιατί η παραγωγή του γαλακτικού οξέος σε ένα μυ κατά τη διάρκεια μιας σωματικής άσκησης προκαλεί την απελευθέρωση του O_2 από την HbO_2 στο αίμα που περνάει από το μυ. Το γαλακτικό οξύ, $CH_3CH(OH)COOH$, λειτουργεί ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ.

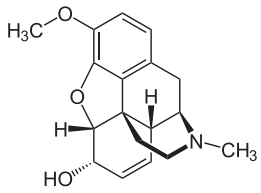
ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

3.29. Να υπολογιστεί το pH των παρακάτω διαλυμάτων Δ_1, Δ_2, Δ_3 και Δ_4 ασθενών οξέων ή βάσεων.
α) Δ_1: CH_3COOH 0,05 M.
β) Δ_2: HNO_2 0,25 M, με $\alpha = 0,04$.
γ) Δ_3: NH_3 0,05 M.
δ) Δ_4: HCOOH ($M_r = 46$) 0,23% w/v.
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$, $K_a(HCOOH) = 2\cdot10^{-4}$. $\theta = 25$ °C.

3.30. α) Πόσα g CH_3COOH πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 3;
β) Πόσα L αέριας NH_3 (μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλυθούν πλήρως σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 500 mL στο οποίο η NH_3 να εμφανίζει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 0,02$;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $\theta = 25$ °C.

3.31. Η ιμπουπροφαίνη είναι μη στεροειδές αντιφλεφμονώδες φάρμακο. Παρουσιάζει ιδιότητες ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (ΗΑ) με $K_a = 5\cdot10^{-5}$ στους 25 °C. Διάλυμα ιμπουπροφαίνης 0,412% w/v παρουσιάζει pH = 3. Ποια είναι η σχετική μοριακή μάζα (M_r) της ιμπουπροφαίνης;
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.32. Η κωδεΐνη είναι φαρμακευτικό προϊόν με μοριακό τύπο $C_{18}H_{21}NO_3$ και λειτουργεί ως ασθενής μονοπρωτική βάση (Β). $1{,}5\cdot10^{-3}$ mol κωδεΐνης διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 100 mL και θερμοκρασίας 25 °C στο οποίο ισχύει: $[OH^-] = 1{,}5\cdot10^{-5}$ M.



α) Να εξετάσετε αν ισχύουν ή όχι οι γνωστές προσεγγίσεις.
β) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της κωδεΐνης στους 25 °C.

3.33. Η φαινόλη (C_6H_5OH) είναι λευκή οργανική ουσία με ιδιότητες ασθενούς μονοπρωτικού οξέος, λόγω του υδρογόνου του −ΟΗ. Η σταθερά ιοντισμού της είναι $K_a = 10^{-10}$.
α) Σε υδατικό της διάλυμα η φαινόλη παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 5\cdot10^{-5}$.
i. Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος;
ii. Ποια η $[H_3O^+]$ του διαλύματος;
β) Ένα άλλο διάλυμα φαινόλης έχει συγκέντρωση 0,01 Μ. Ποιο το pH του διαλύματος αυτού;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

3.34. Σε δύο διαλύματά του Δ_1 και Δ_2 το ασθενές οξύ ΗΑ έχει βαθμούς ιοντισμού α και 4α, αντίστοιχα. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθούν τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2, ώστε να προκύψει διάλυμα Δ_3 στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να είναι 2α;
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.35. Υδατικό διάλυμα CH_3NH_2 αραιώνεται με νερό χωρίς μεταβολή στη θερμοκρασία και παρατηρούμε ότι ο λόγος $[CH_3NH_2]/[CH_3NH_3^+]$ υποδεκαπλασιάζεται. Ποια είναι η μεταβολή στο pH που επέρχεται με την αραίωση;

3.36. Διάλυμα HNO_2 συγκέντρωσης c και διάλυμα HNO_3 0,01 Μ παρουσιάζουν το ίδιο pH.
α) Αν η σταθερά ιοντισμού του HNO_2 έχει τιμή $K_a = 5\cdot10^{-4}$, να υπολογιστεί η ακριβής τιμή της συγκέντρωσης c, χωρίς τη θεώρηση προσεγγίσεων.
β) Αν θεωρήσουμε τις γνωστές προσεγγίσεις, ποια τιμή θα προκύψει για τη συγκέντρωση c; Ποιο είναι το %σφάλμα σε σχέση με την μη προσεγγιστική τιμή;

3.37. Το γλυκολικό οξύ είναι ένα οργανικό μονοπρωτικό οξύ, ΗΑ, που χρησιμοποιείται στη δερματολογία. Η δράση του εξαρτάται από τη συγκέντρωση του διαλύματός του.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση ενός διαλύματος (Δ) γλυκολικού οξέος με pH = 2.
β) Δερματολόγος χρειάζεται 70 mL. διαλύματος γλυκολικού οξέος με pH = 2,5. Πόσα mL διαλύματος (Δ) πρέπει να αραιωθούν ώστε να προκύψει το επιθυμητό διάλυμα;
Το γλυκολικό οξύ έχει $K_a = 1{,}5\cdot10^{-4}$. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

3.38. Πόσα mL H_2O πρέπει να προστεθούν σε 50 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 1 Μ, υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε το pH του διαλύματος να μεταβληθεί κατά 1; $K_a(HA) = 4\cdot10^{-6}$. $\theta = 25$ °C. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

3.39. Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ έχει pH = 3. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό και σχηματίζεται νέο διάλυμα το pH του οποίου διαφέρει κατά 1 από το αρχικό.
α) Ποιος ο λόγος των βαθμών ιοντισμού α_2/α_1 του ΗΑ στα δύο διαλύματα;
β) Ποιος ο λόγος των όγκων V_2/V_1 των δύο διαλυμάτων;
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

Για καλούς… λύτες

3.40. Το HCOOH ιοντίζεται σε ποσοστό 2% σε υδατικό του διάλυμα συγκέντρωσης 0,5 Μ και όγκου 100 mL. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται ποσότητα νερού και προκύπτει νέο διάλυμα με pH = 2,5. Να υπολογιστεί ο όγκος του νερού που προστέθηκε. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή και ίση με 25 °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

3.41. Διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL έχει pH = 3 και περιέχει 0,125 mol ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος ΗΑ.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ καθώς και τη σταθερά ιοντισμού του.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος (Δ), ώστε ο βαθμός ιοντισμού του οξέος να διπλασιαστεί;
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.42. Υδατικό διάλυμα (Υ1) έχει pH = 11 και περιέχει NH_3 η οποία ιοντίζεται σε ποσοστό 1%.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος (Υ1) καθώς και την σταθερά ιοντισμού (K_b) της NH_3.
β) Σε 200 mL του διαλύματος Υ1 προσθέτουμε επιπλέον ποσότητα NH_3, χωρίς μεταβολή όγκου και θερμοκρασίας και το pH του διαλύματος μεταβάλλεται κατά 0,5. Να υπολογίσετε τον επιπλέον αριθμό mol της NH_3 που προστέθηκαν.
$\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

3.43. Αναμειγνύονται δύο διαλύματα NH_3, ένα όγκου 100 mL και συγκέντρωσης 0,9 Μ και ένα άλλο όγκου 700 mL και συγκέντρωσης 0,1 Μ.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο τελικό διάλυμα;
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα NH_3, ώστε ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να γίνει ίσος με $5\cdot10^{-3}$;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

3.44. Διάλυμα ($Δ_1$) ασθενούς οξέος ΗΑ έχει όγκο 200 mL και συγκέντρωση 0,25 Μ.
α) Ποιο το pH του διαλύματος;
β) Πόσα L νερού πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του $Δ_1$, ώστε το ΗΑ να ιοντίζεται σε ποσοστό 4%;
$K_a(HA) = 4 \cdot 10^{-5}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.45. Ποιος ο μέγιστος και ποιος ο ελάχιστος όγκος αέριας NH_3 (μετρημένος σε STP) που πρέπει να διαλυθεί πλήρως σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 500 mL για το οποίο να ισχύει: $10 \leq pH \leq 11$, στους 25 °C; $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

3.46. Η υδροξυλαμίνη έχει τύπο $HONH_2$ και ιδιότητες ασθενούς βάσης, λόγω της παρουσίας της $-NH_2$, με $K_b = 10^{-8}$.
α) Να γραφεί η εξίσωση ιοντισμού της υδροξυλαμίνης στα υδατικά της διαλύματα. Ποιο είναι το συζυγές της οξύ;
β) Να υπολογιστεί το pH διαλύματος $HONH_2$ 0,1 Μ.
γ) Να συγκρίνετε την ισχύ της βάσης αυτής με την NH_3. Να αιτιολογήστε την απάντησή σας με βάση το −Ι επαγωγικό φαινόμενο του −ΟΗ.
$\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

3.47. Διαθέτουμε:
— Υδατικό διάλυμα CH_3NH_2 συγκέντρωσης 0,1 Μ στους θ °C, το οποίο έχει $[OH^-] = 10^{-3}$ Μ.
— Υδατικό διάλυμα NH_3 συγκέντρωσης 0,1 Μ στους 25 °C, το οποίο έχει την ίδια συγκέντρωση $[OH^-] = 10^{-3}$ Μ.
Η θερμοκρασία θ είναι:
i. μεγαλύτερη των 25 °C. ii. μικρότερη των 25 °C.
iii. ίση με 25 °C.
α) Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Δίνονται:
— Η σειρά ισχύος του +Ι επαγωγικού φαινομένου είναι: $-H < -CH_3$.
— Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

3.48. Στα υδατικά διαλύματα το H_2S λειτουργεί ως ασθενές διπρωτικό οξύ με $K_{a1} = 10^{-7}$ και $K_{a2} = 10^{-15}$ στους 25 °C.
α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των δύο ιοντισμών.
β) Για τον υπολογισμό του pH διαλύματος H_2S 0,1 Μ ένας μαθητής έκανε τις εξής δύο παραδοχές:
1. Το pH του διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί με τη θεώρηση μόνο του πρώτου ιοντισμού του H_2S.
2. Η $[H_2S]$ στην ισορροπία είναι πρακτικά ίση με 0,1 Μ.
i. Να αιτιολογήσετε την ισχύ των δύο αυτών παραδοχών.
ii. Με βάση τις παραπάνω παραδοχές να υπολογίσετε το pH του διαλύματος H_2S 0,1 Μ καθώς και το ποσοστό ιοντισμού (%) του H_2S στο διάλυμα αυτό.

3.49. Υδατικό διάλυμα HF έχει περιεκτικότητα 0,14 % w/v.
α) Να υπολογίσετε τη $[H_3O^+]$ στο διάλυμα αυτό και να εκτιμήσετε αν το pH είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο του 3.
β) Να εξηγήσετε γιατί αν το παραπάνω διάλυμα αραιωθεί με H_2O δεν θα ισχύουν πια οι προσεγγίσεις.
Για το HF, $K_a = 7 \cdot 10^{-4}$.

3.50. Η ασπιρίνη είναι ασθενές οργανικό μονοπρωτικό οξύ (ΗΑ) που φέρει την εμπειρική ονομασία ακετυλοσαλικυλικό οξύ. Ποσότητα του οξέος αυτού μάζας 1,8 g διαλύεται πλήρως σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα ($Δ_1$) όγκου 100 mL. Στο διάλυμα $Δ_1$ ισχύει $[H_3O^+] = 3 \cdot 10^{-3}$ Μ και σε αυτό το ακετυλοσαλικυλικό οξύ έχει βαθμό ιοντισμού $\alpha = 0{,}03$.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_a του ακετυλοσαλικυλικού οξέος καθώς και τη σχετική μοριακή του μάζα.
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε όλο το διάλυμα ($Δ_1$), ώστε να προκύψει διάλυμα ($Δ_2$) με pH = 3;
Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

Για δυνατούς… λύτες

3.51. Διάλυμα NH_3 (Δ1) έχει συγκέντρωση 0,2 Μ.
α) i. Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Δ1 ώστε να προκύψει διάλυμα (Δ2) με pH = 11;
ii. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο Δ2;
β) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε άλλα 100 mL του διαλύματος Δ1 ώστε ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να τριπλασιαστεί;
γ) Πόσα επιπλέον mol $NH_3(g)$ πρέπει να διαλυθούν σε άλλα 100 mL του διαλύματος Δ1, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH του να γίνει ίσο με 11,5;
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

3.52. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ έχει pH = 2 και όγκο 100 mL. Το διάλυμα αυτό αντιδρά πλήρως με περίσσεια μεταλλικού Mg(s) σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Mg(s) + 2HA(aq) \rightarrow MgA_2(aq) + H_2(g)$$

Από την αντίδραση προέκυψε διάλυμα όγκου 100 mL ενώ ελευθερώθηκαν 560 mL $H_2(g)$ μετρημένα σε STP.
α) Ποια η μάζα (σε g) του μεταλλικού Mg που αντέδρασε;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του ΗΑ; Να θεωρηθεί η κατάλληλη προσέγγιση.

3.53. Σε διάλυμα του ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c ισχύει: $[A^-]/[HA] = 4$ και pH = 3. Αν το διάλυμα έχει θερμοκρασία 25 °C, να υπολογιστούν:
α) Η σταθερά ιοντισμού του οξέος ΗΑ στους 25 °C.
β) Η συγκέντρωση c.
γ) Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ στο παραπάνω διάλυμα.

3.54. Διαθέτουμε 2 διαλύματα HCOOH, ένα με pH = 2 και ένα άλλο με pH = 3.
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις του HCOOH στα δύο διαλύματα.
β) Να υπολογιστούν οι βαθμοί ιοντισμού του HCOOH στα δύο διαλύματα.

γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 2,5;
Για το HCOOH: $K_a = 10^{-4}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.55. Αραιό διάλυμα CH_3COOH έχει pH = 6 στους 25 °C. Ποιες είναι οι συγκεντρώσεις $[CH_3COOH]$, $[CH_3COO^-]$ και $[OH^-]$ στο διάλυμα αυτό; Δίνονται οι σταθερές στους 25 °C: $pK_a(CH_3COOH) = 5$ και $pK_w = 14$.

3.56. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα HCl 0,012 M και ένα άλλο διάλυμα H_2SO_4. Αν είναι γνωστό ότι τα δύο διαλύματα εμφανίζουν το ίδιο pH, ποια η συγκέντρωση (c) του διαλύματος του H_2SO_4 και ποια η συγκέντρωση του ιόντος SO_4^{2-} στο διάλυμα αυτό; Το H_2SO_4 είναι ισχυρό στον 1ο ιοντισμό του, ενώ στο 2ο είναι ασθενές με $K_{a2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$.

3.57. Δύο ασθενείς οργανικές βάσεις η Α και η Β είναι της μορφής RNH_2 όπου R− ευθύγραμμο αλκύλιο. Υδατικό διάλυμα της βάσης Α έχει συγκέντρωση 0,25 M και pH = 12 ενώ υδατικό διάλυμα της βάσης Β έχει συγκέντρωση 0,02 M και pH = 11.
α) Ποια είναι η ασθενέστερη βάση, η Α ή η Β; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Ποια από τις δύο βάσεις έχει τη μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα; Να εξηγήσετε την απάντησή σας. Με την αύξηση του μεγέθους του αλκυλίου το +I επαγωγικό φαινόμενο που προκαλεί είναι πιο ισχυρό.
Η θερμοκρασία των δύο διαλυμάτων είναι 25 °C όπου $K_w = 10^{-14}$.

3.58. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2 για τα οποία είναι γνωστά τα εξής:
Δ1: CH_3COOH 1 M, pH = 2,5, $V_1 = 50$ mL.
Δ2: HCOOH 1 M, $\alpha_2 = 0{,}01$, $V_2 = 50$ mL.
α) i. Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού α_1 του CH_3COOH στο διάλυμα Δ1, καθώς και το pH του Δ2.
ii. Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο;
β) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα Δ1 ή Δ2 πρέπει να προστεθεί η κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε το pH του να γίνει ίσο με το pH του άλλου διαλύματος; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί.
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα Δ1 ή Δ2 πρέπει να προστεθεί κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων να εξισωθούν; Να υπολογίσετε τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί.
Να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

3.59. 0,1 mol αέριου οξειδίου του αζώτου του τύπου N_xO_y αντιδρούν πλήρως με 0,7 mol H_2 σύμφωνα με τη χημική εξίσωση που ακολουθεί.

$$N_xO_y(g) + \frac{3x+2y}{2} H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$$

Από την αντίδραση αυτή προκύπτουν 7,2 g H_2O. Όλη η ποσότητα της παραγόμενης NH_3 διαλύεται πλήρως σε νερό και προκύπτει διάλυμα (Υ1) όγκου 4 L με pH = 11.
α) Ποιος ο χημικός τύπος του οξειδίου του αζώτου;
β) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.
$\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

3.60. Διάλυμα (Δ_1) όγκου 600 mL περιέχει 13,8 g κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος του τύπου RCOOH, όπου R = $C_vH_{2v+1}-$, $v \geq 0$. Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα είναι $\alpha = 0{,}02$ και το διάλυμα έχει pH = 2.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του RCOOH.
β) Να προσδιορίσετε τον συντακτικό τύπο του RCOOH.

3.61. Για τα διαλύματα Δ_1, Δ_2, Δ_3 και Δ_4 γνωρίζουμε δεδομένα που σχετίζονται με τη διαλυμένη ουσία (ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ, ΗΔ: ασθενή οξέα, στήλη Ι), τη θερμοκρασία τους (στήλη ΙΙ), το βαθμό ιοντισμού α των διαλυμένων οξέων (στήλη ΙΙΙ) και τη συγκέντρωσή τους (στήλη ΙV).

	I	II	III	IV
Δ_1	ΗΑ	25 °C	0,01	$2c$
Δ_2	ΗΒ	25 °C	0,02	$2c$
Δ_3	ΗΓ	35 °C	0,01	c
Δ_4	ΗΔ	15 °C	0,01	$8c$

Με βάση τα δεδομένα αυτά:
α) Να ταξινομήσετε τα οξέα ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ και ΗΔ κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος. Να θεωρήστε ότι οι ιοντισμοί όλων των οξέων είναι ενδόθερμα φαινόμενα.
β) Να ταξινομήσετε τα διαλύματα Δ_1, Δ_2, Δ_3 και Δ_4 κατά σειρά αυξανόμενης τιμής pH.

3.62. Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζονται η σταθερά pK_a του ιόντος NH_4^+ καθώς και η σταθερά pK_b της NH_3 σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες $\theta_1 > \theta_2 > \theta_3$.

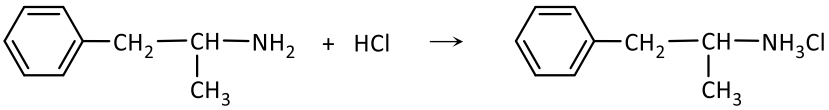
θερμοκρασία	$pK_a(NH_4^+)$	$pK_b(NH_3)$
θ_1 °C	8,95	4,73
θ_2 °C	9,24	4,76
θ_3 °C	9,56	4,78

α) Μία από τις παραπάνω θερμοκρασίες θ_1, θ_2 ή θ_3 είναι ίση με 25 °C. Ποια είναι αυτή η θερμοκρασία; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να γράψετε τον ιοντισμό του NH_4^+ στο νερό και να εξετάσετε με βάση τον παραπάνω πίνακα αν αντιστοιχεί σε ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο.
γ) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού της NH_3 στο νερό και να εξετάσετε με βάση τον παραπάνω πίνακα αν αντιστοιχεί σε ενδόθερμο ή εξώθερμο φαινόμενο.

Χημεία και… τέρατα: «Οργανικές βάσεις σε… πτώματα και σε φάρμακα!»

Πολλές ασθενείς βάσεις είναι οργανικές ενώσεις και ανήκουν στην κατηγορία των πρωτοταγών αμινών, που διαθέτουν την $-NH_2$ (αμινοομάδα) ως χαρακτηριστική ομάδα. Οι περισσότερες αμίνες έχουν δυσάρεστη οσμή «ψαρίλας». Παράγονται μαζί με την NH_3 κατά την αναερόβια (απουσία δηλαδή O_2) αποσύνθεση νεκρών οργανισμών, φυτικών ή ζωικών, όπως για παράδειγμα η $H_2N(CH_2)_4NH_2$, που είναι γνωστή ως πουτρεσκίνη και η $H_2N(CH_2)_5NH_2$, που είναι γνωστή ως καδαβερίνη.

Επίσης, πολλά φάρμακα, για παράδειγμα η κινίνη, η καφεΐνη και η αμφεταμίνη ανήκουν στην κατηγορία των αμινών. Όπως και οι άλλες αμίνες οι ενώσεις αυτές λειτουργούν ως ασθενείς βάσεις και επομένως πρωτονιώνονται με κατεργασία με κάποιο οξύ. Έτσι, με επίδραση HCl σε αμφεταμίνη προκύπτει το αντίστοιχο υδροχλωρικό άλας:



Τα άλατα που σχηματίζονται είναι, γενικά, πιο σταθερά, λιγότερο πτητικά και πιο διαλυτά στο νερό και για το λόγο αυτό οι περισσότερες αμίνες που έχουν φαρμακευτική δράση φέρονται στο εμπόριο με τη μορφή των αλάτων τους.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 13 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.

1. Ουσία Β δρα στο νερό ως ασθενής βάση κατά Brönsted - Lowry. Ποια θα είναι η έκφραση της σταθεράς ιοντισμού K_b της βάσης Β;

Α) $K_b = \frac{[HB]\cdot[OH^-]}{[B^-]}$ Β) $K_b = \frac{[B^+]\cdot[OH^-]}{[BOH]}$

Γ) $K_b = \frac{[HB^+]\cdot[OH^-]}{[B]}$ Δ) $K_b = \frac{[B]\cdot[H_2O]}{[HB^+]\cdot[OH^-]}$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Η σταθερά ιοντισμού ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη σε υδατικό διάλυμα εξαρτάται από:
Α) τη θερμοκρασία
Β) την αρχική συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη
Γ) την επίδραση κοινού ιόντος
Δ) το pH του διαλύματος
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

3. Σε υδατικό διάλυμα HF συγκέντρωσης 0,1 M ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι η σωστή; K_a(HF) = $7\cdot10^{-4}$.
Α) [HF] > [F^-] Β) [H_3O^+] = 0,1 M
Γ) [H_3O^+] = [HF] Δ) [H_3O^+] > [HF]

4. Οι όξινες βιοδραστικές ουσίες πιθανόν να προκαλούν έλκος στο στομάχι. Ποια από τις παρακάτω ουσίες είναι πιθανότερο να προκαλέσει έλκος στο στομάχι;
Α) παρακεταμόλη (pK_a = 9,5)
Β) οιστραδιόλη (pK_a = 10,4)
Γ) ατορβαστατίνη (pK_a = 4,5)
Δ) φαινοβαρβιτάλη (pK_a = 7,4) [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Ποιο από τα παρακάτω διαλύματα οξέων που έχουν την ίδια συγκέντρωση και βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C έχει τη μικρότερη τιμή pH; Δίνονται οι αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού των οξέων.
Α) HCOOH με $K_a = 2\cdot10^{-4}$
Β) CH_3COOH με $K_a = 2\cdot10^{-5}$
Γ) $ClCH_2COOH$ με $K_a = 1{,}5\cdot10^{-3}$
Δ) $Cl_2CHCOOH$ με $K_a = 5\cdot10^{-2}$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6. Ο ιοντισμός της NH_3 στα υδατικά διαλύματα είναι ενδόθερμο φαινόμενο. Αν η σταθερά ιοντισμού της NH_3 έχει τιμή $K_b = 1{,}6\cdot10^{-5}$ στους 10 °C, ποια μπορεί να είναι η τιμή της σταθεράς K_b στους 40 °C;
Α) $1{,}9\cdot10^{-5}$ Β) $3{,}2\cdot10^{-6}$ Γ) $1{,}2\cdot10^{-5}$ Δ) $1{,}6\cdot10^{-5}$

7. Όταν σε υδατικό διάλυμα μονοπρωτικής βάσης Β 0,1 M όγκου 1 L προσθέτουμε 9 L νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία 25 °C, παρατηρούμε ότι το pH γίνεται ίσο με 11. Με βάση το δεδομένο αυτό συμπεραίνουμε ότι:
Α) η βάση Β είναι ασθενής, γιατί αν ήταν ισχυρή το pH θα παρέμενε σταθερό με την αραίωση
Β) η βάση Β είναι ασθενής, γιατί αν ήταν ισχυρή το pH του αραιωμένου διαλύματος θα ήταν ίσο με 12
Γ) με την αραίωση το pH μειώνεται κατά 1
Δ) η [OH^-] πριν την αραίωση ήταν 0,1 M

8. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων, ανιόντων και κατιόντων και μάλιστα το διάλυμα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων θα έχει και τη μεγαλύτερη αγωγιμότητα στο ηλεκτρικό ρεύμα. Ποιο από τα παρακάτω τέσσερα υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M παρουσιάζει τη μικρότερη αγωγιμότητα στο ηλεκτρικό ρεύμα;
Α) HCl Β) CH_3OH Γ) CH_3COOH Δ) HCOOH

9. Σε ποιο από τα επόμενα διαλύματα το HCOOH παρουσιάζει το μεγαλύτερο βαθμό ιοντισμού;
Α) HCOOH 0,1 M στους 40 °C
Β) HCOOH 0,3 M στους 20 °C
Γ) HCOOH 0,2 M στους 20 °C
Δ) HCOOH 0,1 M στους 30 °C

10. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις ισχύει πάντα όταν υδατικό διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη (οξέος ή βάσης) αραιωθεί με νερό, υπό σταθερή θερμοκρασία;
Α) Η σταθερά K_w του νερού μειώνεται αν έχουμε ισχυρή ή ασθενή βάση και αυξάνεται αν έχουμε ισχυρό ή ασθενές οξύ
Β) Η [H_3O^+] στο διάλυμα αυξάνεται
Γ) Η σταθερά ιοντισμού του ηλεκτρολύτη μειώνεται
Δ) Ο βαθμός ιοντισμού του ηλεκτρολύτη αυξάνεται

11. Σε υδατικό διάλυμα NH_3 όγκου V_1 με βαθμό ιοντισμού α_1 προσθέτουμε νερό σε σταθερή θερμοκρασία, μέχρι ο τελικός όγκος του διαλύματος να γίνει $4V_1$. Θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, ο βαθμός ιοντισμού α_2 της NH_3 στο αραιωμένο διάλυμα είναι:
Α) $\alpha_2 = 2\alpha_1$ Β) $\alpha_2 = 4\alpha_1$ Γ) $\alpha_2 = \alpha_1$ Δ) $\alpha_2 = 0{,}5\alpha_1$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12. Το σεληνικό οξύ, H_2SeO_4, είναι διπρωτικό οξύ που στα υδατικά του διαλύματα λειτουργεί ως ισχυρό στον πρώτο ιοντισμό και ως ασθενές στον δεύτερο. Σε ένα διάλυμα H_2SeO_4 0,01 M ισχύει: [H_3O^+] = 0,016 M. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις θα ισχύει για το διάλυμα αυτό;
Α) pH = 2
Β) [$HSeO_4^-$] = 0,01 M
Γ) [SeO_4^{2-}] = $6\cdot10^{-3}$ M
Δ) [SeO_4^{2-}] = 0,016 M

13. Μεταξύ των σταθερών ιοντισμού του οξέος HA (K_a) και της συζυγούς βάσης A^- (K_b) σε υδατικό διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C ισχύει η σχέση:
Α) $K_a + K_b = 14$ Β) $K_a = 10^{-14}/K_b$
Γ) $K_a \cdot K_b = 10^{14}$ Δ) $K_a / K_b = 10^{-14}$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

14. Σε διάλυμα του H_2SO_4 1 M να ταξινομήσετε κατά αύξουσα σειρά, χωρίς υπολογισμούς, τις ποσότητες των: α) μορίων H_2SO_4, β) ιόντων HSO_4^-, γ) ιόντων SO_4^{2-} και δ) ιόντων H_3O^+. Να αιτιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας. Για το θειικό οξύ δίνεται ότι είναι ασθενές στον δεύτερο ιοντισμό του. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

15. Δίνεται η ισορροπία: $CH_3COOH + CN^- \rightleftharpoons CH_3COO^- + HCN$.

α) Ποια από τα μόρια και ιόντα που συμμετέχουν στην ισορροπία αυτή συμπεριφέρονται ως οξέα και ποια ως βάσεις κατά Brönsted - Lowry;

β) Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση ευνοείται η παραπάνω ισορροπία, αν η K_a του CH_3COOH έχει τιμή 10^{-5} και η K_a του HCN έχει τιμή 10^{-10}. Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας. Οι σταθερές ιοντισμού αναφέρονται στην ίδια θερμοκρασία και σε υδατικά διαλύματα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

16. Δίνονται τα υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2 που βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία.

Δ1 : HCOOH συγκέντρωσης *c*.

Δ2 : CH_3COOH συγκέντρωσης *c*.

Να εξηγήσετε ποιο από τα διαλύματα, το Δ1 ή το Δ2 έχει μικρότερη τιμή pH.

Για το +I επαγωγικό φαινόμενο ισχύει: $H- < CH_3-$.

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

.....

.....

.....

.....

……

……

……

……

……

……

……

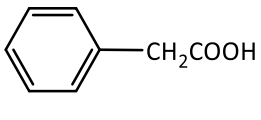
……

……

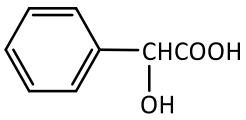
……

……

17. Το αμυγδαλικό (ή μανδελικό οξύ) είναι υδροξυοξύ που χρησιμοποιείται στη φαρμακευτική ως αντιβακτηριακό ειδικά σε λοιμώξεις του ουροποιητικού συστήματος. Το φαινυλοαιθανικό οξύ χρησιμοποιείται στην αρωματοποιΐα καθώς και στην παραγωγή άλλων φαρμακευτικών προϊόντων. Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων αυτών είναι οι εξής:



φαινυλοαιθανικό οξύ



αμυγδαλικό οξύ

Λόγω της παρουσίας του −COOH το αμυγδαλικό οξύ λειτουργεί ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ με $pK_a = 3,85$ ενώ το φαινυλοαιθανικό οξύ έχει $pK_a = 4,28$ (στους 25 ºC).

α) i. Με βάση τις τιμές pK_a ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο;

ii. Να εξηγήσετε το αποτέλεσμα της σύγκρισης προβλέποντας το είδος του επαγωγικού φαινομένου που προκαλεί το −OH.

β) Οι αντιμικροβιακές ιδιότητες του αμυγδαλικού οξέος οφείλονται στη μη ιοντισμένη του μορφή. Για το λόγο αυτό λειτουργεί καλύτερα:

1. σε όξινα pH 2. σε ουδέτερα pH 3. σε βασικά pH

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

……

……

……

……

……

……

……

……

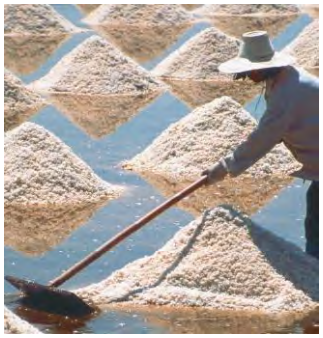
18. Διαθέτουμε 2 υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2 εκ των οποίων το ένα περιέχει ισχυρό μονοπρωτικό οξύ ΗΑ και το άλλο ασθενές μονοπρωτικό οξύ ΗΒ. Με πεχάμετρο μετράμε το αρχικό pH κάθε διαλύματος και διαπιστώνουμε ότι η τιμή του pH είναι η ίδια και στα δύο διαλύματα και ίση με 2. Αραιώνουμε 10 mL από το κάθε διάλυμα μέχρι τελικού όγκου 100 mL και ξαναμετράμε τα pH. Οι τιμές καταγράφονται στον παρακάτω πίνακα.

	Διάλυμα Δ1	Διάλυμα Δ2
Αρχικό pH	2	2
pH αραιωμένων διαλυμάτων	2,5	3

Να βρείτε ποιο διάλυμα περιέχει το ισχυρό οξύ και ποιο το ασθενές, αξιοποιώντας τις μετρήσεις του pH πριν και μετά την αραίωση. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25\ ^oC$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

19. Διαθέτουμε δύο διαλύματα Δ_1 και Δ_2 των ασθενών βάσεων CH_3NH_2 και NH_3, όγκου 100 mL το καθένα.
Διάλυμα Δ_1: CH_3NH_2 1 M στο οποίο η CH_3NH_2 ιοντίζεται σε ποσοστό 1%.
Διάλυμα Δ_2: NH_3 0,05 M στο οποίο η NH_3 ιοντίζεται σε ποσοστό 2%.
α) Να υπολογίστε τις τιμές των σταθερών K_b των δύο βάσεων και με βάση τις τιμές αυτές να συγκρίνετε την ισχύ τους.
β) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα, Δ_1 ή Δ_2 πρέπει να προστεθεί νερό, ώστε να γίνει pH = 11,5; Ποιος ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί;
γ) Σε ποιο από τα δύο διαλύματα Δ_1 ή Δ_2 πρέπει να προστεθεί νερό, ώστε να γίνει εξίσωση των ποσοστών ιοντισμού των δύο βάσεων; Να υπολογιστεί ο όγκος του νερού του νερού που πρέπει να προστεθεί.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.

20. Υδατικό διάλυμα (Δ_1) όγκου 600 mL περιέχει 13,5 g αμίνης του τύπου RNH_2, όπου R = C_vH_{2v+1}, v ≥ 1. Ο βαθμός ιοντισμού της αμίνης είναι α = 0,02 και το διάλυμα έχει pH = 12.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_b της RNH_2.
β) Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο της αμίνης RNH_2.
γ) Σε άλλο διάλυμα Δ_2 περιέχεται μονοπρωτική βάση B σε συγκέντρωση 0,1 M και παρουσιάζει τον ίδιο βαθμό ιοντισμού με την αμίνη στο διάλυμα Δ_1. Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο βάσεων RNH_2 και B. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, N:14.





4 Διαλύματα Αλάτων - Εξουδετέρωση

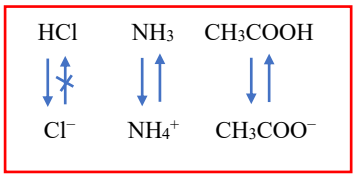
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

Είδαμε ότι ένα ασθενές οξύ, π.χ. το CH_3COOH ιοντίζεται στα υδατικά του διαλύματα παράγοντας τη συζυγή του βάση, σύμφωνα με την ισορροπία:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Με άλλα λόγια το ασθενές οξύ CH_3COOH συνυπάρχει πάντα με τη συζυγή του βάση CH_3COO^-. Έτσι, όταν έχουμε διάλυμα CH_3COONa, το ιόν CH_3COO^- που προκύπτει με τη διάσταση του άλατος θα ιοντιστεί παίζοντας το ρόλο του ως βάση ώστε να συνυπάρχει σε ισορροπία με το συζυγές του οξύ, το CH_3COOH:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$



Αντίθετα η συζυγής βάση ενός ισχυρού οξέος, π.χ. του HCl είναι «ανύπαρκτη» καθώς η ισορροπία: $Cl^- + H_2O \rightleftharpoons HCl + OH^-$, είναι πλήρως μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

Τα άλατα είναι ιοντικές ενώσεις και στα υδατικά τους διαλύματα παθαίνουν διάσταση που θεωρείται πλήρης. Αν τα ιόντα που προκύπτουν από τη διάσταση του άλατος προέρχονται από ασθενή ηλεκτρολύτη μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το H_2O. Στην περίπτωση αυτή λέμε ότι το ιόν και κατ' επέκταση το άλας από το οποίο προέρχεται, υδρολύεται.

Έτσι, με βάση τη συμπεριφορά αυτή των ιόντων που προκύπτουν από τη διάσταση ενός άλατος διακρίνουμε τις παρακάτω περιπτώσεις αλάτων.

1. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν ουδέτερο pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος που προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση, όπως π.χ. το NaCl, το $CaCl_2$ κτλ. παρουσιάζουν ουδέτερο pH. Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο η διάσταση του άλατος στα ιόντα του, δηλαδή δεν συμβαίνει αντίδραση των ιόντων του άλατος με το H_2O. Τα ιόντα H_3O^+ και OH^- που υπάρχουν στο διάλυμα προέρχονται αποκλειστικά από τον αυτοϊοντισμό του νερού και επομένως ισχύει:

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7},\ pH = 7\ (25\ ^oC)$$

Εφόσον το pH υδατικού διαλύματος του παραπάνω τύπου άλατος είναι ουδέτερο, δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη νερού υπό σταθερή θερμοκρασία (αραίωση).

2. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν βασικό pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος τα ιόντα του οποίου προέρχονται από ασθενές οξύ και ισχυρή βάση, όπως π.χ. το CH_3COONa, το NaCN κτλ. παρουσιάζουν βασικό pH. Στην περίπτωση αυτή έχουμε αρχικά την διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την υδρόλυση μόνο του ανιόντος που λειτουργεί ως ασθενής βάση:

$$CH_3COONa \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Με γνωστή τη σταθερά K_b του ανιόντος (CH_3COO^-) καταστρώνουμε τον πίνακα της ιοντικής ισορροπίας κατά τα γνωστά, θεωρώντας συνήθως αμελητέα τα ιόντα H_3O^+ και OH^- που προέρχονται από τον ιοντισμό του νερού.

Ο υπολογισμός του pH γίνεται μέσω της εξίσωσης υδρόλυσης και για το σκοπό αυτό θα πρέπει να δίνεται ή η σταθερά K_b για το ανιόν ή (συνηθέστερα) η σταθερά K_a για το αντίστοιχο συζυγές οξύ, οπότε η σταθερά ιοντισμού K_b του ανιόντος θα υπολογίζεται από τη γνωστή σχέση: $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$.

Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος θα είναι βασικό (pH > 7).

Εφαρμογή 1

Διαθέτουμε διάλυμα HCOONa συγκέντρωσης 1 M. Να υπολογιστεί το pH του καθώς και ο βαθμός ιοντισμού (υδρόλυσης) του ιόντος $HCOO^-$. Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25\,^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.

$$HCOONa \longrightarrow HCOO^- + Na^+$$
$$1\ M \qquad 1\ M \qquad 1\ M$$

Από τα δύο ιόντα του άλατος, το ιόν $HCOO^-$ υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	$HCOO^-$	+ H_2O ⇌	$HCOOH$	+ OH^-
Ιοντική ισορροπία	$1 - x \approx 1$ M		x	x

$$K_b(HCOO^-) = \frac{K_w}{K_a(HCOOH)} = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

$$10^{-10} = \frac{x^2}{1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}\ M,\ pOH = 5,\ pH = 14 - 5 = 9$$

Ο βαθμός υδρόλυσης του ιόντος $HCOO^-$ υπολογίζεται από τη σχέση: $\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-5}}{1} = 10^{-5}$

3. Διαλύματα αλάτων που παρουσιάζουν όξινο pH

Τα υδατικά διαλύματα ενός άλατος που προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρού οξέος με ασθενή βάση, όπως π.χ. το NH_4Cl, το CH_3NH_3Cl κτλ. παρουσιάζουν όξινο pH. Αρχικά, έχουμε τη διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την αντίδραση του κατιόντος με το νερό, που λειτουργεί ως ασθενές οξύ:

$$CH_3NH_3Cl \longrightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^- \qquad CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$$

Με γνωστή τη σταθερά ιοντισμού K_a του κατιόντος $CH_3NH_3^+$ καταστρώνουμε τον πίνακα της ιοντικής ισορροπίας και υπολογίζουμε το pH κατά τα γνωστά.

Παρατηρούμε ότι το pH του διαλύματος ενός τέτοιου άλατος είναι όξινο (pH < 7).

Εφαρμογή 2

Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_4Cl 1 M. Να υπολογιστεί το pH του καθώς και ο βαθμός ιοντισμού (υδρόλυσης) του ιόντος NH_4^+. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. $\theta = 25\,^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.

$$\underset{1\ M}{NH_4Cl} \longrightarrow \underset{1\ M}{NH_4^+} + \underset{1\ M}{Cl^-} \quad \text{(διάσταση)}$$

Το ιόν NH_4^+ προέρχεται από ασθενή βάση και ιοντίζεται (υδρολύεται) σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$		
Ιοντική ισορροπία	$1 - x \approx 1$ M	x	x

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

$$10^{-9} = \frac{x^2}{1},\ x = [H_3O^+] = 10^{-4,5}\ M,\ pH = 4,5$$

Ο βαθμός υδρόλυσης του ιόντος NH_4^+ υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-4,5}}{1} = 10^{-4,5}$$

4. Διαλύματα αλάτων από ασθενή οξέα και ασθενείς βάσεις

Πρόκειται για διαλύματα αλάτων, που προέρχονται από ασθενές οξύ και από ασθενή βάση, όπως π.χ. το CH_3COONH_4, το NH_4CN, το NH_4F κτλ. Αρχικά έχουμε τη διάσταση του άλατος στα ιόντα του και στη συνέχεια την αντίδραση και των δύο ιόντων του με το νερό (υδρόλυση):

$$CH_3COONH_4 \longrightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Η περιοχή pH εξαρτάται από τη σχετική ισχύ των δύο ιόντων ως ηλεκτρολύτες. Αν το ανιόν CH_3COO^- είναι πιο ισχυρή σαν βάση από ότι το κατιόν NH_4^+ σαν οξύ, δηλαδή αν $K_b(CH_3COO^-) > K_a(NH_4^+)$, η 1η από τις παραπάνω ισορροπίες θα πηγαίνει περισσότερο προς τα δεξιά από ότι η 2η με αποτέλεσμα, $[OH^-] > [H_3O^+]$ και άρα pH > 7. Σε αντίθετη περίπτωση ($K_b < K_a$) θα ισχύει: $[H_3O^+] > [OH^-]$ και συνεπώς pH < 7. Τέλος, στην περίπτωση που οι δύο σταθερές είναι ίσες, δηλαδή $K_b = K_a$, θα ισχύει pH = 7 (στους 25 °C).

Ο ακριβής υπολογισμός του pH στην περίπτωση αυτή είναι μαθηματικά πιο δύσκολος. Και αυτό γιατί τα περισσότερα από τα ιόντα H_3O^+ και OH^- που σχηματίζονται από τις δύο αντιδράσεις υδρόλυσης αντιδρούν μεταξύ τους παράγοντας νερό. Πάντως, στην περίπτωση αυτή απαιτούνται τόσο η K_b του ανιόντος, όσο και K_a του κατιόντος.

Στην παραπάνω περίπτωση ισχύει: $K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 5 \cdot 10^{-10}$ και επομένως το διάλυμα του CH_3COONH_4 εμφανίζεται ουδέτερο. Επίσης, για τα ιόντα του άλατος NH_4F ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(F^-)$ και επομένως τα υδατικά του διαλύματα θα εμφανίζονται όξινα. Αντίθετα, στην περίπτωση, του NH_4CN ισχύει: $K_a(NH_4^+) < K_b(CN^-)$ και επομένως τα υδατικά του διαλύματα θα εμφανίζονται βασικά. Για παράδειγμα, υδατικό διάλυμα NH_4CN συγκέντρωσης 10^{-4} M έχει pH = 9,3.

5. Περίπτωση όξινων αλάτων

Ας θεωρήσουμε ένα διάλυμα $NaHCO_3(aq)$. Με τη διάστασή του προκύπτουν τα ιόντα Na^+ και HCO_3^-. Το ιόν Na^+ δεν υδρολύεται. Το ιόν, όμως, HCO_3^- δρα αμφιπρωτικά, καθώς με την επίδραση H_2O μπορεί να λειτουργήσει και ως οξύ και ως βάση:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-,\ K_b(HCO_3^-)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+,\ K_{a2}(H_2CO_3)$$

Στην πρώτη από τις δύο προηγούμενες ισορροπίες το ιόν HCO_3^- λειτουργεί ως βάση και η σταθερά ισορροπίας K_b, δίνεται από τη σχέση:

$$K_b = \frac{[H_2CO_3]\cdot[OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a1}(H_2CO_3)}$$

Στη δεύτερη ισορροπία το ιόν HCO_3^- λειτουργεί ως οξύ και η σταθερά ισορροπίας αντιστοιχεί στο 2ο ιοντισμό του ανθρακικού οξέος, H_2CO_3:

$$K_a = \frac{[CO_3^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HCO_3^-]} = K_{a2}(H_2CO_3)$$

Γενικά, ένα τέτοιο διάλυμα παρουσιάζει βασικό pH, αν $K_b(HCO_3^-) > K_a(HCO_3^-)$, όξινο αν $K_b(HCO_3^-) < K_a(HCO_3^-)$ και ουδέτερο αν $K_b(HCO_3^-) = K_a(HCO_3^-)$.

Φαίνεται απίστευτο, αλλά στη βιβλιογραφία δεν συμφωνούν στην τιμή της σταθεράς K_{a2} του H_2S, καθώς «αλλάζει» ανάλογα με τη μέθοδο που ακολουθείται για τη μέτρησή της!

Εφαρμογή 3

Αν είναι γνωστό ότι για το υδρόθειο (H_2S), $K_{a1} = 10^{-7}$ και $K_{a2} = 10^{-13}$, να εκτιμήσετε αν ένα διάλυμα NaHS 0,1 M είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό.

$NaHS \rightarrow Na^+ + HS^-$ (διάσταση)

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ (το HS^- λειτουργεί ως βάση)

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ (το HS^- λειτουργεί ως οξύ)

Ισχύουν:

$$K_b(HS^-) = \frac{K_w}{K_{a1}(H_2S)} = \frac{10^{-14}}{10^{-7}} = 10^{-7},\ K_a(HS^-) = K_{a2}(H_2S) = 10^{-13}$$

Ισχύει: $K_b > K_a$ και επομένως το διάλυμα θα είναι βασικό.

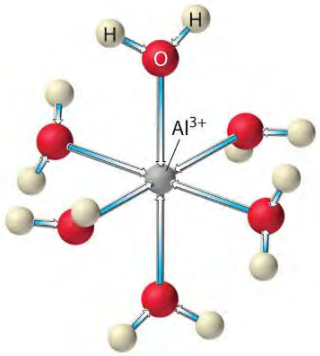
6. Υδρόλυση εφυδατωμένων ιόντων

Εφυδατωμένα (σύμπλοκα) ιόντα του τύπου $[M(H_2O)_x]^{\psi+}$ μπορούν να υδρολυθούν, σύμφωνα με την εξίσωση,

$$[M(H_2O)_x]^{\psi+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{x-1}(OH)]^{(\psi-1)+} + H_3O^+$$

κατά την οποία δρουν ως ασθενή οξέα κατά Brönsted - Lowry. Π.χ.:

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+,\ K_a = 10^{-5}$$



$[Al(H_2O)_6]^{3+}$

Το εφυδατωμένο ιόν $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ συμπεριφέρεται ως ασθενές οξύ με ισχύ ανάλογη του CH_3COOH.

7. Η αντίδραση της εξουδετέρωσης

Η αντίδραση ενός οξέος με μία βάση λέγεται **εξουδετέρωση** και είναι η πιο σημαντική αντίδραση μεταξύ ηλεκτρολυτών:

οξύ + βάση → άλας + H_2O

Εξουδετέρωση: Είναι μια εξώθερμη χημική αντίδραση κατά την οποία ένα οξύ αντιδρά ποσοτικά με μια βάση. Το διάλυμα της εξουδετέρωσης μπορεί να έχει όξινο, ουδέτερο ή βασικό pH, ανάλογα με το είδος του άλατος.

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (HCl) με διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH). Στο πρώτο διάλυμα, λόγω πλήρους ιοντισμού, υπάρχουν ιόντα H_3O^+ και Cl^-, ενώ στο δεύτερο τα ιόντα Na^+ και OH^-. Η ποσοτική (πλήρης) αντίδραση, που γίνεται περιγράφεται με τη χημική εξίσωση:

$$\mathbf{H}Cl + Na\mathbf{OH} \rightarrow NaCl + \mathbf{H_2O}$$

Επειδή η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μεταξύ ιόντων, παριστάνεται καλύτερα με την εξής εξίσωση:

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{HCl} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{NaOH} \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{NaCl} + 2H_2O$$

Στην παραπάνω εξίσωση, τα ιόντα Na^+ και Cl^- δεν παίρνουν στην πραγματικότητα μέρος, οπότε η εξίσωση εξουδετέρωσης μπορεί να απλουστευθεί ως εξής:

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

Όταν ένα από τα αντιδρώντα (το οξύ ή η βάση) είναι ασθενές, το παριστάνουμε με τη μοριακή του μορφή, π.χ. η εξίσωση της αντίδρασης εξουδετέρωσης του οξικού οξέος (ασθενές οξύ) από το NaOH έχει τη μορφή:

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

Στα προβλήματα, για να φανεί ο σχηματισμός του άλατος, θα γράφουμε την εξίσωση εξουδετέρωσης με τη πλήρη της μορφή και όχι με τη μορφή ιόντων:

$$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$$

Κατά την εξουδετέρωση μιας ασθενούς βάσης και γενικότερα μιας βάσης κατά Brönsted - Lowry π.χ. της NH_3, της CH_3NH_2 κτλ. δεν προκύπτει νερό:

Στην εξουδετέρωση της αμμωνίας δεν εμφανίζεται στο δεύτερο μέλος H_2O!

$$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$
$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$$

Και στην περίπτωση αυτή η εξουδετέρωση είναι μονόδρομη αντίδραση.

Για την εξουδετέρωση ενός ασθενούς οξέος από μία ασθενή βάση έχουμε, π.χ.:

$$NH_3 + CH_3COOH \rightarrow CH_3COONH_4$$

Τέλος, για τις περιπτώσεις εξουδετέρωσης πολυπρωτικών οξέων ή πολυπρωτικών βάσεων έχουμε π.χ. τις εξισώσεις:

$$2NaOH + H_2S \rightarrow Na_2S + 2H_2O$$
$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$3KOH + H_3PO_4 \rightarrow K_3PO_4 + 3H_2O$$
$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$
$$Mg(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + 2H_2O$$

A(COOH)3: τρικαρβοξυλικό οξύ.

$$A(COOH)_3 + 3NaOH \rightarrow A(COONa)_3 + 3H_2O$$

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ανάμειξη διαλύματος ισχυρού οξέος με διάλυμα ισχυρής βάσης

Έστω π.χ. η περίπτωση της αντίδρασης του HCl με το NaOH:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

Για τον υπολογισμό του pH του διαλύματος που προκύπτει ακολουθούμε τα εξής βήματα:

1) Υπολογίζουμε την αρχική ποσότητα (σε mol) του οξέος (n_o) πριν την αντίδραση.
2) Υπολογίζουμε την αρχική ποσότητα (σε mol) της βάσης (n_β) πριν την αντίδραση.
3) Με βάση την εξίσωση της εξουδετέρωσης, κάνουμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην εξίσωση της αντίδραση της εξουδετέρωσης.
4) Στη συνέχεια διακρίνουμε τις εξής τρεις περιπτώσεις:

- Αν $n_o = n_\beta$, έχουν καταναλωθεί πλήρως και τα δύο αντιδρώντα (δεν υπάρχει περίσσεια οξέος ή βάσης). Καθώς κανένα από τα ιόντα Na^+ και Cl^- δεν αντιδρά με το νερό (δηλαδή, δεν υδρολύεται), τα ιόντα H_3O^+ και OH^- προέρχονται μόνο από τον ιοντισμό του νερού, οπότε το διάλυμα που προκύπτει είναι ουδέτερο και επομένως θα ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \Rightarrow pH = 7$ στους 25 °C.
- Αν $n_o > n_\beta$, τότε υπάρχει περίσσεια οξέος και το pH που θα προκύψει θα είναι όξινο ($pH < 7$) και καθορίζεται από την περίσσεια οξέος. Υπολογίζουμε την συγκέντρωση των H_3O^+ από τον ιοντισμό της περίσσειας του οξέος και στη συνέχεια, με βάση το συνολικό όγκο του διαλύματος, υπολογίζουμε το pH.
- Αν $n_o < n_\beta$, υπάρχει περίσσεια βάσης και το pH θα είναι βασικό. Υπολογίζουμε τη $[OH^-]$ από τη διάσταση της περίσσειας της βάσης και στη συνέχεια υπολογίζουμε το pOH και τελικά το pH.

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!
Στην αντίδραση που ακολουθεί, η πλήρης εξουδετέρωση είναι όταν $n_o = 2n_\beta$.

$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O$

n_β $\quad$ $n_o = 2n_\beta$

Εφαρμογή 4

Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη 200 mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ 0,2 M με 200 mL διαλύματος HCl 0,2 M. θ = 25 °C.

Υπολογίζουμε τις αρχικές ποσότητες της βάσης και του οξέος.

$Ba(OH)_2$: $n_1 = 0{,}2 \cdot 0{,}2 = 0{,}04$ mol και HCl: $n_2 = 0{,}2 \cdot 0{,}2 = 0{,}04$ mol

mol	$Ba(OH)_2$ +	$2HCl$ →	$BaCl_2$ +	$2H_2O$
Αρχικά	0,04	0,04	–	
Μεταβολές	− 0,02	− 0,04	0,02	
Τελικά	0,02	–	0,02	

Τελικά, απομένει η περίσσεια του $Ba(OH)_2$ σε συγκέντρωση 0,02/0,4 = 0,05 M και το $BaCl_2$ σε συγκέντρωση 0,02/0,4 = 0,05 M. Καθώς κανένα από τα ιόντα του $BaCl_2$ δεν υδρολύεται, το pH του τελικού διαλύματος θα καθοριστεί από τη διάσταση του $Ba(OH)_2$:

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$$
$$0{,}05\ M \qquad\qquad 0{,}1\ M$$

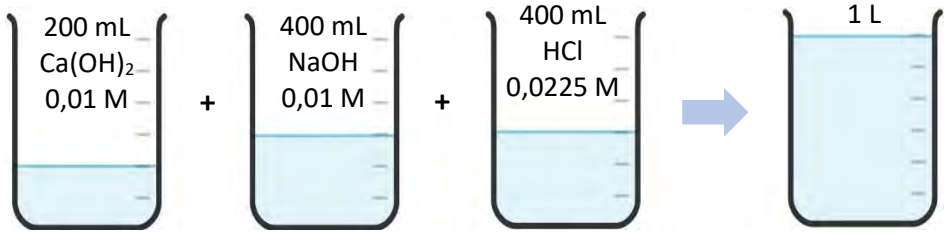
$[OH^-] = 0{,}1\ M \Rightarrow pOH = 1 \Rightarrow pH = 14 - 1 = 13$

2. Περίπτωση δύο ισχυρών οξέων που εξουδετερώνονται από μία ισχυρή βάση (και το αντίστροφο)

Αν έχουμε μίγμα δύο ή περισσότερων ισχυρών οξέων που εξουδετερώνεται με μία ισχυρή βάση, γράφουμε τις δύο αντιδράσεις εξουδετέρωσης ξεχωριστά και εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς. Η ποσότητα της βάσης χρησιμοποιείται για την εξουδετέρωση ενός από τα δύο οξέα και όποια ποσότητα της βάσης περισσεύει χρησιμοποιείται για το άλλο οξύ. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 5

Αναμιγνύουμε τρία διαλύματα, ένα διάλυμα $Ca(OH)_2$ 0,01 M όγκου 200 mL, ένα άλλο διάλυμα NaOH 0,01 M όγκου 400 mL και ένα τρίτο διάλυμα HCl 0,0225 M όγκου 400 mL και προκύπτει διάλυμα όγκου 1 L. Ποιο το pH του τελικού διαλύματος;



Υπολογίζουμε αρχικά τις ποσότητες των δύο βάσεων και του οξέος στα διαλύματά τους:

$Ca(OH)_2$: $n_1 = 0{,}01 \cdot 0{,}2 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol
NaOH: $n_2 = 0{,}01 \cdot 0{,}4 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol
HCl: $n_3 = 0{,}0225 \cdot 0{,}4 = 9 \cdot 10^{-3}$ mol

Εξουδετέρωση των δύο βάσεων (με τυχαία σειρά):

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

mol	$Ca(OH)_2$	+	$2HCl$	→	$CaCl_2$	+	$2H_2O$
Αρχικά	$2 \cdot 10^{-3}$		$9 \cdot 10^{-3}$				
Μεταβολές	$-2 \cdot 10^{-3}$		$-4 \cdot 10^{-3}$		$2 \cdot 10^{-3}$		
	–		$\mathbf{5 \cdot 10^{-3}}$		$2 \cdot 10^{-3}$		

mol	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H_2O
Αρχικά	$4 \cdot 10^{-3}$		$\mathbf{5 \cdot 10^{-3}}$				
Μεταβολές	$-4 \cdot 10^{-3}$		$-4 \cdot 10^{-3}$		$4 \cdot 10^{-3}$		
Τελικά	–		10^{-3}		$4 \cdot 10^{-3}$		

Τα δύο άλατα δεν υδρολύονται και άρα δεν συμμετέχουν στη διαμόρφωση της τιμής του pH, το οποίο καθορίζεται μόνον από τη συγκέντρωση της περίσσειας του HCl.

$$\underset{10^{-3}\ \text{M}}{HCl} + H_2O \rightarrow \underset{10^{-3}\ \text{M}}{Cl^-} + \underset{10^{-3}\ \text{M}}{H_3O^+}$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 10^{-3} = 3$$

Αν ένα από τα δύο οξέα είναι ασθενές, πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ισχυρό οξύ και στη συνέχεια με το ασθενές.

3. Πλήρης εξουδετέρωση ασθενούς οξέος ΗΑ από ισχυρή βάση (ή ισχυρού οξέος από ασθενή βάση)

Στην παράγραφο αυτή θα δούμε τον τρόπο υπολογισμού του pH ενός διαλύματος που προκύπτει με την (πλήρη) εξουδετέρωση διαλύματος ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση. Έστω π.χ. η αντίδραση:

Για να γίνει πλήρης εξουδετέρωση ενός ασθενούς μονοπρωτικού οξέος (π.χ. του CH_3COOH) από μία ισχυρή μονοπρωτική βάση (π.χ. NaOH) θα πρέπει να ισχύει η σχέση: $n_{οξ} = n_{βασ}$

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	$n_{οξ}$	$n_{βασ}$	–	
Μεταβολές	$-n_{οξ}$	$-n_{οξ}$	$n_{οξ}$	
Τελικά	–	–	$n_{οξ} = n_{βασ}$	

Το pH στην περίπτωση αυτή θα καθοριστεί από τη συγκέντρωση τους άλατος που σχηματίστηκε. Γράφουμε την εξίσωση διάστασης του άλατος (CH_3COONa) και υπολογίζουμε τη συγκέντρωσή του *c*. Τέλος, για τους υπολογισμούς κάνουμε το γνωστό πινακάκι με βάση την εξίσωση ιοντισμού του CH_3COO^-:

$$K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

	CH_3COO^-	+ H_2O	⇌ CH_3COOH	+ OH^-
Ισορροπία	c – x		x	x

Με ανάλογο τρόπο προκύπτει το pH μετά την πλήρη εξουδετέρωση ενός ισχυρού οξέος (π.χ. HCl) από μία ασθενή βάση (π.χ. NH_3).

Σημείωση: Η περίπτωση της περίσσειας του ασθενούς οξέος ή της ασθενούς βάσης θα αντιμετωπιστεί στις επόμενες ενότητες.

Εφαρμογή 6

100 mL διαλύματος NH_3 0,2 M αναμιγνύονται με 100 mL διαλύματος HCl 0,2 M και προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL. Ποιο το pH στους 25 °C; Δίνεται η σταθερά ιοντισμού $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

NH_3: $n = 0{,}2 \cdot 0{,}1 = 0{,}02$ mol
HCl: $n = 0{,}2 \cdot 0{,}1 = 0{,}02$ mol

mol	NH_3	+ HCl	→ NH_4Cl
Αρχικά	0,02	0,02	–
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02	0,02
Τελικά	–	–	0,02

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M.

mol/L	NH_4Cl	→ NH_4^+	+ Cl^-
Αρχικά	0,1	0,1	0,1

Το ιόν NH_4^+ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

	NH_4^+	+ H_2O	⇌ NH_3	+ H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – x		x	x

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}$$

Με τη θεώρηση της προσέγγισης: 0,1 − x ≈ 0,1 M, προκύπτει:

$$10^{-9} = \frac{x^2}{0,1}, \quad x = [H_3O^+] = 10^{-5}\ M,\ pH = 5$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Θέλουμε να παρασκευάσουμε ένα υδατικό διάλυμα που να περιέχει τα εξής ιόντα: $[Mg^{2+}] = 0,03$ mol/L, $[K^+] = 0,04$ mol/L, $[Na^+] = 0,02$ mol/L, $[Cl^-] = 0,04$ mol/L, $[SO_4^{2-}] = 0,01$ mol/L **και** $[NO_3^-] = 0,06$ mol/L**. Ο πιο εύκολος τρόπος για την παρασκευή ενός τέτοιου διαλύματος είναι η διάλυση στο νερό κατάλληλων ποσοτήτων από κάποια άλατα.**

α) Ποια είναι τα άλατα αυτά που με τη διάστασή τους μπορούν να σχηματίζουν διάλυμα με τις επιθυμητές συγκεντρώσεις ιόντων;

1) $MgCl_2$**,** KNO_3 **και** Na_2SO_4

2) $Mg(NO_3)_2$**,** K_2SO_4 **και** $NaCl$

3) $MgSO_4$**,** KCl **και** $NaNO_3$

4) $Mg(NO_3)_2$**,** KCl **και** Na_2SO_4

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή 4.

β) (M) $Mg(NO_3)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2NO_3^-$

0,03 0,03 0,06

(M) $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

0,04 0,04 0,04

(M) $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

0,01 0,02 0,01

2. Όλα τα διαλύματα των ουσιών της πρώτης στήλης του πίνακα που ακολουθεί έχουν τις ίδιες συγκεντρώσεις. Να αντιστοιχήσετε το κάθε διάλυμα της στήλης αυτής με την τιμή του pH **της δεύτερης στήλης. Για το** CH_3COOH**,** $K_a = 10^{-5}$ **και για την** NH_3**,** $K_b = 10^{-5}$**. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία** 25 °C**.**

Α. CH_3COONH_4	**1.** 1
Β. HCl	**2.** 11
Γ. NH_4Cl	**3.** 7
Δ. NaOH	**4.** 4,5
Ε. CH_3COONa	**5.** 13
Ζ. NH_3	**6.** 3
Η. CH_3COOH	**7.** 9,5

ΑΠΑΝΤΗΣΗ:
Α-3, Β-1, Γ-4, Δ-5,
Ε-7, Ζ-2, Η-6

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το διάλυμα HCl (ισχυρό οξύ) είναι το πιο όξινο απ' όλα και επομένως θα εμφανίζει το μικρότερο pH (= 1). Επίσης, το διάλυμα NaOH (ισχυρή βάση) είναι το πιο βασικό απ' όλα και επομένως θα εμφανίζει το μεγαλύτερο pH (= 13). Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι η συγκέντρωση όλων των ηλεκτρολυτών της πρώτης στήλης θα είναι 0,1 M.

Για το διάλυμα του CH_3COONH_4 έχουμε τα εξής:

$$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

Στο διάλυμα του άλατος CH_3COONH_4 υπάρχουν τα ιόντα CH_3COO^- και NH_4^+, τα οποία υδρολύονται (και τα δύο), εφ' όσον προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες (από το CH_3COOH και από την NH_3, αντίστοιχα).

Επειδή: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 10^{-5}$, θα ισχύει:

$$K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 10^{-9}$$

Επομένως το διάλυμα CH_3COONH_4 θα είναι ουδέτερο (pH = 7 στους 25 °C).

Τα διαλύματα του ασθενούς οξέος CH_3COOH και του άλατος NH_4Cl εμφανίζονται όξινα:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$
$$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Καθώς ισχύει $K_a(CH_3COOH) > K_a(NH_4^+)$, το διάλυμα του CH_3COOH θα είναι περισσότερο όξινο από το διάλυμα του NH_4Cl και άρα θα έχει το μικρότερο pH.

Με ανάλογο τρόπο συμπεραίνουμε και ότι το διάλυμα του CH_3COONa έχει μικρότερο pH (λιγότερο βασικό) από το διάλυμα της NH_3.

3. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα HCl **(Δ1) με** pH = 2 **και ένα διάλυμα** NaOH **(Δ2) με** pH = 13**, ώστε το τελικό διάλυμα (Δ3) να έχει** pH = 12**;** $K_w = 10^{-14}$**. Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία** $\theta = 25$ °C**.**

ΛΥΣΗ

Διάλυμα Δ1: $pH = -\log[H_3O^+] = 2$, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M.

$$\underset{10^{-2}\text{ M}}{HCl} + H_2O \rightarrow Cl^- + \underset{10^{-2}\text{ M}}{H_3O^+}$$

Διάλυμα Δ2: $pH = -\log[H_3O^+] = 13$, $[H_3O^+] = 10^{-13}$ M, $[OH^-] = 10^{-1}$ M.

$$\underset{10^{-1}\text{ M}}{NaOH} \rightarrow Na^+ + \underset{10^{-1}\text{ M}}{OH^-}$$

Ο αριθμός mol του HCl και του NaOH είναι, αντίστοιχα:

$$n_o = 10^{-2} \cdot V_1$$
$$n_\beta = 10^{-1} \cdot V_2$$

(όπου V_1 και V_2 οι όγκοι των δύο διαλυμάτων).

Για να είναι το τελικό διάλυμα Δ3 βασικό (pH = 12) θα πρέπει να έχουμε περίσσεια βάσης, οπότε αντιδρά όλη η ποσότητα του HCl.

mol	**HCl**	**+**	**NaOH**	**→**	**NaCl**	**+**	**H_2O**
Αρχικά	$10^{-2}\ V_1$		$10^{-1}\ V_2$				
Μεταβολές	$-10^{-2}\ V_1$		$-10^{-2}\ V_1$				
Τελικά	–		$10^{-1}\ V_2 - 10^{-2}\ V_1$				

Η συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH θα είναι,

$$c_\pi = \frac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2}$$

και επομένως από τη διάσταση του NaOH προκύπτει ότι η συγκέντρωση της περίσσειας των $[OH^-]$ θα είναι επίσης c_π. Η συγκέντρωση, όμως, αυτή προκύπτει και από το pH του τελικού διαλύματος: pH = 12, pOH = 2, c_π = 0,01 M:

$$\frac{0,1V_2 - 0,01V_1}{V_1 + V_2} = 0,01$$

Με επεξεργασία της παραπάνω σχέσης προκύπτει: $\frac{V_2}{V_1} = \frac{2}{9}$

4. Με την ανάμιξη 100 mL **διαλύματος** CH_3COOH 0,1 M **(**$K_a = 2\cdot10^{-5}$**) με διάλυμα** NH_3 0,1 M **ίσου όγκου προκύπτει διάλυμα με** pH = 7 **στους** 25 °C**.**
α) Με την ανάμιξη 100 mL διαλύματος HCOOH 0,1 M **(**$K_a = 2\cdot10^{-4}$**) με διάλυμα** NH_3 0,1 M **ίσου όγκου προκύπτει διάλυμα:**
i. με pH = 7 **στους** 25 °C
ii. με pH > 7 **στους** 25 °C
iii. με pH < 7 **στους** 25 °C
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Επιλογή iii.

β) (mol) $CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4$
0,01 0,01 0,01

$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Για να προκύψει διάλυμα με pH = 7 θα πρέπει να ισχύει:
$K_a(NH_4^+) = K_b(CH_3COO^-) \Rightarrow K_a(NH_4^+) = K_b(CH_3COO^-) = K_w/2\cdot10^{-5}$

(mol) $HCOOH + NH_3 \rightarrow HCOONH_4$
0,01 0,01 0,01

$HCOONH_4 \rightarrow HCOO^- + NH_4^+$
$HCOO^- + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + OH^-$
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Ισχύει: $K_b(HCOO^-) = K_w/2\cdot10^{-4} < K_a(NH_4^+)$
Επομένως: $[H_3O^+] > [OH^-]$ και το pH θα είναι όξινο.

5. 0,2 mol **οξέος** HA **διαλύονται σε νερό και προκύπτουν** 200 mL **διαλύματος (**Δ1**) με** pH = 2**.**
α) Να εξετάστε αν το HA **είναι ισχυρό ή ασθενές.**
β) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού του HA **στο διάλυμα** Δ1 **καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού** K_a **του** HA**.**
γ) Σε όλη την ποσότητα του Δ1 **προσθέτουμε** 0,2 mol **στερεού** NaOH**, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει διάλυμα (**Δ2**) όγκου** 200 mL**. Ποιο το** pH **του διαλύματος (**Δ2**);**
$\theta = 25\ ^oC$**.** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Διάλυμα Δ1: $c = 0{,}2/0{,}2 = 1$ M. Αν το HA ήταν ισχυρό η $[H_3O^+]$ θα ήταν 1 M (πλήρης ιοντισμός) και όχι 10^{-2} (pH = 2, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M). Άρα το HA είναι ασθενές οξύ.

β)

mol/L	**HA** + **H_2O** ⇌ **A^-** + **H_3O^+**
Ισορροπία	1 – x ≈ 1 x x

$[H_3O^+] = \alpha \cdot c = 10^{-2}$, $\alpha = 0{,}01$

Με βάση την προσεγγιστική έκφραση του νόμου του Ostwald προκύπτει:

$$K_a = \alpha^2 \cdot c = 10^{-4}$$

γ) Με την προσθήκη 0,2 mol NaOH συμβαίνει η αντίδραση της εξουδετέρωσης:

mol	**HA** + **NaOH** → **NaA** + **H_2O**
Αρχικά	0,2 0,2 –
Μεταβολές	– 0,2 – 0,2 0,2
Τελικά	– – 0,2

Το NaA διίσταται σε Na^+ και A^-, σε συγκεντρώσεις 0,2/0,2 = 1 M (0,2 L ο όγκος του διαλύματος). Η υδρόλυση του A^- δίνει:

mol/L	**A^-** + **H_2O** ⇌ **HA** + **OH^-**
Ισορροπία	1 – x ≈ 1 x x

$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$

$$10^{-10} = \frac{x^2}{1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}\text{M},\ \text{pH} = 9$$

6. Διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα διάλυμα HCl 0,1 M **και ένα άλλο διάλυμα ασθενούς βάσης** B 0,1 M**. Με την ανάμιξη ορισμένων ποσοτήτων από τα διαλύματα αυτά παρατηρούμε πλήρη εξουδετέρωση. Ποιο το** pH **του διαλύματος εξουδετέρωσης;**
Για τη βάση B**:** $K_b(B) = 5 \cdot 10^{-5}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
Για να έχουμε πλήρη εξουδετέρωση θα πρέπει να ισχύει:

$$c_o \cdot V_o = c_\beta \cdot V_\beta \Rightarrow 0{,}1 \cdot V_o = 0{,}1 \cdot V_\beta \Rightarrow V_o = V_\beta = V$$

mol	B	+	HCl	→	BHCl
Αρχικά	$0{,}1\cdot V$		$0{,}1\cdot V$		
Μεταβολές	$-0{,}1\cdot V$		$-0{,}1\cdot V$		$0{,}1\cdot V$
Τελικά	–		–		$0{,}1\cdot V$

Τελικά προκύπτει διάλυμα BHCl συγκέντρωσης:

$$c=\frac{0{,}1\ V}{2\ V}=0{,}05\ M$$

Το Cl^- δεν υδρολύεται. Γιατί;

Το BH^+ υδρολύεται καθώς προέρχεται από την ασθενή βάση B:

mol/L	BH^+	+	H_2O	⇌	B	+	H_3O^+
Ισορροπία	$0{,}05-y\cong 0{,}05$				y		y

Θεωρώντας την προσέγγιση: $0{,}05 - y \approx 0{,}05$ M, έχουμε:

$$K_a(BH^+)=\frac{10^{-14}}{5\cdot10^{-5}}=\frac{[H_3O^+]^2}{0{,}05}\Rightarrow [H_3O^+]=10^{-5,5}\Rightarrow pH=5{,}5$$

7. Σε 1 L **διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος περιέχεται** 1 mol **οξέος** HA**.**
α) Αν K_a(HA) = 10^{-6}**, να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του** HA **στο παραπάνω διάλυμα.**
β) Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 1 mol KOH**, χωρίς να μεταβληθούν ο όγκος και οι συνθήκες του διαλύματος. Να υπολογιστεί το** pH **του νέου διαλύματος.**
$K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25\ ^oC$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA και ελέγχουμε την ορθότητα της προσεγγιστικής έκφρασης του νόμου του Ostwald:

$$c=\frac{n}{V}=\frac{1\ mol}{1\ L}=1\ M,\quad \frac{K_a}{c}=\frac{10^{-6}}{c}=10^{-6}<0{,}01$$

$$K_a=\alpha^2\cdot c\Rightarrow 10^{-6}=\alpha^2\cdot 1\Rightarrow \alpha=10^{-3}$$

β) Η βάση που προστίθεται εξουδετερώνει πλήρως το οξύ HA:

mol	HA	+	KOH	→	KA	+	H_2O
Αρχικά	1		1				
Μεταβολές	– 1		– 1		1		
Τελικά	–		–		1		

Από τα ιόντα του άλατος KA, το A^- προέρχεται από ασθενές οξύ και υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	A^-	+	H_2O	⇌	HA	+	OH^-
Ισορροπία	$1-x$				x		x

$$K_b(A^-)=10^{-14}/10^{-6}=10^{-8}$$

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης:

$$\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-8}}{1} = 10^{-8} < 0{,}01$$

$$K_b(A^-) = 10^{-8} = \frac{[OH^-]^2}{1} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-4}\ M \Rightarrow pOH = 4 \Rightarrow pH = 10$$

8. Διαθέτουμε διάλυμα CH_3NH_2 1 M **(διάλυμα** Δ1**), όγκου** 100 mL**. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό και προκύπτει νέο διάλυμα (**Δ2**) όγκου** 0,5 L**.**
α) Ποιο το pH **του διαλύματος** Δ1**;**
β) Πόσα mL **διαλύματος** HCl 0,2 M **απαιτούνται για την εξουδετέρωση** 50 mL **από το διάλυμα** Δ2**;**
γ) Ποιο το pH **του διαλύματος που προκύπτει μετά την εξουδετέρωση;**
$K_b(CH_3NH_2) = 10^{-4}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**.**

ΛΥΣΗ

α)

mol/L	CH_3NH_2 + H_2O ⇌	$CH_3NH_3^+$ +	OH^-
Ισορροπία	1 – x	x	x

Ελέγχουμε την ισχύ της προσέγγισης: $\frac{K_b}{c} = \frac{10^{-4}}{1} = 10^{-4} < 0{,}01$

$[OH^-]^2 = K_b \cdot c = 10^{-4}$, $[OH^-] = 10^{-2}$ M, pOH = 2, pH = 12

β) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος μετά την αραίωση:

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2 \Rightarrow 1 \cdot 0{,}1 = c_2 \cdot 0{,}5 \Rightarrow c_2 = 0{,}2$ M

Τα 50 mL του αραιωμένου διαλύματος περιέχουν:

$n = 0{,}05 \cdot 0{,}2 = 0{,}01$ mol CH_3NH_2

$$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$$
0,01 mol 0,01 mol 0,01 mol

Τα 0,01 mol HCl περιέχονται σε 0,01/0,2 = 0,05 L = 50 mL διαλύματος.

γ) $c(CH_3NH_3Cl) = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1\,M.$

$$CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$$

Το $CH_3NH_3^+$ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

mol/L	$CH_3NH_3^+$ + H_2O ⇌	CH_3NH_2 +	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – y	y	y

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος $CH_3NH_3^+$ είναι: $K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$

Θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση (γιατί;), έχουμε:

$[H_3O^+]^2 = 10^{-10} \cdot 0{,}1 = 10^{-11} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-5{,}5} \Rightarrow pH = 5{,}5$

9. **Διάλυμα** $Ba(OH)_2$ **συγκέντρωσης** $5\cdot10^{-3}$ M **και όγκου** 200 mL **αναμιγνύεται με διάλυμα ασθενούς οξέος** HA **συγκέντρωσης** 0,01 M **και όγκου** 200 mL **οπότε προκύπτει νέο διάλυμα όγκου** 400 mL **με** pH = 8,5**. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του οξέος** HA**. Σε όλα τα διαλύματα ισχύει** $\theta = 25\ ^oC$**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε τις ποσότητες σε mol του $Ba(OH)_2$ και του HA:

$Ba(OH)_2$: $n_1 = 5\cdot10^{-3}\cdot0{,}2 = 10^{-3}$ mol

HA: $n_2 = 0{,}01\cdot0{,}2 = 2\cdot10^{-3}$ mol

Εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην αντίδραση της εξουδετέρωσης:

Προσοχή στους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς!

mol	$Ba(OH)_2$	+	$2HA$	→	BaA_2	+	$2H_2O$
Αρχικά	10^{-3}		$2\cdot10^{-3}$				
Μεταβολές	-10^{-3}		$-2\cdot10^{-3}$		10^{-3}		
Τελικά	–		–		10^{-3}		

Τελικά, απομένει μόνο το άλας BaA_2 με $c = 10^{-3}/0{,}4 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M.

Γράφουμε τη διάσταση του άλατος και την υδρόλυση των ιόντων A^-:

$$BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$$
$$2{,}5\cdot10^{-3}\ M \qquad 5\cdot10^{-3}\ M$$

mol/L	A^-	+	H_2O	⇌	HA	+	OH^-
Ισορροπία	$5\cdot10^{-3} - x$				x		x

Από το pH του τελικού διαλύματος, προκύπτει:

$$pH = 8{,}5,\ pOH = 5{,}5,\ [OH^-] = x = 10^{-5,5}\ M$$

Θεωρώντας την προσέγγιση: $5\cdot10^{-3} - x \approx 5\cdot10^{-3}$ M και την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του ιόντος A^-, προκύπτει:

$$K_b(A^-) = \frac{[OH^-]^2}{5\cdot10^{-3}} = \frac{(10^{-5,5})^2}{5\cdot10^{-3}} = 2\cdot10^{-9}$$

Τέλος, από τη σχέση $K_a\cdot K_b = K_w$ υπολογίζεται η σταθερά ιοντισμού του οξέος HA:

$$K_a(HA) = \frac{K_w}{K_b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-9}} = 5\cdot10^{-6}$$

10. **Διάλυμα** NH_4CN **με** $c = 10^{-4}$ M **έχει** pH = 9**. Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις** $[NH_3]$ **και** [HCN] **στο διάλυμα αυτό. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού:** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ **και** $K_a(HCN) = 10^{-10}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να <u>μην</u> θεωρηθούν προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

$$NH_4CN \rightarrow NH_4^+ + CN^-$$
$$10^{-4}\ M \qquad 10^{-4}\ M \qquad 10^{-4}\ M$$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+ και τη σταθερά ιοντισμού K_b του CN^-:

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9}, \quad K_b(CN^-) = \frac{K_w}{K_a(HCN)} = \frac{10^{-14}}{10^{-10}} = 10^{-4}$$

Έστω ότι υδρολύονται x (M) του NH_4^+, οπότε τελικά θα έχουμε: $[NH_4^+] = 10^{-4} - x$ και $[NH_3] = x$. Επίσης, pH = 9, $[H_3O^+] = 10^{-9}$ M. Από την έκφραση της K_a του ιόντος NH_4^+, προκύπτει:

$$10^{-9} = \frac{[NH_3]\cdot[H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{x\cdot 10^{-9}}{10^{-4} - x}, \; x = [NH_3] = 5\cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Έστω ότι υδρολύονται y (M) του CN^-, οπότε θα έχουμε: $[CN^-] = 10^{-4} - y$ και $[HCN] = y$. Επίσης, pH = 9, $[OH^-] = 10^{-5}$ M. Από την έκφραση της σταθεράς K_b του ιόντος CN^-, προκύπτει:

$$K_b(CN^-) = 10^{-4} = \frac{[HCN]\cdot[OH^-]}{[CN^-]} = \frac{y\cdot 10^{-5}}{10^{-4} - y}$$

$$y = [HCN] = \frac{10^{-3}}{11} \text{ M}$$

Σημείωση: Προφανώς, στην προηγούμενη εξίσωση δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις (γιατί;).

11. Δισκία που περιέχουν $Mg(OH)_2$ **χορηγούνται ως φαρμακευτικά σκευάσματα για τη δυσπεψία. Το περιεχόμενο** $Mg(OH)_2$ **σε ένα τέτοιο δισκίο των** 500 mg **απαίτησε για πλήρη αντίδραση** 32 mL **διαλύματος** HCl **συγκέντρωσης** 0,5 M**.**
α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης.
β) Να υπολογίσετε την %w/w **περιεκτικότητα του δισκίου σε** $Mg(OH)_2$**. Τα άλλα συστατικά του δισκίου δεν αντιδρούν με το** HCl**.**

ΛΥΣΗ

α) $Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$

β) HCl: $n = c\cdot V = 0{,}5\cdot 0{,}032 = 0{,}016$ mol.

(mol) $Mg(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + 2H_2O$
0,008 0,016

$Mg(OH)_2$ ($M_r = 58$): $m = n\cdot M_r = 0{,}008\cdot 58 = 0{,}464$ g

Στα 0,5 χαπιού υπάρχουν 0,464 g $Mg(OH)_2$

Στα 100 x = 92,8 g

Άρα, η περιεκτικότητα του χαπιού σε $Mg(OH)_2$ είναι 92,8% w/w.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλα τα διαλύματα είναι υδατικά και σε αυτά ισχύει θ = 25 °C (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για νέους… λύτες

4.1. Να συμπληρωθούν οι εξισώσεις των αντιδράσεων:

α) $KOH + HNO_3 \rightarrow$ β) $Ca(OH)_2 + HClO_4 \rightarrow$

γ) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$ δ) $NH_3 + HCl \rightarrow$

ε) $CH_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow$ ζ) $HCN + NaOH \rightarrow$

η) $Ca(OH)_2 + CH_3COOH \rightarrow$ θ) $NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

4.2. Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις είναι ιοντική και το υδατικό της διάλυμα συγκέντρωσης 0,1 M έχει pH > 7, στους 25 °C; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

Α) CH_3COONa Β) NH_3 Γ) $NaNO_3$ Δ) CH_3OH

4.3. Το pH ενός διαλύματος KNO_3 σε σχέση με το pH ενός άλλου διαλύματος NH_4Cl στην ίδια θερμοκρασία είναι:

Α) μικρότερο Β) μεγαλύτερο Γ) ίσο

Δ) μικρότερο ή μεγαλύτερο, ανάλογα με τις συγκεντρώσεις των 2 διαλυμάτων

4.4. Το pH διαλύματος CH_3COONa 0,01 M στους 25 °C είναι δυνατόν να είναι ίσο με:

Α) 7 Β) 5 Γ) 12 Δ) 8

4.5. Το pH διαλύματος NH_4NO_3 0,1 M θα είναι:

Α) βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+

Β) ουδέτερο, καθώς κανένα από τα δύο ιόντα δεν υδρολύεται

Γ) όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+

Δ) όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NO_3^-

4.6. Διαθέτουμε 4 διαλύματα όλα σε συγκέντρωση 0,1 M, που καθένα περιέχει τις εξής διαλυμένες ουσίες: $HClO_4$, NH_4Br, KOH, KCN. Ποια είναι η σωστή διάταξη κατά σειρά μειούμενου pH στους 25 °C;

Α) KOH, KCN, NH_4Br, $HClO_4$

Β) KCN, KOH, $HClO_4$, NH_4Br

Γ) $HClO_4$, NH_4Br, KCN, KOH

Δ) NH_4Br, $HClO_4$, KOH, KCN

4.7. Διάλυμα NH_4NO_2 έχει pH < 7, στους 25 °C. Επομένως:

Α) $K_a(NH_4^+) > K_b(NO_2^-)$ Β) $K_b(NH_3) > K_a(HNO_2)$

Γ) $K_a(NH_4^+) < K_b(NO_2^-)$ Δ) $K_a(NH_4^+) > K_a(HNO_2)$

4.8. Το άλας NaA ασθενούς οξέος HA διαλύεται στο νερό σχηματίζοντας διάλυμα συγκέντρωσης 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω σχέσεις είναι η σωστή για το διάλυμα που προκύπτει στους 25 °C; Ισχύουν οι σχετικές προσεγγίσεις.

Α) $[H_3O^+] = [A^-]$ Β) $[H_3O^+] = [OH^-]$

Γ) $[A^-] = [OH^-]$ Δ) $[HA] = [OH^-]$

4.9. **i.** Με την εξουδετέρωση διαλύματος NaOH 0,1 M με διάλυμα HNO_3 προκύπτει διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C με:

Α) pH > 7 Β) pH = 7 Γ) pH < 7 Δ) pH ≥ 7

ii. Αν εξουδετερώσουμε διάλυμα NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl προκύπτει διάλυμα για το pH του οποίου ισχύει:

Α) pH > 7 Β) pH = 7 Γ) pH < 7 Δ) pH ≥ 7

4.10. Αν σε διάλυμα $CH_3COOH(aq)$ προσθέσουμε την απαιτούμενη ποσότητα NaOH(s) για την εξουδετέρωση, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος που προκύπτει:

Α) αυξάνεται Β) μειώνεται Γ) δεν μεταβάλλεται

Δ) μηδενίζεται (δηλαδή δεν παρουσιάζει αγωγιμότητα)

Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στο διάλυμα.

4.11. Ποιο από τα ακόλουθα διαλύματα απαιτεί μεγαλύτερο όγκο διαλύματος NaOH για την πλήρη εξουδετέρωσή του;

Α) 1 L διαλύματος $CH_3COOH(aq)$ 0,1 M

Β) 1 L διαλύματος HCl(aq) 0,1 M

Γ) 1 L διαλύματος HCOOH(aq) 0,15 M

Δ) 1 L διαλύματος $H_2S(aq)$ 0,1 M [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4.12. Θεωρείστε τα μονοπρωτικά οξέα:

C_6H_5OH, $K_a = 10^{-10}$ HCOOH, $K_a = 1{,}8\cdot10^{-4}$

HOBr, $K_a = 2{,}4\cdot10^{-9}$ HNO_2, $K_a = 5{,}1\cdot10^{-4}$

CH_3COOH, $K_a = 1{,}8\cdot10^{-5}$

α) Ποια από τα παρακάτω διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M εμφανίζει τη μεγαλύτερη τιμή pH στους 25 °C;

i. C_6H_5ONa ii. HCOONa iii. NaOBr

iv. $NaNO_2$ 0,1 M v. CH_3COONa 0,1 M

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.13. Κατά τη διάλυση ενός ηλεκτρολύτη στο νερό προκύπτει διάλυμα (Δ) στο οποίο εμφανίζονται τα επόμενα μόρια και ιόντα: Ca^{2+}, H_3O^+, F^-, OH^-, HF.

α) Ποιος είναι ο ηλεκτρολύτης που διαλύθηκε στο νερό;

β) Να χαρακτηρίσετε το διάλυμα (Δ) ως όξινο, ουδέτερο ή βασικό και να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.14. Ποια άλατα πρέπει να διαλυθούν σε νερό ώστε να προκύψει διάλυμα με τις συγκεντρώσεις των ιόντων του πίνακα που ακολουθεί;

Ιόντα	Συγκεντρώσεις / mol·L^{-1}
Na^+	0,06
Mg^{2+}	0,01
K^+	0,04
Cl^-	0,02
SO_4^{2-}	0,03
NO_3^-	0,04

Α) $Mg(NO_3)_2$, KCl και Na_2SO_4

Β) KNO_3, $MgCl_2$ και Na_2SO_4

Γ) K_2SO_4, $MgCl_2$ και $NaNO_3$

Δ) KNO_3, $MgSO_4$ και NaCl

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.15. Στον πίνακα που ακολουθεί εμφανίζεται το pH τριών διαλυμάτων αλάτων συγκέντρωσης 0,1 M.

Διαλύματα	pH (25 °C)
NH_4NO_2 0,1 M	6,3
CH_3COONH_4 0,1 M	7,0
NH_4CN 0,1 M	9,3

α) Με βάση τα δεδομένα αυτά να ταξινομήσετε τα οξέα HNO_2, CH_3COOH και HCN κατά αυξανόμενη ισχύ.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

4.16. Διάλυμα (Δ) άλατος NH_4A έχει pH = 9,2 στους 25 °C.
α) Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
i. Από τα δύο ιόντα του άλατος υδρολύεται μόνο το NH_4^+
ii. Το οξύ HA είναι ισχυρό
iii. $K_a(NH_4^+) > K_b(A^-)$
iv. Στο διάλυμα (Δ) θα συνυπάρχουν και μόρια NH_3 και HA
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.17. Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού στους 25 °C, $K_a(HF) = 7\cdot10^{-4}$, $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$, καθώς και η σταθερά $K_w = 10^{-14}$.
α) Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$HF + NH_3 \rightleftharpoons F^- + NH_4^+$$

Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_c της ισορροπίας.
γ) Να προβλέψετε αν ένα υδατικό διάλυμα NH_4F είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, γράφοντας όλες τις απαιτούμενες αντιδράσεις διάστασης και υδρόλυσης.
Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι 25 °C.

4.18. Στο υδατικό διάλυμα HCOONa έχει αποκατασταθεί η ιοντική ισορροπία που ακολουθεί.

$$HCOO^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCOOH(aq) + OH^-(aq)$$

Να εξηγήσετε, χωρίς υπολογισμούς, τι επίδραση θα έχει στη συγκέντρωση των ιόντων $HCOO^-$ της κατάστασης ισορροπίας:
α) Η προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(g).
β) Η προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH(s).
γ) Η μεταφορά του διαλύματος σε δοχείο μεγαλύτερου όγκου.
Η θερμοκρασία είναι ίση με 25 °C. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4.19. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα όγκου 100 mL και θερμοκρασίας 25 °C.
Δ1. CH_3COOH 0,1 M ($K_a = 2\cdot10^{-5}$)
Δ2. HCOOH 0,1 M ($K_a = 2\cdot10^{-4}$)
Δ3. NaOH 0,1 M
Δ4. NH_3 0,1 M ($K_b = 2\cdot10^{-5}$)
α) Ποια διαλύματα πρέπει να αναμίξουμε ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 7 στους 25 °C;
i. Το Δ1 με το Δ3 ii. Το Δ2 με το Δ3
iii. Το Δ2 με το Δ4 iv. Το Δ1 με το Δ4
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.20. Σε 4 διαφορετικές φιάλες περιέχονται τα παρακάτω διαλύματα Δ1, Δ2, Δ3 και Δ4 θερμοκρασίας 25 °C.
Διάλυμα Δ1: KBr(aq) 0,1 M.
Διάλυμα Δ2: CH_3COONa(aq) 0,1 M.
Διάλυμα Δ3: NH_4NO_3(aq) 0,1 M.
Διάλυμα Δ4: CH_3COONH_4(aq) 0,1 M
Πώς θα μεταβληθεί (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή) το pH των 4 διαλυμάτων με την αραίωσή τους με νερό σε δεκαπλάσιο όγκο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Δεν απαιτούνται υπολογισμοί.
Δίνονται: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.

4.21. Να εξηγήσετε γιατί διάλυμα $NaHSO_4$ είναι όξινο ενώ διάλυμα $NaHCO_3$ είναι βασικό. Δίνονται οι τιμές των δύο διαδοχικών σταθερών ιοντισμού του H_2CO_3, $K_{a1} = 5\cdot10^{-7}$ και $K_{a2} = 5\cdot10^{-11}$. $\theta = 25$ °C όπου $K_w = 10^{-14}$.

4.22. Να υπολογίσετε το pH των παρακάτω διαλυμάτων.
α) CH_3COONa 0,2 M.
β) NH_4NO_3 0,2 M.
γ) $NaNO_3$ 0,1 M.
δ) CH_3COONH_4 0,1 M.
ε) $(CH_3COO)_2Ca$ 0,1 M.
Δίνεται: $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

4.23. Πόσα mol NaClO πρέπει να διαλυθούν σε νερό, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 10;
Για το HClO: $K_a = 3\cdot10^{-8}$. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

Για καλούς … λύτες

4.24. Διάλυμα NH_4NO_3 έχει όγκο 250 mL και pH = 6. Πόσα g στερεού NH_4NO_3 πρέπει να προσθέσουμε επιπλέον στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5,5;
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C.

4.25. 0,41 g CH_3COONa διαλύονται πλήρως σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 50 mL. Σε ποιον τελικό όγκο πρέπει να αραιωθεί το διάλυμα αυτό, έτσι ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1; Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C.

4.26. Στερεό μείγμα αποτελούμενο από 2,45 g CH_3COOK και 2,05 g CH_3COONa διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα όγκου 500 mL. Να υπολογιστεί το pH του.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

4.27. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα HCl με pH = 2 και ένα διάλυμα $Ba(OH)_2$ με pH = 13, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει pH = 12; Τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C όπου $K_w = 10^{-14}$.

4.28. Όταν ποσότητα αερίου $Cl_2(g)$ διοχετευθεί σε διάλυμα NaOH(aq) πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$Cl_2(g) + 2NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaClO(aq) + H_2O(\ell)$$

Κατά την παραπάνω αντίδραση και αφού έχει αντιδράσει ολόκληρη η ποσότητα των δύο αντιδρώντων, προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 11. Να υπολογίσετε την ποσότητα του Cl_2 (σε mol) που αντέδρασε με το NaOH.
Δίνεται ότι: $K_a(HClO) = 10^{-8}$, $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

4.29. Ποσότητα άγνωστου μονοπρωτικού οξέος (HA) μάζας 1,03 g διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα (Υ1) όγκου 100 mL. 50 mL από το διάλυμα (Υ1) απαίτησε για την εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και προέκυψε νέο διάλυμα (Υ2) όγκου 100 mL.
α) Να υπολογιστεί η σχετική μοριακή μάζα του οξέος HA.
β) Αν το διάλυμα της εξουδετέρωσης (Υ2) έχει pH = 9, να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς K_a του HA.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C.

4.30. Στερεό μίγμα αποτελείται από 0,4 g NaOH και 1,71 g $Ba(OH)_2$. Ποιος όγκος διαλύματος HNO_3 0,1 M απαιτείται για την εξουδετέρωση του μίγματος των δύο βάσεων;

4.31. Το κιτρικό οξύ είναι οργανικό πολυκαρβοξυλικό οξύ και μπορεί να παρασταθεί με τον τύπο $A(COOH)_x$. Απαντάται κυρίως στα λεμόνια και χρησιμοποιείται ως φυσικό συντηρητικό τροφίμων, ως ρυθμιστής οξύτητας κτλ. Διάλυμα κιτρικού οξέος σε νερό συγκέντρωσης 0,01 M έχει όγκο 100 mL. Το διάλυμα αυτό απαιτεί για την εξουδετέρωση 0,12 g NaOH. Ποιος ο αριθμός των καρβοξυλίων στο μόριο του κιτρικού οξέος;

4.32. Διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα διάλυμα ασθενούς οξέος HA 0,1 M και ένα άλλο διάλυμα KOH 0,1 M. Με την ανάμιξη ορισμένων ποσοτήτων από τα διαλύματα αυτά παρατηρούμε πλήρη εξουδετέρωση. Ποιο είναι το pH του διαλύματος της εξουδετέρωσης;
$K_a(HA) = 5 \cdot 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

4.33. Δύο διαλύματα, ένα $Ca(OH)_2$ και ένα άλλο HCl έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια συγκέντρωση. Τα δύο διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C.
α) Για το διάλυμα αυτό τι από τα παρακάτω ισχύει;
1. $[OH^-] = [Ca^{2+}] = [Cl^-]$
2. $[OH^-] > [Ca^{2+}] > [Cl^-]$
3. $[OH^-] > [Ca^{2+}] = [Cl^-]$
4. $[OH^-] = [Ca^{2+}] > [Cl^-]$
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

4.34. Η φαινόλη (C_6H_5OH) είναι στερεή οργανική ουσία με ιδιότητες ασθενούς μονοπρωτικού οξέος, λόγω του υδρογόνου του −OH. Η σταθερά ιοντισμού της είναι $K_a = 10^{-10}$. Σε διάλυμα φαινόλης 0,01 M προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα NaOH για την εξουδετέρωση, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Να υπολογιστεί το pH διαλύματος της εξουδετέρωσης. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C όπου $K_w = 10^{-14}$.

4.35. Σε 5 διαφορετικές φιάλες περιέχονται τα επόμενα διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 0,1 M και θερμοκρασίας 25 °C: $KNO_3(aq)$, $KOH(aq)$, $HNO_3(aq)$, $NH_3(aq)$, $NH_4NO_3(aq)$.
α) Με βάση και τα δεδομένα του πίνακα που ακολουθεί να προσδιορίσετε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε μία από τις 5 φιάλες. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Φιάλη	1	2	3	4	5
pH	1	7	13	11	x

β) Να προσδιορίσετε την τιμή του x που αντιστοιχεί στο pH του διαλύματος που περιέχεται στη φιάλη 5.

4.36. Διάλυμα (Δ1) έχει όγκο 600 mL και περιέχει 0,3 mol HCOOH. Ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα αυτό είναι $\alpha = 0{,}02$.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού (K_a) του HCOOH, καθώς και το pH του διαλύματος Δ1.
β) Στο διάλυμα Δ1 προστίθενται 750 mL διαλύματος NaOH 0,4 M. Το διάλυμα που προκύπτει, αραιώνεται σε τελικό όγκο 1,5 L (διάλυμα Δ2). Να υπολογίσετε:
i. Το pH του διαλύματος Δ2.
ii. Τον όγκο νερού σε L που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα Δ2, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 0,5.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

4.37. Σε διάλυμα (Δ1) ενός άλατος προσδιορίστηκαν οι εξής συγκεντρώσεις: $[CH_3COOH] = 10^{-5}$ M και $[Na^+] = 0{,}1$ M.
α) Ποιος ο τύπος του άλατος; Να γραφούν οι κατάλληλες χημικές εξισώσεις με τις οποίες να δικαιολογείται η παρουσία των παραπάνω σωματιδίων στο διάλυμα (Δ1).
β) Ποιο το pH του διαλύματος Δ1; Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του ιόντος CH_3COO^- σε αυτό;
γ) Ένα άλλο διάλυμα (Δ2) περιέχει το άλας ΚΑ του ασθενούς οξέος HA σε συγκέντρωση 0,1 M και εμφανίζει pH = 8,5. Ποιο από τα οξέα CH_3COOH και HA είναι το ισχυρότερο;
Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C όπου $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

4.38. 0,1 mol ενός οξειδίου του αζώτου (N_xO_y) αντιδρούν πλήρως με $H_2(g)$ σε κατάλληλες συνθήκες σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$N_xO_y + \frac{3x+2y}{2} H_2 \rightarrow xNH_3 + yH_2O$$

Από την αντίδραση προκύπτουν 3,6 g H_2O ενώ όλη η παραγόμενη NH_3 διαλύεται σε νερό. Το διάλυμα που προέκυψε απαίτησε για την εξουδετέρωσή του 100 mL διαλύματος HCl(aq) 1 M. Το τελικό διάλυμα (Δ) έχει όγκο 1 L.
α) Ποιος ο μοριακός τύπος του οξειδίου του αζώτου;
β) Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος (Δ).
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

4.39. Διαθέτουμε διάλυμα ($Δ_1$) CH_3COONa 0,2 M, όγκου 125 mL. Στο διάλυμα $Δ_1$ προσθέτουμε 375 mL νερού, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα $Δ_2$. Να υπολογιστεί ο λόγος των βαθμών ιοντισμού του ιόντος CH_3COO^- στο διάλυμα $Δ_1$ και στο διάλυμα $Δ_2$. Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις. $θ = 25$ °C.

Για δυνατούς… λύτες

4.40. Ένα μέταλλο (Μ) σχηματίζει υδροξείδιο του τύπου $M(OH)_x$, όπου x ο αριθμός οξείδωσης του Μ στο υδροξείδιο αυτό. 0,78 g από την ένωση αυτή απαιτεί για την εξουδετέρωση 30 mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης 1 M. Να προσδιοριστεί ο λόγος λ = μ/x, όπου μ η σχετική ατομική μάζα του μετάλλου (Μ) και x ο αριθμός οξείδωσης του Μ στο υδροξείδιο $M(OH)_x$.

4.41. Διάλυμα (Υ1) όγκου 100 mL περιέχει το ασθενές οξύ HA(aq) με συγκέντρωση 0,01 M και βαθμό ιοντισμού $α = \sqrt{5} \cdot 10^{-2}$. Το διάλυμα (Υ1) απαιτεί για την εξουδετέρωση 100 mL ενός διαλύματος $Ca(OH)_2$(aq) και προκύπτει νέο διάλυμα (Υ2) όγκου 200 mL.
α) Ποιο το pH του διαλύματος $Ca(OH)_2$;
β) Ποιο το pH του διαλύματος Υ2;
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $θ = 25$ °C.

4.42. Υδατικό διάλυμα Δ1 όγκου 4 L περιέχει 0,2 mol NH_3 και έχει pH = 11.
α) Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα Δ1 και τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.
β) Στο διάλυμα Δ1 προσθέτουμε διάλυμα HCl 0,1 M μέχρι να εξουδετερωθεί η NH_3, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ2. Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος του HCl που απαιτήθηκε.
γ) Το διάλυμα Δ2 αραιώνεται με νερό και προκύπτει διάλυμα Δ3 όγκου 100 L. Να υπολογίσετε το pH του Δ3.
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $θ = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4.43. Το γαλακτικό οξύ λειτουργεί στα υδατικά του διαλύματα ως ασθενές μονοκαρβοξυλικό οξύ (ACOOH) με $K_a = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$. Διάλυμα γαλακτικού οξέος όγκου 100 mL έχει συγκέντρωση $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ M.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα αυτό και να εκτιμήσετε αν το pH του είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο του 3. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.
β) Σε όλη την ποσότητα του παραπάνω διαλύματος προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα NaOH για την εξουδετέρωση, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος μετά την εξουδετέρωση.
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία $θ = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

4.44. Διάλυμα (Υ1) του ασθενούς οξέος HA έχει όγκο 500 mL και συγκέντρωση 0,1 M. Το διάλυμα αυτό απαιτεί για την εξουδετέρωση 500 mL διαλύματος (Υ2) της ισχυρής βάσης κατά Arrhenius $M(OH)_x$ συγκέντρωσης 0,05 M. Προκύπτει έτσι διάλυμα όγκου 1 L με pH = 9 που περιέχει μόνο το άλας MA_x.
α) Να υπολογιστεί η τιμή του x.
β) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Υ2.
γ) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος HA.
Όλα τα διαλύματα έχουν $θ = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

4.45. 1,46 g κορεσμένης αμίνης (Α) του τύπου $C_vH_{2v+1}NH_2$ απαιτούν για την εξουδετέρωση 20 mL διαλύματος HCl(aq) 1 M. Προκύπτει έτσι διάλυμα (Δ1) όγκου 20 mL που περιέχει μόνο το προϊόν της εξουδετέρωσης.
α) Ποια η σχετική μοριακή μάζα (M_r) της αμίνης (Α);
β) Άλλη ποσότητα της ίδιας αμίνης (Α) μάζας 0,73 g διαλύεται σε νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ2) όγκου 1 L με pH = 11. Να υπολογίσετε το βαθμό ιοντισμού της αμίνης (Α) στο διάλυμα αυτό καθώς και τη σταθερά ιονισμού της, K_b.
γ) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος (Δ1).
Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

4.46. Πόσα mL NH_3(g) σε STP πρέπει να διαλυθούν σε ένα διάλυμα CH_3COOH όγκου 250 mL και συγκέντρωσης 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα όγκου 250 mL με pH = 7; $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$. Το διάλυμα έχει θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

4.47. Διάλυμα CH_3NH_2(aq) στους $θ$ °C έχει pOH = 2 και βαθμό ιοντισμού $α = 0{,}02$, ενώ στην ίδια θερμοκρασία διάλυμα CH_3NH_3Cl(aq) συγκέντρωσης 2 M έχει pH = 4,5.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά K_w του νερού στους $θ$ °C.
β) Να εξετάσετε αν η θερμοκρασία $θ$ °C είναι μικρότερη ή μεγαλύτερη από τους 25 °C.
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Στους 25 °C, $K_w = 10^{-14}$.

4.48. Δίνονται τα διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3.
Διάλυμα Δ1: NaOH συγκέντρωσης c.
Διάλυμα Δ2: CH_3COOH συγκέντρωσης c.
Διάλυμα Δ3: CH_3COONa συγκέντρωσης $c/2$.
100 mL του διαλύματος Δ1 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα Δ4 όγκου 200 mL με pH = 13. Επίσης, 100 mL του διαλύματος Δ2 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα Δ5 όγκου 200 mL με pH = 3. Τέλος, 100 mL του Δ1 αναμιγνύονται με 100 mL του Δ2 και 200 mL του Δ3 και προκύπτει διάλυμα Δ6.
α) i. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c;
ii. Ποια η τιμή της σταθεράς K_a του CH_3COOH;
β) Ποιο το pH του διαλύματος Δ3;
γ) Ποιο το pH του διαλύματος Δ6;
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $θ = 25$ °C, $K_w = 10^{-14}$.

4.49. Διάλυμα $NaHSO_4$ έχει συγκέντρωση c και pH = 2. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση c. Η σταθερά του δεύτερου ιοντισμού του H_2SO_4 έχει τιμή ίση με 10^{-2}. $θ = 25$ °C.

4.50. Διάλυμα (Δ) έχει όγκο 100 mL και περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση 0,01 Μ και HCl σε συγκέντρωση 0,01 Μ.
α) Ποια είναι η συγκέντρωση διαλύματος $Ba(OH)_2$ όγκου 100 mL, το οποίο όταν προστεθεί στο διάλυμα Δ, εξουδετερώνει ακριβώς και τα δύο οξέα;
β) Αν το pH του διαλύματος της εξουδετέρωσης είναι ίσο με 8,5, ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού (K_a) του ασθενούς οξέος ΗΑ; Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα της εξουδετέρωσης.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

4.51. Διαθέτουμε δύο διαλύματα οξέων. Το πρώτο διάλυμα (Δ_1) έχει όγκο 20 mL και συγκέντρωση 3 Μ και το δεύτερο διάλυμα (Δ_2) έχει όγκο 40 mL και συγκέντρωση 1,5 Μ. Για την πλήρη εξουδετέρωση των παραπάνω διαλυμάτων απαιτήθηκαν 15 mL διαλύματος ΚΟΗ συγκέντρωσης 4 Μ για το Δ_1 και 30 mL διαλύματος $Ca(OH)_2$ συγκέντρωσης 1 Μ για το Δ_2. Με βάση τις παραπάνω πληροφορίες, ποιος είναι ο τύπος των οξέων (μονοπρωτικό ή διπρωτικό) στα παραπάνω διαλύματα; [Π.Μ.Δ.Χ.]

4.52. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα NH_4CN στους 25 °C.
α) Να εξηγήσετε γιατί το διάλυμα αυτό έχει βασικό pH.
β) Αν το παραπάνω διάλυμα παρουσιάζει pH = 9, να υπολογιστούν οι λόγοι: $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ και $\frac{[HCN]}{[CN^-]}$.
Δίνονται οι σταθερές: $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ και $K_a(HCN) = 10^{-10}$, στους 25 °C. $K_w = 10^{-14}$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Χημεία και… τέρατα: «Αντιόξινα φάρμακα»

Το στομάχι παράγει οξέα που βοηθούν την πέψη των τροφών, π.χ. υδροχλωρικό οξύ σε συγκέντρωση περίπου 0,1 Μ. Κανονικά, το στομάχι προστατεύεται από τη διαβρωτική επίδραση των οξέων αυτών από μία λεία επένδυση. Λόγω, όμως, διαφόρων παραγόντων, π.χ. κακή διατροφή κτλ. μπορεί να αναπτυχθούν διάφορες «τρύπες» –γνωστές σαν έλκη στομάχου– στην επένδυση αυτή, που επιτρέπουν στα οξέα να προκαλούν επώδυνες καταστροφές στα τοιχώματα του στομάχου. Το έλκος στομάχου αποτελεί μία συνηθισμένη αρρώστια της σύγχρονης εποχής και πολλοί άνθρωποι υποφέρουν από αυτό σε κάποια φάση της ζωής τους. Οφείλεται στην υψηλή έκκριση των οξέων στο στομάχι και προκαλεί «καούρες» και πόνους. Πώς μπορεί να καταπολεμηθεί το πρόβλημα από χημική άποψη;

Μπορούμε να αντιμετωπίσουμε το πρόβλημα με δύο απλούς τρόπους: (1) απομακρύνοντας την περίσσεια των οξέων ή (2) ελαττώνοντας την παραγωγή των οξέων. Τα αντιόξινα φάρμακα αποτελούν εφαρμογή της πρώτης στρατηγικής. Είναι απλές βάσεις, που έχουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν τα οξέα του στομάχου και περιέχουν συνήθως ανιόντα OH^-, CO_3^{2-} ή HCO_3^-. Δεν υπάρχει όμως το ιδανικό αντιόξινο φάρμακο. Άλλα προξενούν δυσκοιλιότητα, π.χ. το $Al(OH)_3$, ενώ άλλα διάρροια, π.χ. το $Mg(OH)_2$. Άλλα, τέλος, προξενούν όλο και περισσότερο έκλυση οξέων, όπως π.χ. αυτά που περιέχουν ασβέστιο.

Η νεότερη γενιά φαρμάκων για το έλκος (όπως π.χ. το κοινό Zantac) χρησιμοποιεί τη δεύτερη στρατηγική. Εμποδίζουν, δηλαδή, την παραγωγή των γαστρικών οξέων μπλοκάροντας τη δράση των κυττάρων που παράγουν τα οξέα.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4



Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1 - 10 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.



1. Υδατικό διάλυμα KCl είναι ουδέτερο γιατί:
Α) έχει την ίδια συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ και ιόντων OH^-
Β) δεν υπάρχουν ιόντα H_3O^+ και ιόντα OH^- στο διάλυμα
Γ) όλα τα διαλύματα των αλάτων είναι ουδέτερα
Δ) έχει την ίδια συγκέντρωση ιόντων K^+ και ιόντων Cl^-

2. Ποιο από τα υδατικά διαλύματα που ακολουθούν έχει το μικρότερο pH;
Α) NH_3 Β) NH_4Cl Γ) CH_3COONa Δ) NaCl

3. Όξινο είναι το υδατικό διάλυμα της ένωσης:
Α) KClO Β) NaBr Γ) NaI Δ) RNH_3Cl
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

4. Σε ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα συγκέντρωσης 0,1 M, η τιμή του pH παραμένει σταθερή με την προσθήκη H_2O ίδιας θερμοκρασίας;
Α) CH_3COOH Β) $NaNO_3$ Γ) HCOONa Δ) CH_3NH_2
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ 0,01 M εμφανίζει pH = 2. Το διάλυμα αυτό εξουδετερώνεται πλήρως με ποσότητα NaOH. Το διάλυμα της εξουδετέρωσης έχει (στους 25 °C):
Α) pH = 7 Β) pH > 7 Γ) pH < 7
Δ) pH άγνωστο, γιατί δε γνωρίζουμε τον όγκο του αρχικού διαλύματος του ΗΑ

6. Διάλυμα άλατος NH_4A έχει pH ίσο με 7 στους 25 °C. Με βάση τα δεδομένα αυτά μπορούμε να πούμε ότι:
Α) το ΗΑ είναι ισχυρό οξύ
Β) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ και μάλιστα η σταθερά ιοντισμού του K_a είναι ίση με τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+
Γ) το ΗΑ είναι ασθενές οξύ και μάλιστα η σταθερά ιοντισμού του K_a είναι ίση με τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3
Δ) Η NH_3 είναι ισχυρή βάση

7. Ένα υδατικό διάλυμα $C_vH_{2v+1}COONH_4$ 0,1 M:
Α) είναι όξινο Β) είναι βασικό Γ) είναι ουδέτερο
Δ) δεν μπορούμε να γνωρίζουμε την οξύτητά του
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8. Διάλυμα (Δ) μονοπρωτικής βάσης Β 0,1 M έχει pH = 11 σε θερμοκρασία θ = 25 °C. Από το δεδομένο αυτό καταλαβαίνουμε ότι:
Α) η Β είναι ισχυρή βάση
Β) διάλυμα του άλατος BHCl 0,1 M έχει pH = 7
Γ) διάλυμα του άλατος BHCl 0,1 M έχει pH < 7
Δ) ο βαθμός ιοντισμού (α) της βάσης Β στο διάλυμα (Δ) έχει τιμή α = 1

9. 100 mL νερού προστίθενται υπό σταθερή θερμοκρασία σε 100 mL διαλύματος NaClO(aq) συγκέντρωσης 0,1 M. Με την προσθήκη αυτή:
Α) η $[H_3O^+]$ μειώθηκε
Β) το pH του διαλύματος μειώθηκε
Γ) η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ έμεινε σταθερή
Δ) η τιμή της σταθεράς K_b των ιόντων ClO^- υποδιπλασιάστηκε.

10. Υδατικό διάλυμα CH_3COOH όγκου 50 mL χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη των 25 mL. Το πρώτο μέρος απαιτεί για πλήρη εξουδετέρωση λ_1 mol στερεού NaOH (χωρίς μεταβολή όγκου) και το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με x. Στο δεύτερο μέρος προστίθενται 25 mL νερού και το διάλυμα που προκύπτει απαιτεί για πλήρη εξουδετέρωση λ_2 mol στερεού NaOH (χωρίς μεταβολή όγκου) ενώ το pH του διαλύματος που προκύπτει είναι ίσο με y. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) $\lambda_1 = \lambda_2$, x > y Β) $\lambda_1 = \lambda_2$, x < y
Γ) $\lambda_1 < \lambda_2$, x = y Δ) $\lambda_1 > \lambda_2$, x = y

---

11. Προσθέτουμε σε νερό 0,01 mol CH_3ONa ώστε να προκύψει υδατικό διάλυμα όγκου 100 mL (διάλυμα Υ). Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ.
$K_w = 10^{-14}$.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

12. Δίνονται οι σταθερές: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ και $K_w = 10^{-14}$.
α) Να προβλέψετε προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη η ισορροπία:

$$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + NH_4^+(aq)$$

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να προβλέψετε αν υδατικό διάλυμα του άλατος CH_3COONH_4 είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο, γράφοντας τις αντιδράσεις των ιόντων του άλατος με το νερό. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

13. Υδατικό διάλυμα περιέχει ισομοριακές ποσότητες των αλάτων K_2SO_4 και $(NH_4)_2SO_4$.
α) Να εκτιμήσετε αν το διάλυμα είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
$\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$. Για το H_2SO_4: $K_{a2} = 10^{-2}$. Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

……

14. Σε πέντε φιάλες περιέχονται στους 25 °C τα επόμενα πέντε διαλύματα, όλα συγκέντρωσης 1 M.
Δ1: Διάλυμα CH_3COOH
Δ2: Διάλυμα HCl
Δ3: Διάλυμα NH_4Cl
Δ4: Διάλυμα CH_3COONa
Δ5: Διάλυμα CH_3COONH_4
Με βάση τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα, να προσδιορίσετε ποιο διάλυμα περιέχεται σε κάθε φιάλη και να προσδιορίσετε τις τιμές των σταθερών ιοντισμού $K_a(CH_3COOH)$ και $K_b(NH_3)$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

φιάλες	1	2	3	4	5
pH	4,5	2,5	0	7	9,5

……

……

……

……

……

……

15. Τα διαλύματα Δ1 - Δ4 που ακολουθούν βρίσκονται όλα στους 25 °C, έχουν όγκο 1 L και pH = 11.
Διάλυμα Δ1: NH_3 ($K_b = 10^{-5}$)
Διάλυμα Δ2: NaOH
Διάλυμα Δ3: CH_3NH_2 ($K_b = 10^{-4}$)
Διάλυμα Δ4: $Ca(OH)_2$
Ποιο από τα διαλύματα αυτά απαιτεί μεγαλύτερο όγκο διαλύματος HCl 1 M για την πλήρη εξουδετέρωσή του; Να αιτιολογήσετε πλήρως την απάντησή σας, θεωρώντας όπου απαιτείται και τις κατάλληλες προσεγγίσεις. [Π.Μ.Δ.Χ.]

16. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα Δ1, Δ2 και Δ3 που ακολουθούν.
Δ1: Διάλυμα $Ba(OH)_2$ 0,01 M.
Δ2: Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ 0,02 M.
Δ3: Διάλυμα HCl 0,02 M.
α) i. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Δ1 ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;
ii. Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Δ3 ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 3;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL του διαλύματος Δ2 ώστε ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να τριπλασιαστεί;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα Δ1 και Δ3, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 2;
δ) Αναμιγνύουμε 200 mL από το διάλυμα Δ1 με 100 mL από το διάλυμα Δ2 και 100 mL από το διάλυμα Δ3. Το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 9. Να υπολογιστεί η σταθερά K_a του οξέος ΗΑ.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.





5
Επίδραση Κοινού Ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι η Επίδραση Κοινού Ιόντος (Ε.Κ.Ι.);

Στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε περιπτώσεις κατά τις οποίες σε διάλυμα ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης προσθέτουμε ουσίες που με τον ιοντισμό ή τη διάστασή τους παρέχουν στο διάλυμα ιόντα κοινά με αυτά του ασθενούς ηλεκτρολύτη.

Περίπτωση 1: Τι συμβαίνει όταν π.χ. ποσότητα $CH_3COONa(s)$ προστεθεί σε ένα διάλυμα CH_3COOH, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος;

Η προσθήκη επιπλέον ιόντων CH_3COO^- μετατοπίζει την ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH προς τα αριστερά.

$$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Le Chatelier

Με την προσθήκη αυτή, η ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Αποτελέσματα;

- Περιορισμός του ιοντισμού του οξέος.
- Μείωση της $[H_3O^+]$ επομένως αύξηση του pH (αύξηση της $[OH^-]$).
- Αύξηση της $[CH_3COO^-]$.
- Διατήρηση της τιμής της σταθεράς K_a, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Το παραπάνω φαινόμενο αναφέρεται ως επίδραση κοινού ιόντος. Γενικά:

Ο ιοντισμός ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη (ασθενούς οξέος ή ασθενούς βάσης) περιορίζεται προσθέτοντας στο διάλυμα έναν άλλο ηλεκτρολύτη, που διαθέτει κοινό ιόν με τον ασθενή.

Η επίδραση κοινού ιόντος εμφανίζεται όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλον ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, η ισορροπία ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier και επομένως ο ιοντισμός του ασθενούς ηλεκτρολύτη περιορίζεται.

Παρατηρήσεις

1) Η συγκέντρωση ισορροπίας του ιόντος $[CH_3COO^-]$ είναι μία και μόνη στο παραπάνω διάλυμα και προκύπτει ως άθροισμα των συγκεντρώσεων των ιόντων CH_3COO^- από τη διάσταση του CH_3COONa και από τον ιοντισμό του CH_3COOH. Μάλιστα, στην έκφραση της σταθεράς K_a του CH_3COOH αντικαθίσταται η συνολική συγκέντρωση των ιόντων CH_3COO^- στο διάλυμα. Έτσι, π.χ. σε ένα διάλυμα που περιέχει CH_3COOH σε συγκέντρωση c_1 και CH_3COONa σε συγκέντρωση c_2, θα ισχύουν:

mol/L	CH_3COONa	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	Na^+	
	c_2		c_2		c_2	
mol/L	**CH_3COOH + H_2O**	**$\rightleftharpoons$**	**CH_3COO^-**	**+**	**H_3O^+**	
Ισορροπία	$c_1 - x$		$c_2 + x$		x	

Τελικά, στο παραπάνω διάλυμα θα ισχύουν:

$[CH_3COOH] = c_1 - x$ και $[CH_3COO^-] = c_2 + x$

Στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του CH_3COOH αντικαθιστούμε ως εξής:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{(c_2 + x)\cdot[H_3O^+]}{c_1 - x}$$

Θεωρώντας τις προσεγγίσεις: $[CH_3COOH] = c_1 - x \approx c_1$ και $[CH_3COO^-] = c_2 + x \approx c_2$, η έκφραση της σταθεράς K_a μετασχηματίζεται ως εξής:

$$K_a = \frac{c_2\cdot[H_3O^+]}{c_1}$$

2) Στην περίπτωση που έχουμε επίδραση κοινού ιόντος με τη διάλυση άλατος σε διάλυμα του ασθενούς ηλεκτρολύτη, θα θεωρούμε αμελητέα την υδρόλυση του κοινού ιόντος.

Βασική παρατήρηση !

2. Άλλες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.)

Είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο τον περιορισμό του ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος με τη διάλυση ποσότητα ενός άλατός του. Π.χ. κατά την προσθήκη CH_3COONa σε διάλυμα CH_3COOH το κοινό ιόν είναι το CH_3COO^-.

Περίπτωση 2: Περιορισμός του ιοντισμού του ασθενούς οξέος επέρχεται και με την διάλυση ενός ισχυρού οξέος, π.χ. του HCl(g):

mol/L	HCl	+ H_2O	$\rightarrow$	Cl^-	+	H_3O^+	
	c_2			c_2		c_2	
		Le Chatelier					
mol/L	**CH_3COOH**	**+ H_2O**	**$\rightleftharpoons$**	**CH_3COO^-**	**+**	**H_3O^+**	
Ισορροπία	$c_1 - x$			x		$c_2 + x$	

Αποτελέσματα:

- Μείωση του βαθμού του ιοντισμού του οξέος.
- Αύξηση της $[H_3O^+]$ και επομένως μείωση του pH.
- Μείωση της $[CH_3COO^-]$.
- Διατήρηση της τιμής της σταθεράς K_a, αν η θερμοκρασία παραμένει σταθερή.

Η ερώτηση της ημέρας: Γιατί δεν έχουμε Ε.Κ.Ι. όταν σε διάλυμα HCl προσθέσουμε διάλυμα NaCl;

Θεωρούμε τις προσεγγίσεις: $[CH_3COOH] = c_1 - x \approx c_1$, $[H_3O^+] = c_2 + x \approx c_2$.

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{x\cdot c_2}{c_1}$$

Ανάλογες περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος έχουμε και στην περίπτωση διαλυμάτων ασθενούς βάσης, π.χ. της NH_3. Στην περίπτωση αυτή το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος επιτυγχάνεται είτε με την προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH είτε με την επίδραση ενός αμμωνιακού άλατος, π.χ. NH_4Cl.

Περίπτωση 3: Προσθήκη NaOH(s) σε υδατικό διάλυμα NH_3:

mol/L	$NaOH$	$\rightarrow$	Na^+	+	OH^-			
	c_2		c_2		c_2			
		Le Chatelier						
mol/L	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_1 - x$				x		$c_2 + x$	

$[NH_3] = c_1 - x$, $[NH_4^+] = x$, $[OH^-] = c_2 + x$

Με την προσθήκη του NaOH, η $[OH^-]$ αυξάνεται, η ισορροπία ιοντισμού της αμμωνίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά και άρα ο βαθμός ιοντισμού της μειώνεται.

Περίπτωση 4: Με την προσθήκη NH_4Cl(s) σε διάλυμα NH_3, έχουμε τα εξής:

mol/L	NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-			
	c_2		c_2		c_2			
		Le Chatelier						
mol/L	NH_3	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-	
Ισορροπία	$c_1 - x$				$c_2 + x$		x	

Όπως και προηγούμενα, ο περιορισμός της έκτασης του ιοντισμού της NH_3 ερμηνεύεται με την επίδραση κοινού ιόντος με βάση την αρχή Le Chatelier.

Και στην περίπτωση αυτή θα θεωρούμε αμελητέα την υδρόλυση των ιόντων NH_4^+.

Και στην περίπτωση αυτή η προσθήκη ουσίας με κοινό ιόν έχει ως αποτέλεσμα τον περιορισμό του ιοντισμού της NH_3, τη μείωση της συγκέντρωσης των OH^- και επομένως τη μείωση του pH. Πάντως, η σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3 παραμένει αμετάβλητη, αν δεν αλλάξει η θερμοκρασία.

Ας δούμε τώρα δύο άλλες συμπληρωματικές περιπτώσεις επίδρασης κοινού ιόντος. Σε ένα διάλυμα άλατος ασθενούς οξέος, π.χ. CH_3COONa προσθέτουμε μία ισχυρή βάση, π.χ. NaOH. Αρχικά έχουμε τις δύο διαστάσεις, του άλατος και της βάσης. Μέχρι εδώ δεν έχουμε επίδραση κοινού ιόντος, καθώς οι διαστάσεις είναι πλήρεις (δεν έχουμε δηλαδή ισορροπία). Όμως, το ανιόν του οξέος υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση, οπότε σχηματίζεται το OH^- ως κοινό ιόν:

mol/L	CH_3COONa	$\rightarrow$	CH_3COO^-	+	Na^+					
	c_1		c_1		c_1					
mol/L	$NaOH$	$\rightarrow$	Na^+	+	OH^-					
	c_2		c_2		c_2					
mol/L	CH_3COO^-	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3COOH	+	OH^-			
Ισορροπία	$c_1 - x$				x		$c_2 + x$			

Ανάλογη είναι και η περίπτωση προσθήκης ισχυρού οξέος σε διάλυμα άλατος ασθενούς βάσης, π.χ. NH_4Cl.

$[CH_3COO^-] = c_1 - x \approx c_1$, $[CH_3COOH] = x$, $[OH^-] = c_2 + x \approx c_2$

Περίπτωση δύο ασθενών οξέων. Έστω ότι έχουμε διάλυμα δύο ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ. Έχουμε τις ισορροπίες:

HA	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	A^-	$+$	H_3O^+
$c_1 - x$			x		x
HB	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	B^-	$+$	H_3O^+
$c_2 - y$			y		y

Ανάλογη είναι και η περίπτωση διαλύματος με δύο ασθενείς βάσεις.

Στην κατάσταση της ισορροπίας θα ισχύουν:

$$[HA] = c_1 - x,\ [HB] = c_2 - y,\ [A^-] = x,\ [B^-] = y,\ [H_3O^+] = y + x$$

Προσοχή: Όταν αντικαθιστούμε στις εκφράσεις των δύο σταθερών ιοντισμού, η συγκέντρωση των H_3O^+ θα είναι κοινή και στις δύο σταθερές και ίση με (y + x).

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΛΥΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

Το βασικό στις ασκήσεις με επίδραση κοινού ιόντος είναι να καταλάβουμε ότι έχουμε Επίδραση Κοινού Ιόντος (Ε.Κ.Ι.), καθώς αυτό συνεπάγεται μία συγκεκριμένη μεθοδολογία επίλυσης των ασκήσεων.

Είδαμε παραπάνω τις εξής βασικές περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

- Ασθενές οξύ και το άλας του, π.χ. CH_3COOH - CH_3COONa.
- Ασθενές οξύ και ισχυρό οξύ, π.χ. CH_3COOH - HCl.
- Ασθενής βάση και το άλας της, π.χ. NH_3 - NH_4Cl.
- Ασθενής βάση και ισχυρή βάση, π.χ. NH_3 - $NaOH$.

Επιπρόσθετα, έχουμε και τις εξής περιπτώσεις Ε.Κ.Ι.:

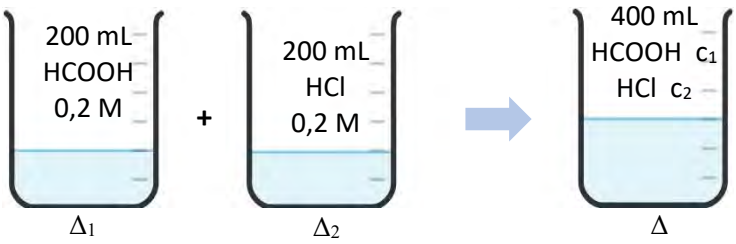
- Άλας ασθενούς βάσης και ισχυρό οξύ, π.χ. NH_4Cl - HCl (κοινό ιόν το H_3O^+).
- Άλας ασθενούς οξέος και ισχυρή βάση, π.χ. CH_3COONa - $NaOH$ (κοινό ιόν το OH^-).
- Δύο ασθενή οξέα (κοινό ιόν το H_3O^+).
- Δύο ασθενείς βάσεις (κοινό ιόν το OH^-).

Περίπτωση 1: Το διάλυμα στο οποίο εμφανίζεται η Ε.Κ.Ι. να είναι δεδομένο. Στις περιπτώσεις αυτές γράφουμε τις εξισώσεις διάστασης και ιοντισμού, συμπληρώνουμε τους πίνακες συγκεντρώσεων και αντικαθιστούμε στις σχετικές σταθερές ιοντισμού.

Περίπτωση 2: Η Ε.Κ.Ι. προκύπτει με ανάμιξη κατάλληλων διαλυμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές, πρώτα υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις, ώστε να φτάσουμε στο διάλυμα που περιέχει τις ουσίες που δίνουν την Ε.Κ.Ι. Ας δούμε την εφαρμογή που ακολουθεί.

Εφαρμογή 1

Αναμιγνύουμε διάλυμα ($Δ_1$) HCOOH 0,2 M όγκου 200 mL με διάλυμα ($Δ_2$) HCl 0,2 M όγκου επίσης 200 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος ($Δ$) που προκύπτει καθώς και η $[HCOO^-]$ στο διάλυμα αυτό. Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.



Μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων εμφανίζεται η Ε.Κ.Ι. αλλά αλλάζουν οι συγκεντρώσεις των δύο διαλυμένων ουσιών. Υπολογίζουμε, λοιπόν, τις νέες συγκεντρώσεις:

Για το HCOOH: $0{,}2\cdot 0{,}2 = c_1\cdot 0{,}4$, $c_1 = 0{,}1$ M

Για το HCl: $0{,}2\cdot 0{,}2 = c_2\cdot 0{,}4$, $c_2 = 0{,}1$ M

mol/L	HCl	$+\ H_2O$	$\rightarrow$	Cl^-	$+$	H_3O^+
	0,1			0,1		0,1

mol/L	$HCOOH$	$+\ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$HCOO^-$	$+$	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – x			x		0,1 + x

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[HCOOH] = 0{,}1 - x \approx 0{,}1,\ [HCOO^-] = x,\ [H_3O^+] = 0{,}1 + x \approx 0{,}1\ \text{M}$$

Για το pH του διαλύματος: $pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0{,}1 = 1$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς K_a του HCOOH:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\cdot[H_3O^+]}{[HCOOH]},\ 10^{-4} = \frac{x\cdot 0{,}1}{0{,}1},\ x = [HCOO^-] = 10^{-4}\ \text{M}$$

Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το H_3O^+, σε όλες τις σταθερές ισορροπίας που εμφανίζεται η $[H_3O^+]$ αντικαθίσταται η συνολική συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα.

Περίπτωση 3: Η επίδραση κοινού ιόντος να δημιουργείται μετά από μία μερική αντίδραση εξουδετέρωσης, ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση ή το αντίστροφο. Στην περίπτωση αυτή πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς στην αντίδραση της εξουδετέρωσης (σε mol), υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις και στη συνέχεια εφαρμόζουμε τη μεθοδολογία της Ε.Κ.Ι. στο διάλυμα που προκύπτει.

Εφαρμογή 2

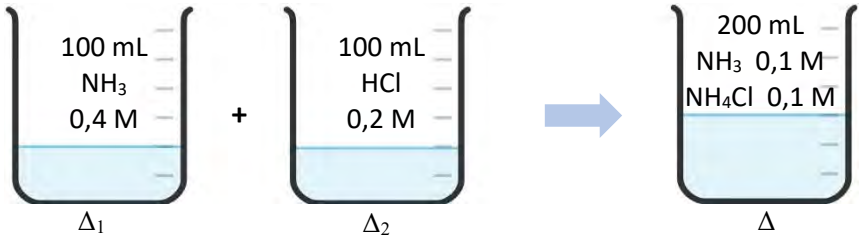
Αναμιγνύουμε διάλυμα ($Δ_1$) NH_3 0,4 M όγκου 100 mL με διάλυμα ($Δ_2$) HCl 0,2 M όγκου επίσης 100 mL. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος ($Δ$) που προκύπτει. Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $θ = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Υπολογίζουμε τις ποσότητες του οξέος και της βάσης.

$$n(NH_3) = 0{,}4\cdot 0{,}1 = 0{,}04\ \text{mol},\ n(HCl) = 0{,}2\cdot 0{,}1 = 0{,}02\ \text{mol}$$

mol	NH_3	$+\ HCl$	$\rightarrow$	NH_4Cl
Αρχικά	0,04	0,02		–
Μεταβολές	– 0,02	– 0,02		0,02
Τελικά	0,02	–		0,02

Τελικά απομένει NH_4Cl σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M καθώς και NH_3 σε συγκέντρωση: 0,02/0,2 = 0,1 M, δηλαδή μία ασθενής βάση και το άλας της.



Εφαρμόζουμε την επίδραση κοινού ιόντος:

mol/L	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-	
	0,1		0,1		0,1	
mol/L	NH_3	+ H_2O ⇌	NH_4^+	+	OH^-	
Ισορροπία	0,1 – x		0,1 + x		x	

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$$[NH_3] = 0,1 - x \approx 0,1,\ [NH_4^+] = 0,1 + x \approx 0,1\ M$$

Αντικαθιστούμε στην έκφραση της σταθεράς K_b της NH_3:

$$K_b = \frac{[OH^-]\cdot[NH_4^+]}{[NH_3]},\ 10^{-5} = \frac{x\cdot 0,1}{0,1},\ x = [OH^-] = 10^{-5}M,\ pOH = 5,\ pH = 9$$

Στην περίπτωση που έχουμε ένα ισχυρό και ένα ασθενές οξύ και δεν αρκεί η ποσότητα της ισχυρής βάσης για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων, πρώτα εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ισχυρό οξύ και στη συνέχεια τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με το ασθενές οξύ και την υπόλοιπη ποσότητα της ισχυρής βάσης (βλ. λυμένο παράδειγμα 8).

Επίσης, αν έχουμε δύο ασθενή οξέα και δεν αρκεί η ποσότητα της ισχυρής βάσης για την εξουδετέρωση και των δύο, τότε ένα μέρος της βάσης εξουδετερώνει ένα μέρος του ενός οξέος και η υπόλοιπη ποσότητα της βάσης εξουδετερώνει ένα μέρος του άλλου οξέος.

Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το NH_4^+, σε όλες τις σταθερές ισορροπίας που εμφανίζεται η $[NH_4^+]$ αντικαθίσταται η συνολική συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ στο διάλυμα.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ, ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Διαθέτουμε αραιό διάλυμα ασθενούς οξέος HA. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ένα από τα ακόλουθα σώματα ή διαλύματα I - V:
I. Ποσότητα HCl(g)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
II. Ποσότητα άλατος NaA(s)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
III. Ποσότητα NaCl(s)**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
IV. Ποσότητα διαλύματος KNO_3**.**
V. Επιπλέον ποσότητα του HA**, χωρίς μεταβολή όγκου.**
Να εξηγήσετε πώς θα μεταβληθούν με κάθε μία από τις προσθήκες αυτές, η σταθερά ιοντισμού K_a **του** HA**, ο βαθμός ιοντισμού του** HA**, το** pH **του διαλύματος και η συγκέντρωση των ιόντων** A^-**.** θ **= σταθ.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Σε όλες τις περιπτώσεις η σταθερά ιοντισμού του ΗΑ δεν μεταβάλλεται καθόσον θεωρούμε ότι εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

Η ισορροπία ιοντισμού του ΗΑ οδεύει προς τα αριστερά με αποτέλεσμα ο ιοντισμός του ΗΑ να περιορίζεται.

I. Με την προσθήκη του αέριου HCl έχουμε Ε.Κ.Ι.:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Le Chatelier

Λόγω της Ε.Κ.Ι. επέρχεται μείωση του βαθμού ιοντισμού α του ΗΑ καθώς επίσης και μείωση της $[A^-]$. Η $[H_3O^+]$ λόγω του ιοντισμού του HCl αυξάνεται και επομένως το pH μειώνεται.

Με την προσθήκη του στερεού NaA έχουμε πάλι επίδραση κοινού ιόντος (A^-), λόγω της οποίας η ισορροπία ιοντισμού του ΗΑ οδεύει προς τα αριστερά. Η υδρόλυση των ιόντων A^- θεωρείται αμελητέα.

II. Προσθήκη NaA(s):

$$NaA \rightarrow A^- + Na^+$$

$$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$$

Le Chatelier

Με τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα αριστερά, ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, όπως και η $[H_3O^+]$, με αποτέλεσμα το διάλυμα να γίνεται λιγότερο όξινο και το pH να αυξάνεται. Η $[A^-]$ αυξάνεται λόγω της προσθήκης νέας ποσότητας ιόντων A^- από τη διάσταση του άλατος.

III. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι. και εφόσον ο όγκος του διαλύματος είναι σταθερός, καμία από τις εξεταζόμενες παραμέτρους δε μεταβάλλεται.

Νόμος αραίωσης του Ostwald

IV. Δεν υπάρχει Ε.Κ.Ι., αλλάζει όμως ο όγκος του διαλύματος (αραίωση). Έτσι, ο βαθμός ιοντισμού και το pH αυξάνεται (τείνει προς το ουδέτερο), ενώ η $[A^-]$ μειώνεται (γιατί;).

V. Πάλι δεν έχουμε Ε.Κ.Ι. αλλά με την αύξηση της συγκέντρωσης του ΗΑ ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, το pH μειώνεται και η $[A^-]$ αυξάνεται (γιατί;).

Συνοπτικά οι μεταβολές παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

	α	K_a(HA)	pH	$[A^-]$
I.	▼	–	▼	▼
II.	▼	–	▲	▲
III.	–	–	–	–
IV.	▲	–	▲	▼
V.	▼	–	▼	▲

2. **Διαθέτουμε** 400 mL **διαλύματος (**Δ1**)** CH_3COOH 0,05 M**.**
α) Ποιο το pH του διαλύματος (Δ1**) και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του** CH_3COOH**;**
β) Προσθέτουμε 0,04 mol $CH_3COONa(s)$**, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Ποιο το** pH **του διαλύματος (**Δ2**) που προκύπτει και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του** CH_3COOH **στο διάλυμα αυτό;**
$K_a(CH_3COOH) = 2\cdot10^{-5}$**. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι** $\theta = 25\ ^oC$**.**

ΛΥΣΗ
α) Διάλυμα Δ1:

mol/L	CH_3COOH	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	CH_3COO^-
	0,05 – x			x		x

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{x^2}{0,05} = 2\cdot10^{-5}\ ,\ x = 10^{-3}\ M,\ pH = 3.$$

$$\alpha = \frac{x}{c} = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,02$$

β) Το τελικό διάλυμα περιέχει CH_3COOH 0,05 M και CH_3COONa σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,04}{0,4} = 0,1\ M$$

mol/L	CH_3COONa	→	CH_3COO^-	+	Na^+
	0,1		0,1		0,1

mol/L	CH_3COOH	+ H_2O	⇌	CH_3COO^-	+	H_3O^+
Ισορροπία	0,05 – y			0,1 + y		y

Κατά την Ε.Κ.Ι. δεν λαμβάνουμε υπ' όψη μας την αντίδραση των ιόντων CH_3COO^- με το νερό (υδρόλυση) !

Θα θεωρήσουμε τις εξής προσεγγίσεις:

$$[CH_3COOH] = 0,05 - y \approx 0,05\ M,\ [CH_3COO^-] = 0,1 + y \approx 0,1\ M$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{[H_3O^+]\cdot0,1}{0,05} = 2\cdot10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 10^{-5}\ M \Rightarrow pH = 5$$

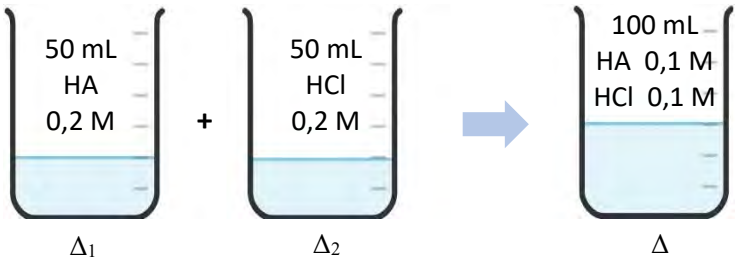
$$\alpha = \frac{y}{c} = \frac{10^{-5}}{0,05} = 2\cdot10^{-4}$$

3. **Αναμιγνύουμε δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα ασθενούς οξέος** HA 0,2 M **όγκου** 50 mL **και ένα διάλυμα** HCl 0,2 M **όγκου** 50 mL**. Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του** HA**, καθώς και το** pH **στο τελικό διάλυμα.**
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_a(HA) = 10^{-5}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**.**

ΛΥΣΗ
Εφαρμόζουμε τις σχέσεις της αραίωσης για να υπολογίσουμε τις συγκεντρώσεις στο τελικό διάλυμα:

Για το HA: $c_1 \cdot V_1 = c_1' \cdot (V_1 + V_2)$, $0{,}2 \cdot 0{,}05 = c_1' \cdot 0{,}1$, $c_1' = 0{,}1$ M
Για το HCl: $c_2 \cdot V_2 = c_2' \cdot (V_1 + V_2)$, $0{,}2 \cdot 0{,}05 = c_2' \cdot 0{,}1$, $c_2' = 0{,}1$ M

Όταν οι διαλυμένες ουσίες στα δύο διαλύματα είναι διαφορετικές, εφαρμόζουμε δύο φορές τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων. Όχι τη σχέση ανάμιξης!



Με την ανάμιξη των 2 διαλυμάτων έχουμε την Ε.Κ.Ι., που περιγράφεται με τις παρακάτω εξισώσεις:

mol/L	HCl	+ H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	0,1			0,1		0,1

mol/L	**HA**	+ **H_2O**	⇌	**A^-**	+	**H_3O^+**
Ισορροπία	0,1 – y			y		0,1 + y

Στην ισορροπία οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων που εμφανίζονται στο διάλυμα είναι: [HA] = 0,1 − y ≈ 0,1 M (επειδή ο ιοντισμός του HA είναι μικρός και, παράλληλα, έχει περιοριστεί σημαντικά, λόγω της Ε.Κ.Ι.), $[H_3O^+]$ = 0,1 + y ≈ 0,1 M, $[A^-]$ = y.

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]} = 10^{-5} = \frac{0{,}1\cdot y}{0{,}1},\ y = 10^{-5}$$

Άρα, ο βαθμός ιοντισμού του HA είναι: $\alpha = \frac{y}{c} = \frac{10^{-5}}{0{,}1} = 10^{-4}$

Η συγκέντρωση των $[H_3O^+]$ στο τελικό διάλυμα είναι: $[H_3O^+]$ = 0,1 M. Επομένως: pH = – log 0,1 = 1.

Οι αμίνες, RNH_2, λειτουργούν στα υδατικά τους διαλύματα ως ασθενείς βάσεις.

4. Διάλυμα όγκου 500 mL **περιέχει μεθυλαμίνη (**CH_3NH_2**)** 0,1 M**.**
α) Ποιο το pH **του διαλύματος αυτού;**
β) Ποιο θα είναι το pH **του διαλύματος που θα προκύψει μετά την προσθήκη** 0,05 mol HCl(g)**;**
γ) Ποιο θα ήταν το pH του διαλύματος που θα προέκυπτε αν αντί για 0,05 mol HCl(g) **προσθέταμε** 0,1 mol HCl**;**
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Με την προσθήκη του HCl(g) **η μεταβολή όγκου του διαλύματος είναι αμελητέα. Για τη** CH_3NH_2 **να θεωρηθεί ότι** $K_b = 10^{-4}$**. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι** $\theta = 25\ ^oC$ **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ
α) Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:

mol/L	**CH_3NH_2**	+ **H_2O**	⇌	**$CH_3NH_3^+$**	+	**OH^-**
Ισορροπία	0,1 – x			x		x

Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού για την CH_3NH_2 και με τη θεώρηση της προσέγγισης: 0,1 – x ≈ 0,1 M, προκύπτει:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{c}\ ,\ 10^{-4} = \frac{[OH^-]^2}{0,1},\ [OH^-] = 10^{-2,5}\ M$$

Επομένως: pOH = 2,5, pH = 11,5.

β) Τα 500 mL του διαλύματος CH_3NH_2 περιέχουν: $n = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05$ mol, οπότε από την αντίδραση εξουδετέρωσης, προκύπτει:

mol	CH_3NH_2	+	HCl	→	CH_3NH_3Cl
Αρχικά	0,05		0,05		–
Μεταβολές	– 0,05		–0,05		0,05
Τελικά	–		–		0,05

Επομένως, στο διάλυμα εμφανίζεται τελικά μόνο το άλας CH_3NH_3Cl ως διαλυμένη ουσία, σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{0,05}{0,5} = 0,1\,M$$

mol/L	CH_3NH_3Cl	→	$CH_3NH_3^+$	+	Cl^-
	0,1 M		0,1 M		0,1 M

mol/L	$CH_3NH_3^+$	+	H_2O	⇌	CH_3NH_2	+	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – y				y		y

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος $CH_3NH_3^+$ είναι: $K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$

Επομένως, θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση, έχουμε:

$$10^{-10} = \frac{y^2}{0,1} \Rightarrow y = [H_3O^+] = 10^{-5,5}\ M \Rightarrow pH = 5,5$$

γ) Με την προσθήκη 0,1 mol HCl έχουμε περίσσεια οξέος:

mol	CH_3NH_2	+	HCl	→	CH_3NH_3Cl
Αρχικά	0,05		0,1		–
Μεταβολές	– 0,05		– 0,05		0,05
Τελικά	–		0,05		0,05

Στο διάλυμα εμφανίζονται τελικά 0,05 mol CH_3NH_3Cl (c = 0,1 M) καθώς επίσης και 0,05 mol HCl (c = 0,1 M).

mol/L	HCl	+	H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	0,1				0,1		0,1

mol/L	$CH_3NH_3^+$	+	H_2O	⇌	CH_3NH_2	+	H_3O^+
Ισορροπία	0,1 – ω				ω		0,1 + ω

Προσοχή ! Στην περίπτωση που έχουμε ισχυρό και ασθενές οξύ και ισχύει η προσέγγιση, δεν χρειάζεται να αντικαταστήσουμε για τον υπολογισμό του pH στη σταθερά ιοντισμού του ασθενούς οξέος.

Στην ισορροπία ισχύει: $[H_3O^+] = 0,1 + \omega$. Επειδή το $CH_3NH_3^+$ είναι πολύ ασθενές οξύ, τα ιόντα $CH_3NH_3^+$ που ιοντίζονται είναι αμελητέα (η επίδραση κοινού ιόντος τα κάνει ακόμα λιγότερα) θα ισχύει: $[H_3O^+] = 0,1 + \omega \approx 0,1$ M. Επομένως:

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log 0,1 = 1$$

5. Διαθέτουμε τα υδατικά διαλύματα Δ1, Δ2 και Γ. Το διάλυμα Δ1 περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ 0,1 Μ**, το διάλυμα Δ2 το ασθενές οξύ** ΗΒ 0,1 Μ**, ενώ το διάλυμα Δ3 περιέχει και τα δύο ασθενή οξέα** ΗΑ **και** ΗΒ **σε συγκεντρώσεις** 0,1 Μ **το καθένα.**
α) Ποιοι οι βαθμοί ιοντισμού των οξέων ΗΑ **και** ΗΒ **στα διαλύματα** Δ1 **και** Δ2**;**
β) Στο διάλυμα Δ3 **να υπολογιστούν:**
i. Το pH**.**
ii. Οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων.
Δίνονται: $K_a(HA) = 9\cdot10^{-6}$ **και** $K_a(HB) = 10^{-6}$**. Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Με εφαρμογή του νόμου του Ostwald στην προσεγγιστική του μορφή, προκύπτει:

$$K_a(HA) = \alpha_1^2 \cdot 0,1 \Rightarrow \alpha_1^2 = \frac{9\cdot10^{-6}}{0,1} \Rightarrow \alpha_1 = 3\cdot10^{-2,5}$$

$$K_a(HB) = \alpha_2^2 \cdot 0,1 \Rightarrow \alpha_2^2 = \frac{10^{-6}}{0,1} \Rightarrow \alpha_2 = 10^{-2,5} = 3,16\cdot10^{-3}$$

β) Στο διάλυμα Δ3 έχουμε επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι):

mol/L	**HA + H_2O ⇌**		**H_3O^+**	**+ A^-**
	0,1 – x		x	x
mol/L	**HB + H_2O ⇌**		**H_3O^+**	**+ B^-**
	0,1 – y		y	y

Ιοντική ισορροπία: $[HA] = 0,1 - x$, $[A^-] = x \Rightarrow [H_3O^+] = x + y \Rightarrow [HB] = 0,1 - y \Rightarrow [B^-] = y$

Αν σε ένα διάλυμα υπάρχουν δύο ή περισσότεροι ηλεκτρολύτες που έχουν ένα κοινό ιόν, π.χ. το H_3O^+, σε όλες τις σταθερές ισορροπίας που εμφανίζεται η $[H_3O^+]$ αντικαθίσταται η συνολική συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ στο διάλυμα.

Θεωρώντας τις προσεγγίσεις: $0,1 - x \approx 0,1$ M και $0,1 - y \approx 0,1$ M, έχουμε:

$$K_a(HA) = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]}, \quad 9\cdot10^{-6} = \frac{x(x+y)}{0,1} \quad (1)$$

$$K_a(HB) = \frac{[H_3O^+]\cdot[B^-]}{[HB]}, \quad 10^{-6} = \frac{y(x+y)}{0,1} \quad (2)$$

Παρατηρούμε ότι με την επίδραση κοινού ιόντος επέρχεται μείωση του βαθμού ιοντισμού και των 2 ασθενών οξέων και ιδιαίτερα του ασθενέστερου οξέος ΗΒ.

Από τις εξισώσεις (1) και (2) με <u>πρόσθεση κατά μέλη</u> προκύπτει:

$$(x + y)^2 = 10^{-6} \Rightarrow x + y = 10^{-3} \Rightarrow pH = 3$$
$$x = 9\cdot10^{-4} \text{ M} \Rightarrow y = 10^{-4} \text{ M}$$

Για τους βαθμούς ιοντισμού των δύο οξέων, έχουμε:

$$\alpha_{HA} = \frac{x}{0,1} = 9\cdot10^{-3} \quad \text{και} \quad \alpha_{HB} = \frac{y}{0,1} = 10^{-3}$$

6. Διαθέτουμε διάλυμα NH_3 0,05 M **όγκου** 100 mL **με** pH = 11 **(διάλυμα** Δ1**).**
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού K_b **της** NH_3**, καθώς και ο βαθμός ιοντισμού της (**α**) στο διάλυμα** Δ1**.**
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε το διάλυμα (Δ1**) με ένα διάλυμα** NH_4Cl 0,05 M **(διάλυμα** Δ2**), ώστε το τελικό διάλυμα (**Δ3**) που θα προκύψει να έχει** pH = 9**;**
γ) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού (α'**) της** NH_3 **στο διάλυμα** Δ3**;**
$K_w = 10^{-14}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Για το διάλυμα Δ1 έχουμε:

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ιοντική ισορροπία	0,05 – x				x		x

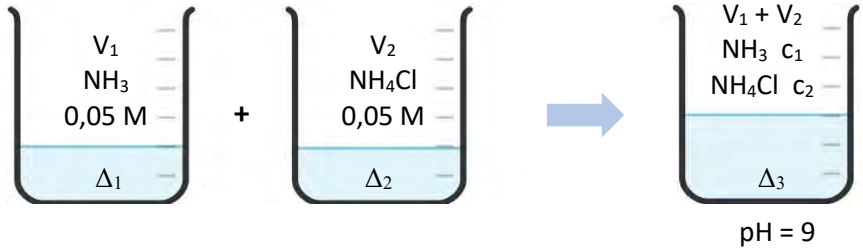
pH = 11, pOH = 14 – 11 = 3, $[OH^-] = x = 10^{-3}$ M

Θεωρώντας την προσέγγιση: 0,05 – x ≈ 0,05 M, έχουμε:

$$K_b = \frac{x^2}{0,05} = \frac{10^{-6}}{0,05} = 2\cdot10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{10^{-3}}{0,05} = 0,02$$

β) Έστω V_1 ο όγκος του διαλύματος Δ1 και V_2 ο όγκος του διαλύματος (Δ2) NH_4Cl 0,05 M.



Εκφράζουμε τις συγκεντρώσεις της NH_3 και του NH_4Cl στο τελικό διάλυμα:

NH_3: $0,05\cdot V_1 = c_1\cdot(V_1 + V_2)$ (1)
NH_4Cl: $0,05\cdot V_2 = c_2\cdot(V_1 + V_2)$ (2)

Θα έχουμε λοιπόν Ε.Κ.Ι. που εκφράζεται με τις χημικές εξισώσεις:

mol/L		NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
		c_2		c_2		c_2

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	c_1 – y				c_2 + y		y

Όταν τα διαλύματα που αναμιγνύουμε περιέχουν διαφορετικές διαλυμένες ουσίες που δεν αντιδρούν, οι τελικές συγκεντρώσεις υπολογίζονται με βάση τον τύπο: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, ξεχωριστά για τις δύο διαλυμένες ουσίες.

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$[NH_3] = c_1 - y \approx c_1$, $[NH_4^+] = c_2 + y \approx c_2$

Καθώς το διάλυμα Δ3 έχει pH = 9, θα ισχύει:

$pOH = 14 - 9 = 5$, $[OH^-] = 10^{-5}$ M

$$K_b = 2\cdot 10^{-5} = \frac{c_2\cdot[OH^-]}{c_1} = \frac{c_2\cdot 10^{-5}}{c_1},\ c_2 = 2c_1 \quad (3)$$

Διαιρώντας τις (1) και (2) κατά μέλη και με τη χρήση της (3) προκύπτει:

$$\frac{V_2}{V_1} = 2$$

γ) Από τη σχέση (1) προκύπτει:

$$c_1 = \frac{0,05\cdot V_1}{3\cdot V_1} = \frac{0,05}{3}\ \text{M}$$

Προσοχή! Όταν έχουμε Ε.Κ.Ι. δεν ισχύει ο νόμος αραίωσης του Ostwald.

$$\alpha' = \frac{y}{c_1} = \frac{10^{-5}}{\frac{0,05}{3}} = 6\cdot 10^{-4}$$

7. 0,04 mol NH_4Cl **και** 0,1 mol CH_3NH_3Cl **διαλύονται μαζί σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου** 500 mL**. Ποιο το** pH **του διαλύματος;**
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού της NH_3 **και της** CH_3NH_2**, αντίστοιχα ίσες με** 10^{-5} **και** 10^{-4}**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.** $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

ΛΥΣΗ

Υπολογίζουμε, αρχικά, τις συγκεντρώσεις των δύο αλάτων:

$$c_1 = \frac{n}{V} = \frac{0,04}{0,5} = 0,08\ \text{M} \qquad c_2 = \frac{0,1}{0,5} = 0,2\ \text{M}$$

mol/L	NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+	Cl^-	
	0,08 M		0,08 M		0,08 M	

mol/L	CH_3NH_3Cl	$\rightarrow$	$CH_3NH_3^+$	+	Cl^-	
	0,2 M		0,2 M		0,2 M	

mol/L	NH_4^+	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_3	+	H_3O^+
	0,08 – x			x		x
mol/L	$CH_3NH_3^+$	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	CH_3NH_2	+	H_3O^+
	0,2 – y			y		y

Στην ισορροπία, επομένως, θα έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$[NH_4^+] = 0,08 - x \approx 0,08$ M, $[NH_3] = x$, $[CH_3NH_3^+] = 0,2 - y \approx 0,2$ M,
$[CH_3NH_2] = y$, $[H_3O^+] = x + y$

$$K_a(NH_4^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-5}} = 10^{-9},\ K_a(CH_3NH_3^+) = \frac{10^{-14}}{10^{-4}} = 10^{-10}$$

Έχουμε, λοιπόν, «αμοιβαία» επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.), του ιόντος H_3O^+. Από τις σταθερές ιοντισμού των δύο ασθενών οξέων και θεωρώντας τις κατάλληλες προσεγγίσεις, προκύπτουν:

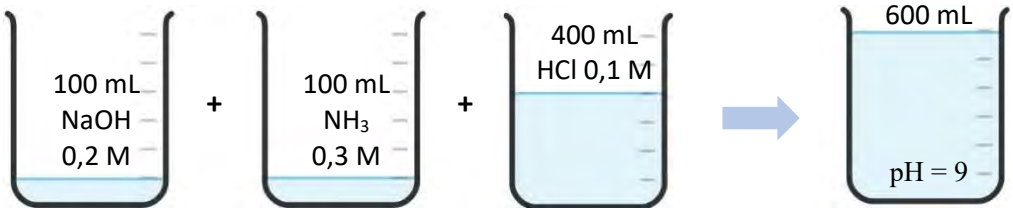
$$10^{-9} = \frac{x\cdot(x+y)}{0{,}08},\ x\cdot(x+y) = 0{,}8\cdot10^{-10}$$

$$10^{-10} = \frac{y\cdot(x+y)}{0{,}2},\ y\cdot(x+y) = 0{,}2\cdot10^{-10}$$

Με πρόσθεση κατά μέλη: $x + y = 10^{-5}$, οπότε $pH = -\log10^{-5} = 5$

8. Αναμιγνύουμε τρία διαλύματα, ένα διάλυμα NaOH 0,2 M **όγκου** 100 mL**, ένα διάλυμα** NH_3 0,3 M **όγκου επίσης** 100 mL **και ένα διάλυμα** HCl 0,1 M **όγκου** 400 mL**. Προκύπτει τελικά διάλυμα όγκου** 600 mL **με** pH = 9**. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού (K_b) της** NH_3**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι** $\theta = 25\ ^oC$ **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ



Υπολογίζουμε αρχικά τις ποσότητες των δύο βάσεων NaOH και NH_3 καθώς και του οξέος HCl στα διαλύματά τους:

NaOH: $n_1 = 0{,}2\cdot0{,}1 = 0{,}02$ mol
NH_3: $n_2 = 0{,}3\cdot0{,}1 = 0{,}03$ mol
HCl: $n_3 = 0{,}1\cdot0{,}4 = 0{,}04$ mol

Για την εξουδετέρωση της ισχυρής βάσης ισχύει:

mol	NaOH	+	HCl	→	NaCl	+	H_2O
Αρχικά	0,02		0,04		–		
Μεταβολές	− 0,02		− 0,02		0,02		
	–		0,02		0,02		

Η ποσότητα του οξέος που περίσσεψε εξουδετερώνει μέρος της ασθενούς βάσης:

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	0,03		0,02		–
Μεταβολές	− 0,02		− 0,02		0,02
	0,01		–		0,02

Τελικά, απομένει το άλας NaCl (που δεν επηρεάζει την τιμή του pH, καθώς κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύονται), η περίσσεια της NH_3 σε συγκέντρωση 0,01/0,6 = 1/60 M και το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση 0,02/0,6 = 2/60 M.

mol/L		NH_4Cl	$\rightarrow$	NH_4^+	+ Cl^-
		2/60		2/60	2/60
mol/L	**NH_3**	**+ H_2O**	**$\rightleftharpoons$**	**NH_4^+**	**+ OH^-**
Ισορροπία	1/60 – y			2/60 + y	y

Τελικά, στην ισορροπία έχουμε τις εξής συγκεντρώσεις:

$[NH_3] = (1/60) - y \approx 1/60$ M, $[NH_4^+] = (2/60) + y \approx 2/60$ M

Καθώς για το Δ3 ισχύει pH = 9, θα έχουμε:

$pOH = 14 - 9 = 5$, $[OH^-] = 10^{-5}$ M

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]} = \frac{\frac{2}{60}\cdot 10^{-5}}{\frac{1}{60}} = 2\cdot 10^{-5}$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ = 25 °C (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για… νέους λύτες

5.1. Όταν μικρή ποσότητα ισχυρού οξέος (π.χ. HCl) προστεθεί σε υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ, σε σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή του όγκου του, ο βαθμός ιοντισμού *α* του ασθενούς οξέος
Α) παραμένει σταθερός Β) αυξάνεται
Γ) μειώνεται Δ) τείνει στη μονάδα
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5.2. Ποιο από τα παρακάτω μεγέθη θα αυξηθεί αν σε διάλυμα $CH_3COOH(aq)$ προστεθεί HCl(g), χωρίς άλλη μεταβολή;
Α) Η $[H_3O^+]$ Β) Το pH
Γ) Ο βαθμός ιοντισμού α Δ) Η σταθερά ιοντισμού K_a
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5.3. Με τη διάλυση ποσότητας NaOH(s) σε υδατικό διάλυμα NH_3, χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος:
Α) το pH αυξάνεται ενώ η $[NH_4^+]$ μειώνεται
Β) η $[H_3O^+]$ μειώνεται ενώ η $[NH_4^+]$ αυξάνεται
Γ) οι $[H_3O^+]$ και $[NH_4^+]$ αυξάνονται
Δ) το pH μειώνεται ενώ η $[NH_4^+]$ δε μεταβάλλεται

5.4. Δίνεται υδατικό διάλυμα HF 0,1 M. Σε ποια από τις ακόλουθες μεταβολές, υπό σταθερή θερμοκρασία, παραμένει σταθερός ο βαθμός ιοντισμού του HF;
Α) Προσθήκη νερού
Β) Προσθήκη στερεού NaCl, χωρίς μεταβολή του όγκου
Γ) Προσθήκη στερεού NaF, χωρίς μεταβολή του όγκου
Δ) Προσθήκη αερίου HCl, χωρίς μεταβολή του όγκου
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5.5. Δίνεται υδατικό διάλυμα HCOOH 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω προσθήκες στο διάλυμα αυτό θα οδηγήσει σε αύξηση του βαθμού ιοντισμού του HCOOH;
Α) Προσθήκη στερεού HCOOK(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Β) Προσθήκη μικρής ποσότητας HNO_3, χωρίς αλλαγή στον όγκο του διαλύματος
Γ) Προσθήκη υδατικού διαλύματος NaCl
Δ) Καμία από τις παραπάνω

5.6. Σε διάλυμα $NH_3(aq)$ προστίθεται ποσότητα $NH_4Cl(s)$, χωρίς μεταβολή όγκου. Με την προσθήκη αυτή:
Α) ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 θα μείνει ο ίδιος
Β) το pH του διαλύματος θα αυξηθεί
Γ) η $[NH_4^+]$ θα αυξηθεί
Δ) η $[OH^-]$ θα αυξηθεί

5.7. Τι από τα παρακάτω πρέπει να προστεθεί σε διάλυμα HCOOH(aq), ώστε ο βαθμός ιοντισμού του να μειωθεί;
Α) HCl(g), χωρίς μεταβολή όγκου
Β) NaCl(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Γ) NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου
Δ) H_2O

5.8. Σε υδατικό διάλυμα CH_3NH_2 0,1 M προστίθεται ποσότητα CH_3NH_3Cl, χωρίς αισθητή μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Με την προσθήκη αυτή:
Α) Το pH του διαλύματος αυξάνεται
Β) Ο βαθμός ιοντισμού της CH_3NH_2 αυξάνεται
Γ) Η $[OH^-]$ του διαλύματος αυξάνεται
Δ) Το pH του διαλύματος μειώνεται

5.9. Τι θα συμβεί στο pH του διαλύματος και στο βαθμό ιοντισμού του CH_3COOH με την προσθήκη 0,01 mol HCl(g) σε διάλυμα $CH_3COOH(aq)$ 0,1 M, χωρίς άλλη μεταβολή;
Α) Το pH και το ποσοστό ιοντισμού αυξάνονται
Β) Το pH μειώνεται αλλά το ποσοστό ιοντισμού αυξάνεται
Γ) Το pH αυξάνεται αλλά το ποσοστό ιοντισμού μειώνεται
Δ) Το pH και το ποσοστό ιοντισμού μειώνονται

5.10. Σε διάλυμα NH_3 προστίθεται η απαιτούμενη για την εξουδετέρωση ποσότητα HCl(g), χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Τι από τις παρακάτω ισχύει;
Α) Ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μένει σταθερός
Β) Πρακτικά, όλη η NH_3 μετατρέπεται σε NH_4^+
Γ) Ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 μειώνεται
Δ) Το pH του διαλύματος αυξάνεται

5.11. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα στους 25 °C. Το διάλυμα $Δ_1$, που περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ συγκέντρωσης 0,1 M, το διάλυμα $Δ_2$, που περιέχει το ασθενές οξύ ΗΒ συγκέντρωσης 0,1 M και το διάλυμα $Δ_3$, που περιέχει και τα δύο παραπάνω οξέα σε συγκεντρώσεις 0,1 M και 0,1 M. Ποια από τις παρακάτω προτάσεις ισχύει;
Α) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$ είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$. Αντίθετα, ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$.
Β) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$. Αντίθετα, ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$ είναι μεγαλύτερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$.
Γ) Ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_3$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΑ στο $Δ_1$ και ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_3$ είναι μικρότερος από το βαθμό ιοντισμού του ΗΒ στο $Δ_2$.
Δ) Οι σταθερές ιοντισμού και των δύο οξέων στο $Δ_3$ είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού στα $Δ_1$ και $Δ_2$.

5.12. Να εξηγήσετε αν οι προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστές ή όχι. Σε όλες τις προσθήκες η μεταβολή όγκου είναι αμελητέα.
Α) Αν σε διάλυμα $NH_3(aq)$ προστεθεί NaOH(s), ο ιοντισμός της NH_3 μειώνεται, ενώ το pH του διαλύματος αυξάνεται.
Β) Αν σε ένα διάλυμα HCOOH(aq) διαλύσουμε ποσότητα HCOOK(s) το pH αυξάνεται.
Γ) Αν σε διάλυμα $NH_4Cl(aq)$ διαλύσουμε ποσότητα $NH_3(g)$, παρεμποδίζεται η υδρόλυση των ιόντων NH_4^+.

5.13. Η πυριδίνη (C_5H_5N) είναι οργανική ένωση, διαλυτή στο νερό, με ιδιότητες ασθενούς μονοπρωτικής βάσης. Σε διάλυμα πυριδίνης διαλύεται μικρή ποσότητα του άλατός της $C_5H_5NHNO_3$, χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Να εξηγήσετε πώς θα μεταβληθούν:
α) Η θέση της ισορροπίας ιοντισμού της πυριδίνης.
β) Ο βαθμός ιοντισμού της πυριδίνης.
γ) Η σταθερά ιοντισμού K_b της πυριδίνης.
δ) Η $[H_3O^+]$ του διαλύματος.
ε) Το pH του διαλύματος.

5.14. α) Υδατικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c_o και το άλας NaA σε συγκέντρωση $c_{αλ}$. Να αποδείξετε τη σχέση: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_{αλ})$.
β) Υδατικό διάλυμα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση $c_β$ και το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση $c_{αλ}$. Να αποδείξετε τη σχέση: $[OH^-] = K_b \cdot (c_β/c_{αλ})$.
γ) Διάλυμα περιέχει τα δύο ασθενή οξέα ΗΑ και ΗΒ σε συγκεντρώσεις 1 Μ το καθένα. Να δείξετε ότι η $[H_3O^+]$ δίνεται από τη σχέση: $[H_3O^+]^2 = K_a(HA) + K_a(HB)$, όπου $K_a(HA)$ και $K_a(HB)$ οι σταθερές ιοντισμού των δύο οξέων.
Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

5.15. α) Σε διάλυμα μονοπρωτικού οξέος ΗΑ με pH = 2 προσθέτουμε μικρή ποσότητα άλατος NaA χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και του pH. Το οξύ ΗΑ είναι ισχυρό ή ασθενές; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Σε διάλυμα οξέος ΗΒ προσθέτουμε ποσότητα άλατος NaB(s), χωρίς μεταβολή όγκου και χωρίς αλλαγή της θερμοκρασίας, οπότε παρατηρείται αύξηση του pH του διαλύματος. i. Να εξηγήσετε αν το οξύ ΗΒ είναι ασθενές ή ισχυρό. Τι θα πάθει ο βαθμός ιοντισμού του ΗΒ με την προσθήκη του NaB(s); ii. Ποια άλλη ουσία – όχι άλας – θα μπορούσε να προστεθεί, επίσης χωρίς αλλαγή όγκου, με ανάλογα αποτελέσματα στο βαθμό ιοντισμού του ΗΒ; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

5.16. Σε υδατικό σύστημα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightleftharpoons AgCl(s)$$

α) Στο σύστημα διαλύουμε ποσότητα HCl, χωρίς μεταβολή στον όγκο και στη θερμοκρασία. Με τη διάλυση αυτή:
Α) η ποσότητα του AgCl(s) δεν θα μεταβληθεί
Β) η ποσότητα του AgCl(s) θα αυξηθεί
Γ) η $[Ag^+]$ θα παραμείνει σταθερή
Δ) η $[Cl^-]$ θα μειωθεί
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Για καλούς… λύτες

5.17. Διάλυμα περιέχει δύο ασθενή οξέα ΗΑ ($pK_{a1} = 2,86$) και ΗΒ ($pK_{a2} = 4,11$) σε ίσες συγκεντρώσεις. Στο διάλυμα αυτό ισχύουν:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \lambda_1 \text{ και } \frac{[B^-]}{[HB]} = \lambda_2$$

α) Να συγκρίνετε το λ_1 με το λ_2 (μεγαλύτερο, μικρότερο, ίσο).
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Προβλήματα

5.18. Να υπολογιστεί το pH υδατικού διαλύματος που περιέχει CH_3NH_2 0,05 Μ και CH_3NH_3Cl 0,2 Μ.
Για την CH_3NH_2, $K_b = 4 \cdot 10^{-4}$. Το διάλυμα έχει θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

5.19. Διάλυμα $NH_3(aq)$ 0,1 Μ έχει βαθμό ιοντισμού α = 0,01. Πόσα mol άλατος $NH_4Cl(s)$, χωρίς μεταβολή όγκου, πρέπει να προστεθούν σε 500 mL του παραπάνω διαλύματος, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH του διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 9;
$K_w = 10^{-14}$. θ = 25 °C. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

5.20. Σε 1 L διαλύματος περιέχονται 0,6 g οξικού οξέος (CH_3COOH) και 0,82 g οξικού νατρίου (CH_3COONa).
α) Ποιο είναι το pH του διαλύματος;
β) Ποιο θα ήταν το pH, αν το διάλυμα περιείχε μόνο 0,6 g οξικού οξέος;
γ) Ποιο θα ήταν το pH, αν το διάλυμα περιείχε μόνο 0,82 g CH_3COONa;
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ = 25 °C.

5.21. Διαθέτουμε διάλυμα (Δ_1) όγκου 200 mL που περιέχει HCOOH σε συγκέντρωση 1 Μ.
α) Ποιο το pH και ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα Δ_1;
β) Σε όλη την ποσότητα του Δ_1 προστίθενται 0,2 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα Δ_2. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ_2 καθώς και ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα αυτό.
θ = 25 °C. $K_a(HCOOH) = 10^{-4}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.22. Διάλυμα (Δ_1) HCOOH συγκέντρωσης 1 Μ και όγκου 1 L έχει pH = 2.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του HCOOH καθώς και ο βαθμός ιοντισμού του στο διάλυμα Δ_1.
β) Σε όλη την ποσότητα του διαλύματος Δ_1 προσθέτουμε λ mol HCOONa οπότε προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_2) όγκου 1 L με pH = 4.
i. Ποια η τιμή του λ;
ii. Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH στο διάλυμα Δ_2;
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. θ = 25 °C.

5.23. 100 mL διαλύματος CH_3NH_2 0,5 Μ αναμιγνύονται με 400 mL διαλύματος CH_3NH_3Cl 0,5 Μ και προκύπτει διάλυμα όγκου 500 mL με pH = 10.
Να υπολογίσετε:
α) Τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων που υπάρχουν στο τελικό διάλυμα.
β) Τη σταθερά K_b της CH_3NH_2 καθώς και τη σταθερά K_a του ιόντος $CH_3NH_3^+$, στους 25 °C.
Να θεωρηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

5.24. Σε διάλυμα NH_3 0,5 M όγκου 250 mL προσθέτουμε 250 mL διαλύματος HCl 0,3 M. Να υπολογιστεί η $[OH^-]$ στο τελικό διάλυμα. Για την NH_3, $K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.25. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M με διάλυμα CH_3COONa 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5; $K_a(CH_3COOH) = 2 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.26. Διάλυμα CH_3COOH 0,4 M όγκου 400 mL αναμιγνύεται με διάλυμα NaOH 0,2 M όγκου 400 mL και προκύπτει διάλυμα (Δ) όγκου 800 mL. Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος (Δ). $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.27. Ποια η μεγαλύτερη και η μικρότερη ποσότητα NH_4Cl (σε mol) που μπορούμε να προσθέσουμε σε 250 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα στο οποίο να ισχύει: $9 \le pH \le 10$; $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.28. Διαθέτουμε διάλυμα (Υ1) ασθενούς οξέος ΗΑ, συγκέντρωσης c και όγκου V στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με α. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε διάλυμα HCl όγκου V και ίδιας συγκέντρωσης και προκύπτει νέο διάλυμα (Υ2), όγκου $2V$, στο οποίο ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με $\alpha/10$. Να υπολογιστεί η τιμή του α. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.29. Υδατικό διάλυμα, που περιέχει CH_3COOH συγκέντρωσης 1 M και HCOOH συγκέντρωσης 0,8 M, έχει θερμοκρασία 25 °C. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των H_3O^+ στο διάλυμα. Για το CH_3COOH: $K_a = 10^{-5}$ και για το HCOOH: $K_a = 10^{-4}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]

5.30. Διάλυμα περιέχει δύο ασθενή οξέα ΗΑ και ΗΒ σε συγκεντρώσεις από 0,1 M και έχει pH = 1.
α) Ποια η σταθερά ιοντισμού του ΗΒ, αν η σταθερά ιοντισμού του ΗΑ έχει τιμή 0,4;
β) Ποιο από τα δύο οξέα είναι ισχυρότερο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. $\theta = 25$ °C.

5.31. Σε ποσότητα διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 0,1 M διοχετεύεται αέριο HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, μέχρις ότου η συγκέντρωση του διαλύματος σε HCl να γίνει 0,01 M. Αν στο νέο διάλυμα ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ είναι ίσος με το 1/50 του αρχικού, να υπολογιστεί η σταθερά K_a του ΗΑ. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.32. Σε 250 mL διαλύματος HNO_2(aq) 0,1 M διαλύονται 0,05 mol $Mg(NO_2)_2$(s) χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει νέο διάλυμα (Δ). Να υπολογιστούν:
α) Το pH του διαλύματος (Δ).
β) Οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα (Δ).
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Για το HNO_2, $K_a(HNO_2) = 4 \cdot 10^{-4}$. $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Για δυνατούς… λύτες

5.33. Αναμιγνύουμε 200 mL διαλύματος NaOH 0,3 M με 300 mL διαλύματος KOH 0,1 M. Στο διάλυμα που προκύπτει διοχετεύουμε 1,12 L αέριας NH_3 μετρημένα σε STP, χωρίς να παρατηρηθεί αισθητή μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 καθώς και η συγκέντρωση των ιόντων NH_4^+ στο τελικό διάλυμα. $K_b(NH_3) = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.34. Διάλυμα NH_3 0,4 M όγκου 300 mL αναμιγνύεται με διάλυμα $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης c και όγκου 100 mL, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_1 με pH = 12.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση c και το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα Δ_1.
β) Όλη η ποσότητα του Δ_1 αραιώνεται με νερό και προκύπτει διάλυμα Δ_2 όγκου 4 L. Να υπολογίστε το pH του Δ_2, καθώς και το βαθμό ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα αυτό.
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.35. Διάλυμα όγκου 500 mL περιέχει NH_3 και NH_4Cl σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. Ποιον όγκο νερού πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα αυτό, ώστε στο νέο διάλυμα που θα προκύψει ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 να έχει τριπλασιαστεί σε σχέση με το αρχικό διάλυμα; Και τα δύο διαλύματα έχουν θερμοκρασία $\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.36. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα των ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ.
Διάλυμα Δ_1: ΗΑ(aq) 0,2 M, $\alpha_1 = 10^{-2,5}$.
Διάλυμα Δ_2: ΗΒ(aq) 0,2 M, $\alpha_2 = 2 \cdot 10^{-2,5}$.
Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα Δ_1 και Δ_2, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα Δ_3. Να υπολογιστούν:
α) Οι τιμές των σταθερών K_a των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) Το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Οι βαθμοί ιοντισμού των ΗΑ και ΗΒ στο διάλυμα Δ_3.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.37. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε δύο διαλύματα, ένα του οξέος ΗΑ 0,4 M και ένα άλλο του οξέος ΗΒ 1,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 3;
Για το ΗΑ: $K_a = 2 \cdot 10^{-6}$, ενώ για το ΗΒ: $K_a = 10^{-6}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.38. 50 mL διαλύματος CH_3NH_2 1 M αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ) όγκου 200 mL με pH = 12.
α) Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού της CH_3NH_2 και ο λόγος των βαθμών ιοντισμού πριν και μετά την αραίωση.
β) Σε 100 mL του διαλύματος (Δ) προστίθενται 100 mL διαλύματος HCl 0,2 M. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει.
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

5.39. Διαθέτουμε διάλυμα (Δ) HCOOH όγκου 200 mL με pH = 2 και $\alpha = 0{,}01$.
α) Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλύματος, καθώς και η σταθερά ιοντισμού του HCOOH.
β) Πόσα mL αερίου HCl(g), σε STP, πρέπει να διαλυθούν πλήρως σε 100 mL του διαλύματος Δ, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH να γίνει ίσος με 10^{-3}; Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
γ) Πόσα mol NaOH(s) πρέπει να προστεθεί στα υπόλοιπα 100 mL του διαλύματος Δ, χωρίς μεταβολή στον όγκο του, ώστε το pH του να μεταβληθεί κατά 2 μονάδες;
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^{o}C$.

5.40. Σε 300 mL διαλύματος CH_3COOH 0,2 M προσθέτουμε 0,02 mol μεταλλικού Mg(s) χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος οπότε συμβαίνει η αντίδραση με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$2CH_3COOH(aq) + Mg(s) \rightarrow (CH_3COO)_2Mg(aq) + H_2(g)$$

Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος που θα προκύψει μετά την αντίδραση. Για το CH_3COOH, $K_a = 2\cdot10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^{o}C$.

5.41. Διαλύουμε 0,01 mol οξέος ΗΑ καθώς και 0,015 mol οξέος ΗΒ σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα (Υ) όγκου 200 mL με pH = 1.
α) Αν η K_a του ΗΑ είναι ίση με 0,1, να αποδειχθεί ότι το ΗΒ είναι ισχυρό οξύ.
β) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ στο διάλυμα Υ;

5.42. Διάλυμα (Δ1) έχει όγκο V και περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c. Στο διάλυμα αυτό το οξύ ΗΑ παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού ίσο με α_1. Ένα άλλο διάλυμα Δ2 επίσης όγκου V περιέχει το ασθενές οξύ ΗΒ σε συγκέντρωση c στο οποίο το ΗΒ παρουσιάζει βαθμό ιοντισμού ίσο με α_2. Τα δύο προηγούμενα διαλύματα αναμειγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα Δ όγκου $2V$ στο οποίο οι βαθμοί ιοντισμού των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ είναι ίσοι με α_3 και α_4, αντίστοιχα. Αν K_{a1} και K_{a2} είναι οι αντίστοιχες σταθερές ιοντισμού των οξέων ΗΑ και ΗΒ, να αποδειχθούν οι παρακάτω σχέσεις (1) και (2).

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_{a1}}{K_{a2}}} \quad (1) \quad \text{και} \quad \frac{\alpha_3}{\alpha_4} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \quad (2)$$

Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

5.43. Σε διάλυμα του ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c ισχύει: $[A^-]/[HA] = 4$ και pH = 3.
α) Να υπολογιστούν:
i. Η σταθερά ιοντισμού του οξέος ΗΑ στους 25 °C.
ii. Η τιμή της συγκέντρωσης c.
iii. Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ στο παραπάνω διάλυμα.
β) Ένα άλλο υδατικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c και HCl σε συγκέντρωση c_1. Στο διάλυμα αυτό ισχύει: $[H_3O^+] = 6\cdot10^{-3}$ M. Να υπολογιστούν:
i. Η συγκέντρωση των ιόντων A^-.
ii. Ο βαθμός ιοντισμού του οξέος ΗΑ.
Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25\ ^{o}C$.

5.44. Υδατικό διάλυμα NH_3 (Υ1) συγκέντρωσης c με pH = 11 ισχύει: $[NH_3]/[NH_4^+] = 50$.
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού της NH_3 καθώς και τη συγκέντρωση c στο διάλυμα Υ1.
β) Σε 200 mL του Υ1 διαλύεται ποσότητα NaOH, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει νέο διάλυμα (Υ2) με pH = 13. Να υπολογίσετε:
i. Την ποσότητα (σε mol) του NaOH που προστέθηκε.
ii. Το λόγο $[NH_3]/[NH_4^+]$ στο διάλυμα (Υ2).
γ) Σε άλλα 200 mL του διαλύματος Υ1 προστίθενται 300 mL διαλύματος HCl(aq) συγκέντρωσης c_1 και προκύπτει διάλυμα NH_4Cl (διάλυμα Υ3). Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Υ3.
Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25\ ^{o}C$, όπου $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.45. Διάλυμα HCOOH 1 M έχει όγκο 100 mL και pH = 2. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,1 mol NaOH(s) και προκύπτει διάλυμα (Δ_1) όγκου επίσης 100 mL. Ένα άλλο διάλυμα CH_3COOH 0,1 M έχει όγκο 400 mL και pH = 3. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 0,04 mol NaOH(s) και προκύπτει διάλυμα (Δ_2) όγκου επίσης 400 mL. Αναμειγνύουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 και προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_3) με όγκο 500 mL. Να υπολογιστεί το pH του νέου διαλύματος Δ_3.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις ισχύουν οι σχετικές προσεγγίσεις.

5.46. Υδατικό διάλυμα (Δ) περιέχει NH_3 και CH_3NH_2 σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. Στο διάλυμα αυτό ισχύει $[NH_4^+] = [CH_3NH_3^+]$.
α) Να υπολογιστεί ο λόγος c_1/c_2.
β) Στο διάλυμα (Δ) προστίθεται η απαιτούμενη ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Στο νέο διάλυμα που προκύπτει να υπολογιστεί ο λόγος $[NH_3]/[CH_3NH_2]$.
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$, $K_b(CH_3NH_2) = 4\cdot10^{-4}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να γίνουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.47. Διαθέτουμε τα εξής διαλύματα Δ_1, Δ_2 και Δ_3.
Διάλυμα Δ_1: $Ba(OH)_2$ 0,03 M, όγκου 100 mL.
Διάλυμα Δ_2: HCl 0,04 M, όγκου 50 mL.
Διάλυμα Δ_3: ΗΑ (ασθενές οξύ) 0,1 M, όγκου 50 mL.
Τα τρία διαλύματα αναμιγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 5. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού του ΗΑ.
$K_w = 10^{-14}$, $\theta = 25\ ^{o}C$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.48. Διάλυμα θερμοκρασίας 25 °C περιέχει HCOOH(aq) και CH_3COOH(aq) σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. Στο διάλυμα αυτό ισχύει: $[HCOO^-] = [CH_3COO^-]$.
α) Με τη θεώρηση των κατάλληλων προσεγγίσεων να δείξετε τη σχέση,
$$K_{a1} \cdot c_1 = K_{a2} \cdot c_2,$$
όπου K_{a1} η σταθερά ιοντισμού του HCOOH και K_{a2} η σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH στους 25 °C.
β) Να αποδείξετε ότι $c_1 < c_2$. Το $-CH_3$ προκαλεί ισχυρότερο +I επαγωγικό φαινόμενο σε σχέση με το −H.

5.49. Διάλυμα (Α) όγκου 100 mL περιέχει CH_3COOH(aq) σε συγκέντρωση c M και HCl σε συγκέντρωση 0,1 M. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται, χωρίς μεταβολή όγκου, η απαιτούμενη ποσότητα KOH(s) για την εξουδετέρωση και προκύπτει νέο διάλυμα (Β) με pH = 9.
α) Να υπολογιστεί η συγκέντρωση c του αρχικού διαλύματος.
β) Ποια η μάζα του KOH που απαιτήθηκε για την εξουδετέρωση των δύο οξέων;
γ) Ποιο το pH του διαλύματος (Α) και ποιος ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH στο διάλυμα αυτό;
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

5.50. Πρόκληση ! Διάλυμα όγκου 100 mL περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση 0,1 M και το ασθενές οξύ ΗΒ σε συγκέντρωση 0,1 M. Στο διάλυμα αυτό προστίθενται 0,015 mol KOH και προκύπτει διάλυμα όγκου 100 mL στο οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-5}$ M. Αν είναι γνωστή η σταθερά ιοντισμού του ΗΑ $K_a = 9 \cdot 10^{-5}$, να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του ΗΒ. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

5.51. Πρόκληση! Διάλυμα (Δ) περιέχει CH_3COOH 0,1 M όγκου 1 L με pH = 3. Στο διάλυμα (Δ) προσθέτουμε 10^{-3} mol HCl(g), χωρίς μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ του τελικού διαλύματος. $\theta = 25$ °C.

5.52. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα Δ1 και Δ2.
Διάλυμα Δ_1: HCOONa 1 M.
Διάλυμα Δ_2: CH_3COONa 1 M.
100 mL του διαλύματος Δ1 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ3) όγκου 1 L με pH = 8,5. Επίσης, 100 mL του διαλύματος Δ2 αραιώνονται με νερό και προκύπτει διάλυμα (Δ4) όγκου 1 L με pH = 9. Ποσότητες από τα διαλύματα Δ2 και Δ3 όγκων V (L) και V' (L), αντίστοιχα αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα (Δ5) με pH = 9. Ποια η τιμή του λόγου (V'/V);
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

5.53. Πρόκληση (πράξεων!) Διάλυμα (Δ1) ασθενούς οξέος ΗΑ έχει συγκέντρωση 0,2 M, όγκο V και pH = α. Το διάλυμα Δ_1 αναμιγνύεται με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,1 M και όγκου V. Προκύπτει έτσι νέο διάλυμα (Δ2) όγκου $2V$ με pH = α + 2,5. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του οξέος ΗΑ. Να θεωρήστε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

1. Τι είναι η επίδραση κοινού ιόντος; Να αναλύσετε το φαινόμενο αναφέροντας χαρακτηριστικά παραδείγματα.

.....

.....

.....

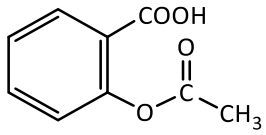
.....

.....

.....

.....

2. Η ασπιρίνη είναι ασθενές οργανικό οξύ το οποίο, όταν βρεθεί στο υδατικό περιβάλλον του γαστρεντερικού σωλήνα, ιοντίζεται. Ο συντακτικός της τύπος είναι ο εξής:



α) Να γραφεί η χημική αντίδραση ιοντισμού της ασπιρίνης.
β) Η ασπιρίνη απορροφάται ευκολότερα στη μη ιοντική της μορφή. Να εξηγήσετε πού θα απορροφηθεί περισσότερο: στο στομάχι, όπου το pH = 1,5 ή στο λεπτό έντερο, όπου το pH = 8; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Διαθέτουμε διάλυμα $NH_3(aq)$ 0,1 M. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ένα από τα ακόλουθα σώματα ή διαλύματα I - V:
I. Ποσότητα στερεού NaOH(s) ($\Delta V = 0$)
II. Ποσότητα στερεού $NH_4Cl(s)$ ($\Delta V = 0$)
III. Ποσότητα στερεού NaCl(s) ($\Delta V = 0$)
IV. Ποσότητα διαλύματος $KNO_3(aq)$
V. Επιπλέον ποσότητα αέριας $NH_3(g)$ ($\Delta V = 0$)
Να σημειώσετε πώς θα μεταβληθούν (↑, ↓ ή −) με κάθε μία από τις προσθήκες αυτές, ο βαθμός ιοντισμού της NH_3, η σταθερά ιοντισμού της K_b, το pH του διαλύματος και η $[NH_4^+]$. θ = σταθ.

	α	$K_b(NH_3)$	pH	$[NH_4^+]$
I.				
II.				
III.				
IV.				
V.				

4. Διάλυμα (Υ1) του ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης c και όγκου V αναμιγνύεται με διάλυμα (Υ2) HCl ίσου όγκου και ίσης συγκέντρωσης με το προηγούμενο. Προκύπτει έτσι διάλυμα (Υ) όγκου $2V$. Αν α_1 ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ1 και α_2 ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ, να αποδειχθεί η σχέση:

$$\alpha_2 = 2\alpha_1^2$$

Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν την ίδια θερμοκρασία.

5. Ποσότητα CH_3COOH μάζας 3 g διαλύεται σε νερό και σχηματίζεται διάλυμα Δ_1 όγκου 500 mL.
α) Να υπολογίστε: i. το pH και ii. το βαθμό ιοντισμού α_1 του CH_3COOH στο διάλυμα Δ_1.
β) Σε όλη την ποσότητα του Δ_1 διαλύονται πλήρως 1120 mL αερίου HCl (μετρημένα σε STP), οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_2 όγκου επίσης 500 mL.
i. Να υπολογίσετε το pH του Δ_2, καθώς το νέο βαθμό ιοντισμού α_2 του CH_3COOH.
ii. Να συγκρίνετε τους βαθμούς ιοντισμού α_1 και α_2 και αιτιολογήστε το αποτέλεσμα της σύγκρισης.
Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$ και $M_r = 60$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^oC$.

6. Να υπολογιστεί το pH των τεσσάρων διαλυμάτων που προκύπτουν μετά την ανάμιξη 200 mL διαλύματος NH_3 0,2 M με καθένα από τα παρακάτω διαλύματα, ώστε τελικά να προκύψουν σε όλες τις περιπτώσεις διαλύματα όγκου 400 mL.
α) Διάλυμα HCl, 0,2 M όγκου 200 mL.
β) Διάλυμα NaOH 0,2 M, όγκου 200 mL.
γ) Διάλυμα NH_4Cl 0,2 M, όγκου 200 mL.
δ) Διάλυμα RNH_2 0,2 M όγκου 200 mL.
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$, για την αμίνη RNH_2, $K_b = 9 \cdot 10^{-5}$.
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$.



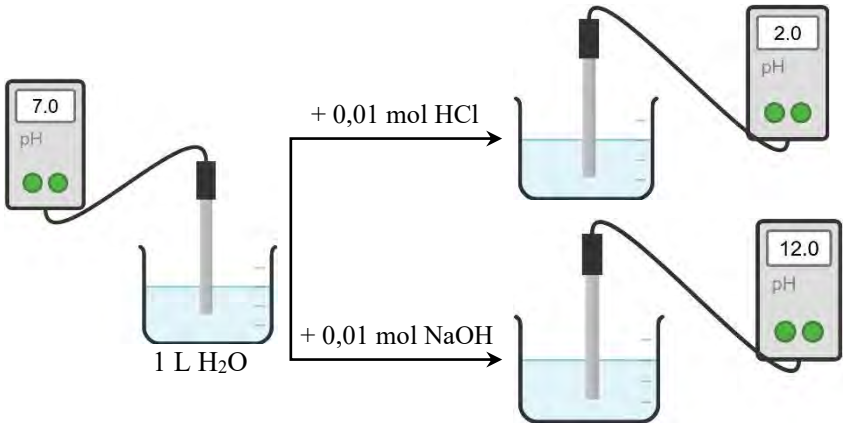


6 Ρυθμιστικά Διαλύματα

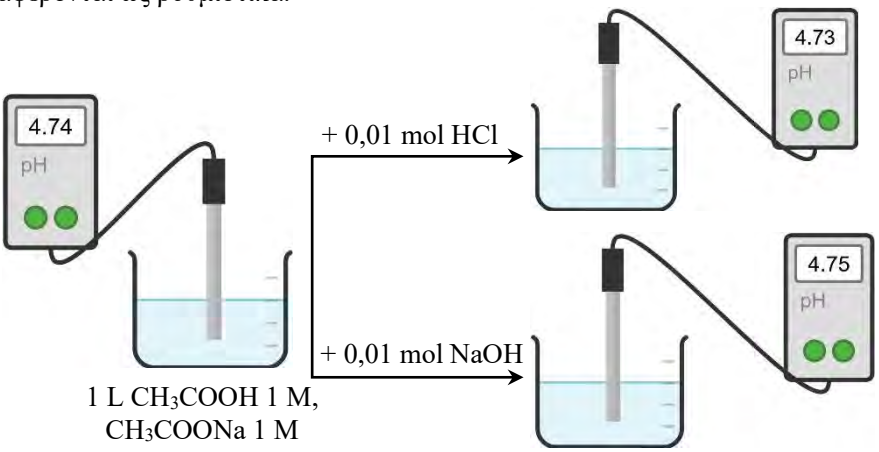
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Αν σε καθαρό νερό όγκου 1 L (pH = 7) προσθέσουμε 0,01 mol HCl, χωρίς αισθητή μεταβολή όγκου, η $[H_3O^+]$ θα γίνει 10^{-2} M και επομένως pH = 2. Επίσης, αν σε 1 L καθαρού νερού προσθέσουμε 0,01 mol NaOH, θα ισχύει: $[OH^-] = 10^{-2}$ M και επομένως pH = 12 (στους 25 °C). Παρατηρούμε δηλαδή ότι προσθέτοντας μικρές σχετικά ποσότητες οξέος ή βάσης σε καθαρό νερό το pH μεταβάλλεται κατά πολύ.



Αν όμως σε ένα υδατικό διάλυμα (Δ) όγκου 1 L που περιέχει CH_3COOH 1 M και CH_3COONa 1 M (pH = 4,74) προσθέσουμε τις ίδιες με τις παραπάνω ποσότητες HCl ή NaOH θα παρατηρήσουμε ότι η μεταβολή στο pH είναι πολύ μικρή. Τέτοια διαλύματα αναφέρονται ως ρυθμιστικά.



Δηλαδή:

Ρυθμιστικά λέγονται τα διαλύματα που έχουν την ιδιότητα να διατηρούν το pH τους πρακτικά αμετάβλητο, παρά την προσθήκη μικρής αλλά υπολογίσιμης ποσότητας ισχυρού οξέος ή ισχυρής βάσης.

2. Από τι αποτελούνται τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Εφόσον «εξουδετερώνει» και τα οξέα και τις βάσεις, ένα ρυθμιστικό διάλυμα πρέπει να περιέχει δύο συστατικά, ένα που να «εξουδετερώνει» τα οξέα και ένα που να «εξουδετερώνει» τις βάσεις. Βέβαια, τα συστατικά αυτά δεν πρέπει να εξουδετερώνουν το ένα το άλλο, π.χ. δεν μπορεί να είναι ένα ισχυρό οξύ και μία ισχυρή βάση.

Τα ρυθμιστικά διαλύματα περιέχουν ένα ασθενές οξύ μαζί με τη συζυγή του βάση, δηλαδή:

- Ένα ασθενές οξύ (π.χ. CH_3COOH) μαζί με το άλας του οξέος αυτού με ισχυρή βάση (π.χ. CH_3COONa) ή
- Μία ασθενή βάση (π.χ. NH_3) μαζί με το άλας της με ισχυρό οξύ (π.χ. NH_4Cl).

Άλλα παραδείγματα ρυθμιστικών διαλυμάτων:

CH_3NH_2 - $CH_3NH_3^+$ (CH_3NH_2 - CH_3NH_3Cl)

H_2CO_3 - HCO_3^- (H_2CO_3 - $NaHCO_3$)

$H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-} (NaH_2PO_4 - Na_2HPO_4)

3. Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος - Εξίσωση Henderson - Hasselbalch

Όπως είναι φανερό από τα συστατικά των ρυθμιστικών διαλυμάτων, αυτά λειτουργούν με βάση την επίδραση κοινού ιόντος (Ε.Κ.Ι.).

α) Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος HA/A⁻

Έστω ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από το ασθενές οξύ HA (συγκέντρωσης c_o) και το άλας του NaA (αρχικής συγκέντρωσης $c_{αλ}$ ή $c_β$).

mol/L	NaA	→	Na^+	+	A^-	
	$c_β$		$c_β$		$c_β$	
mol/L	**HA**	**+**	**H_2O**	**⇌**	**A^-**	**+ H_3O^+**
Ισορροπία	$c_o - x$				$c_β + x$	

$[HA] = c_o - x \approx c_o$, $[A^-] = c_β + x \approx c_β$

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{c_β \cdot [H_3O^+]}{c_o}, \quad [H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_β}$$

Από την παραπάνω σχέση με λογαρίθμηση προκύπτει:

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log\frac{c_o}{c_β}, \quad -\log[H_3O^+] = -\log K_a - \log\frac{c_o}{c_β}, \quad pH = pK_a - \log\frac{c_o}{c_β}$$

Τελικά:

Ως ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να θεωρηθούν και τα πυκνά διαλύματα ισχυρών οξέων ή βάσεων. Τα διαλύματα όμως αυτά δε χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστικά, καθώς έχουν το μειονέκτημα ότι με αυτά δεν μπορεί να επιτευχθεί μεγάλη ποικιλία τιμών pH (μόνο κοντά στο 0 και κοντά στο 14).

Το οξύ δε θα πρέπει να είναι υπερβολικά ασθενές, π.χ. ένα διάλυμα που περιέχει HA ($K_a = 10^{-12}$) και το άλας του NaA δε λειτουργεί καλά ως ρυθμιστικό.

Lawrence Joseph Henderson (1878-1942). Σπουδαίος Αμερικανός βιοχημικός των αρχών του 20ού αιώνα. Καθηγητής βιολογικής χημείας στο Harvard Medical School.
Karl Albert Hasselbalch (1874-1962). Δανός γιατρός και χημικός. Ασχολήθηκε με μετρήσεις του pH στο αίμα.

Μην ξεχνιόμαστε!
$\log(1/x) = -\log x$

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}$$ (εξίσωση Henderson - Hasselbalch)

Στην παραπάνω σχέση η c_β ταυτίζεται με τη συγκέντρωση της συζυγούς βάσης A^-, δηλαδή με τη συγκέντρωση του άλατος.

β) Υπολογισμός του pH ρυθμιστικού διαλύματος B/BH⁺

Θεωρούμε το ρυθμιστικό διάλυμα που αποτελείται από μία ασθενή βάση B σε συγκέντρωση c_β και το άλας της BH^+Cl^- σε συγκέντρωση $c_{αλ} = c_o$.

mol/L	BHCl	→	BH^+	+	Cl^-	
	c_o		c_o		c_o	
mol/L	**B**	**+ H_2O**	**⇌**	**BH^+**	**+**	**OH^-**
Ισορροπία	$c_\beta - x$			$c_o + x$		

$[B] = c_\beta - x \approx c_\beta$, $[BH^+] = c_o + x \approx c_o$

Η ερώτηση της ημέρας: Είναι δυνατόν να έχουμε Ε.Κ.Ι. χωρίς να έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα;

$$K_b = \frac{[OH^-]\cdot[BH^+]}{[B]} = \frac{c_o\cdot[OH^-]}{c_\beta},\quad [OH^-] = K_b\cdot\frac{c_\beta}{c_o}$$

$$\log[OH^-] = \log K_b + \log\frac{c_\beta}{c_o},\quad -\log[OH^-] = -\log K_b - \log\frac{c_\beta}{c_o}$$

$$pOH = pK_b - \log\frac{c_\beta}{c_o},\quad 14 - pH = 14 - pK_a - \log\frac{c_\beta}{c_o}$$

Τελικά, αποδεικνύουμε την ίδια σχέση που προέκυψε και για το σύστημα HA / A^-:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}$$ (εξίσωση Henderson - Hasselbalch)

Στην παραπάνω σχέση η c_o ταυτίζεται με τη συγκέντρωση του άλατος.

Η εξίσωση Henderson - Hasselbalch ισχύει υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Π.χ. για ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το ζεύγος HA / A^- θα πρέπει:
α) Η συγκέντρωση του οξέος στην ισορροπία να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση του οξέος, δηλαδή $[HA] = c_o - x \approx c_o$.
β) Η συγκέντρωση της συζυγούς βάσης στην ισορροπία να είναι περίπου ίση με την αρχική συγκέντρωση της βάσης, δηλαδή: $[A^-] = c_\beta + x \approx c_\beta$.

Παρατηρήσεις στην εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

- Αν $c_\beta = c_o$ θα ισχύει: $pH = pK_a$.
- Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος εξαρτάται από την τιμή του λόγου c_β/c_o και όχι από τις δύο συγκεντρώσεις ξεχωριστά. Για παράδειγμα τα ρυθμιστικά διαλύματα CH_3COOH 1 M - CH_3COONa 1 M και CH_3COOH 0,1 M - CH_3COONa 0,1 M έχουν την ίδια τιμή pH. Το συμπέρασμα αυτό δεν ισχύει για πολύ αραιά διαλύματα, οπότε δεν ισχύουν πια οι προσεγγίσεις και το pH τείνει προς το 7.

- Για την ισχύ της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch θεωρούμε ότι οι συγκεντρώσεις των [HA] και [A^-] είναι ίδιες με τις αρχικές συγκεντρώσεις c_o και $c_{αλ}$, αντίστοιχα.

4. Πώς παρασκευάζονται τα ρυθμιστικά διαλύματα;

Ρυθμιστικά διαλύματα μπορούν να προκύπτουν με τους εξής τρόπους:

1. Με απλή διάλυση των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος σε νερό ή με ανάμιξη δύο διαλυμάτων καθένα από τα οποία περιέχει το ένα από τα συστατικά (π.χ. ένα διάλυμα NH_3 αναμιγνύεται με διάλυμα NH_4Cl).

2. α) Με **μερική** εξουδετέρωση ενός ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση. Έστω ότι σε διάλυμα με n_1 mol CH_3COOH προσθέτουμε n_2 mol NaOH ($n_1 > n_2$).

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	n_1	n_2		
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το CH_3COONa, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του NaOH και το παραγόμενο CH_3COONa (επίδραση κοινού ιόντος, αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα !).

Τελικά στο διάλυμα εμφανίζονται τα δύο συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις και εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

β) Με **μερική** εξουδετέρωση μιας ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ, π.χ. με μερική εξουδετέρωση NH_3 από HCl:

mol	NH_3	+ HCl	→ NH_4Cl
Αρχικά	n_1	n_2	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το NH_4Cl, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του HCl και το παραγόμενο NH_4Cl (Ε.Κ.Ι., αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα !).

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις και εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o}$$

3. Με αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης

α) Με **μερική αντίδραση** άλατος ασθενούς οξέος (π.χ. CH_3COONa) με ισχυρό οξύ (π.χ. HCl). Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει το άλας να είναι σε περίσσεια:

mol	CH_3COONa	+ HCl	→ CH_3COOH	+ $NaCl$
Αρχικά	n_1	n_2	–	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

Αν $n_1 = n_2$, τότε θα έχουμε τελικά μόνο το CH_3COOH, ενώ αν $n_1 < n_2$ θα εμφανίζονται στα προϊόντα η περίσσεια του HCl και το παραγόμενο CH_3COOH (επίδραση κοινού ιόντος, αλλά όχι ρυθμιστικό διάλυμα!).

β) Με **μερική αντίδραση** άλατος ασθενούς βάσης (π.χ. NH_4Cl) με ισχυρή βάση (π.χ. NaOH). Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα, θα πρέπει το άλας να είναι σε περίσσεια:

mol	NH_4Cl	+ $NaOH$	→ NH_3	+ H_2O	+ $NaCl$
Αρχικά	n_1	n_2	–		
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2		
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2		

5. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων που περιέχουν HA/A^-

Τα ιόντα CH_3COO^- προέρχονται κυρίως από τη διάσταση του άλατος CH_3COONa και όχι από τον ιοντισμό του CH_3COOH, που είναι αμελητέος.

Σε ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH / CH_3COONa υπάρχει η ισορροπία:

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Με την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl πραγματοποιείται η αντίδραση:

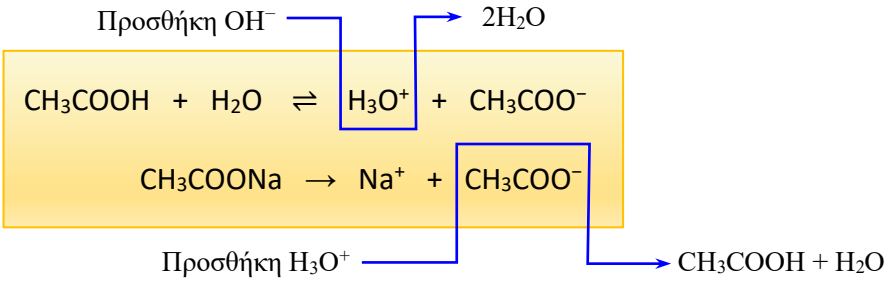
$$CH_3COO^-Na^+ + HCl \rightarrow CH_3COOH + Na^+Cl^-$$

Αν η ποσότητα του HCl είναι σχετικά μικρή, δεσμεύεται από ισομοριακή ποσότητα CH_3COONa του ρυθμιστικού διαλύματος και η $[H_3O^+]$ δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

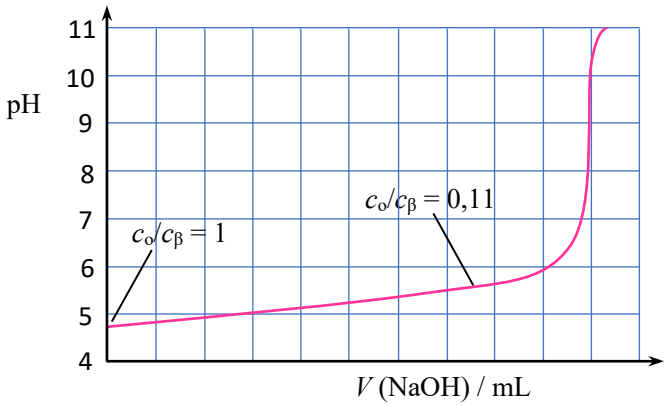
Ας φανταστούμε τώρα, ότι προσθέτουμε μικρή ποσότητα ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH) στο αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή «επεμβαίνει» το CH_3COOH:

$$CH_3COOH + Na^+OH^- \rightarrow CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$

Με την αντίδραση αυτή δεσμεύονται τα ιόντα OH^- της ισχυρής βάσης, και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό.



Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η «αντίσταση» που προβάλλει ένα ρυθμιστικό διάλυμα στη μεταβολή του pH με τη συνεχή προσθήκη διαλύματος NaOH.



Σχήμα 1. *Η μεταβολή στο pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος CH_3COOH 0,1 M / CH_3COONa 0,1 M όγκου 100 mL με τη συνεχή προσθήκη διαλύματος NaOH 0,1 M.*

6. Η ρυθμιστική δράση των διαλυμάτων, που περιέχουν B/BH$^+$

Έστω, π.χ. το ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 / NH_4Cl στο οποίο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Με την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl έχουμε την αντίδραση:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+Cl^-$$

Έτσι, το ισχυρό οξύ δεσμεύεται από μικρή ποσότητα της ασθενούς βάσης του ρυθμιστικού συστήματος, με αποτέλεσμα η μεταβολή στη $[H_3O^+]$ να είναι μικρή και το pH να παραμένει πρακτικά σταθερό. Στην περίπτωση της προσθήκης ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH, «επεμβαίνει» το NH_4Cl του ρυθμιστικού συστήματος:

$$NH_4^+Cl^- + Na^+OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O + Na^+Cl^-$$

Με την αντίδραση αυτή δεσμεύονται τα ιόντα OH^- της ισχυρής βάσης, οπότε η $[H_3O^+]$ μεταβάλλεται ελάχιστα και το pH παραμένει πρακτικά σταθερό.

Τα ιόντα NH_4^+ προέρχονται (κυρίως) από τη διάσταση του άλατος NH_4Cl και όχι από τον ιοντισμό της NH_3, που είναι αμελητέος και γίνεται ακόμη μικρότερος λόγω της Ε.Κ.Ι.

7. Αραίωση ρυθμιστικού διαλύματος - Ρυθμιστική ικανότητα

Από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch προκύπτει ότι το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος εξαρτάται από το λόγο c_β/c_o. Έτσι, αραιώνοντας το ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH 1 M - CH_3COONa 1 M π.χ. σε 10πλάσιο όγκο θα προκύψει διάλυμα CH_3COOH 0,1 M - CH_3COONa 0,1 M με την ίδια τιμή pH. Τα δύο αυτά διαλύματα, όμως, δεν έχουν την ίδια ρυθμιστική ικανότητα καθώς η ίδια ποσότητα ενός οξέος ή βάσης όταν προστεθεί σε ίσους όγκους των δύο διαλυμάτων θα επιφέρει μεγαλύτερη μεταβολή pH στο δεύτερο (στο πιο αραιό) από τα δύο ρυθμιστικά διαλύματα.

Ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος είναι η αντίστασή του στη μεταβολή του pH με την προσθήκη ποσοτήτων οξέων, βάσεων ή νερού. Εξαρτάται από τις τιμές των συγκεντρώσεων c_o και c_β, καθώς όταν είναι μεγαλύτερες αυξάνεται η ρυθμιστική ικανότητα.

Σε πολύ μεγάλες αραιώσεις ενός ρυθμιστικού διαλύματος οι προσεγγίσεις, $[HA] \approx c_o$ και $[A^-] \approx c_\beta$) παύουν πια να ισχύουν, το διάλυμα χάνει τη ρυθμιστική του ικανότητα και το pH του τείνει σταδιακά στην τιμή 7.

Με την αραίωση του ρυθμιστικού διαλύματος CH_3COOH - CH_3COONa, ο βαθμός ιοντισμού του CH_3COOH αυξάνεται. Πράγματι, η συγκέντρωση του οξέος που ιοντίζεται παραμένει η ίδια (και ίση με τη $[H_3O^+]$), αλλά μειώνεται η συγκέντρωση c_o.

Μέσω της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch μπορούμε να υπολογίσουμε το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος με πολύ μεγάλη ακρίβεια, όταν ισχύουν οι εξής περιορισμοί:

10^{-3} M < c_o, c_β < 10^{-1} M

$-1 < \log([A^-]/[HA]) < 1$

Εκτός αυτών των ορίων η ακρίβεια μειώνεται σταδιακά.

Ως ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος μπορεί να οριστεί ως ο αριθμός mol ενός ισχυρού οξέος ή μιας ισχυρής βάσης που όταν προστεθούν σε 1 L ρυθμιστικού διαλύματος θα επιφέρουν αλλαγή στην τιμή του pH κατά 1. Π.χ. η ρυθμιστική ικανότητα του αίματος είναι 38,5 mmol οξέος.

Μην περιμένουμε ένα μπουκάλι ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 να κάνει όλο το Αιγαίο να έχει pH = 9 !

8. Χρήσεις ρυθμιστικών διαλυμάτων

Τα ρυθμιστικά διαλύματα βρίσκουν πολλές εφαρμογές στην ιατρική, στην αναλυτική χημεία, στη βιολογία, στη φαρμακευτική, στις αγροκαλλιέργειες κτλ.

Στην αναλυτική χημεία και στη βιοχημεία: Βαθμονόμηση pHμέτρων, ποσοτικός προσδιορισμός ουσιών σε διάφορα δείγματα (ποσοτική ανάλυση) κτλ. Τα βιολογικά υγρά τόσο των ζώων όσο και των φυτών είναι συχνά ρυθμιστικά διαλύματα που ρυθμίζουν το pH σε συγκεκριμένο εύρος τιμών.

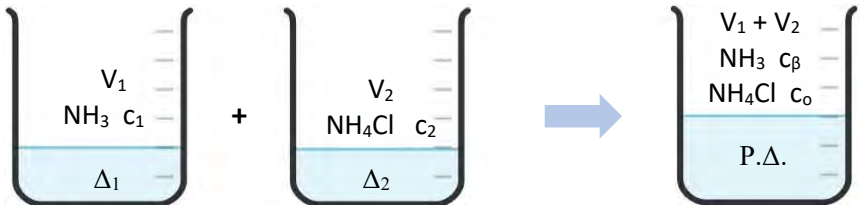
Στη βιομηχανία: Πολλές χημικές και βιομηχανικές διαδικασίες διεξάγονται με τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων (βιολογικοί καθαρισμοί, παραγωγή χρωμάτων κτλ.).

Στη φαρμακευτική: Π.χ. σε ενδοφλέβιες ενέσεις, κολλύρια κτλ..

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ

1. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με απλή ανάμιξη των δύο συστατικών.

Έστω ότι αναμιγνύουμε διάλυμα NH_3 συγκέντρωσης c_1 (M) με διάλυμα NH_4Cl συγκέντρωσης c_2 (M).



Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις c_o και c_β των δύο συστατικών στο τελικό διάλυμα:

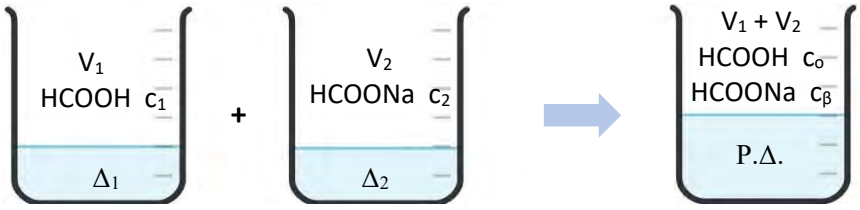
Για τη NH_3: $c_1 \cdot V_1 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$

Για το NH_4Cl: $c_2 \cdot V_2 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε τη σχέση:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o}$$

Ανάλογα, κατά την ανάμιξη διαλύματος HCOOH με διάλυμα HCOONa, έχουμε τα εξής:



Για το HCOOH: $c_1 \cdot V_1 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$

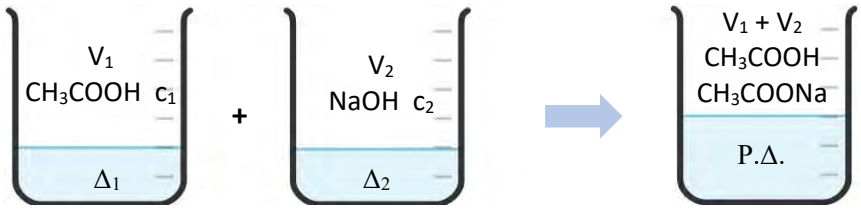
Για το HCOONa: $c_2 \cdot V_2 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

Σημείωση: Αν το δεύτερο συστατικό προστίθεται χωρίς μεταβολή όγκου, τότε απλώς υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του προστιθέμενου συστατικού.

2. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση.

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα CH_3COOH c_1 M, όγκου V_1 με διάλυμα NaOH c_2 M, όγκου V_2.



$n_1(CH_3COOH) = c_1 \cdot V_1$

$n_2(NaOH) = c_2 \cdot V_2$ ($n_2 < n_1$)

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	n_1	n_2	–	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

Οι τελικές συγκεντρώσεις των συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος υπολογίζονται ως εξής:

$$c_o = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$c_\beta = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

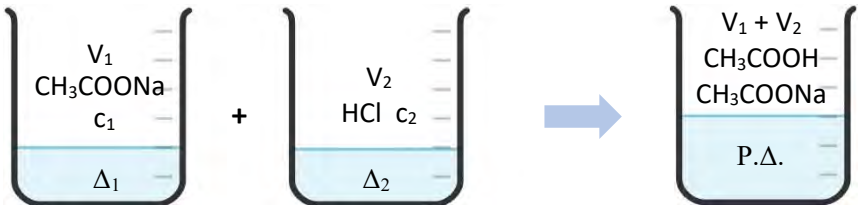
Όταν το ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευαστεί, εφαρμόζουμε την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων ή την Ε.Κ.Ι.

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε τη γνωστή σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

3. Παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος με ανάμιξη <u>περίσσειας</u> άλατος NaA **και ισχυρού οξέος (ή άλατος** BHCl **και ισχυρής βάσης).**

Έστω π.χ. ότι αναμιγνύουμε διάλυμα CH_3COONa c_1 M, όγκου V_1 με διάλυμα HCl c_2 M, όγκου V_2.



$n_1(CH_3COONa) = c_1 \cdot V_1$, $n_2(HCl) = c_2 \cdot V_2$ ($n_2 < n_1$)

mol	CH_3COONa	+ HCl	→ CH_3COOH	+ $NaCl$
Αρχικά	n_1	n_2	–	
Μεταβολές	$-n_2$	$-n_2$	n_2	
Τελικά	$n_1 - n_2$	–	n_2	

$$c_o = \frac{n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}, \quad c_\beta = \frac{n_1 - n_2}{V_1 + V_2} = \frac{c_1 \cdot V_1 - c_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Στο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύει η σχέση:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta}$$

Στην περίπτωση που το ρυθμιστικό διάλυμα σχηματίζεται με την ανάμιξη περίσσειας ενός άλατος μίας ασθενούς βάσης (π.χ. NH_4Cl) και μίας ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH), η αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με την εξής εξίσωση:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Και στην περίπτωση αυτή υπολογίζουμε στοιχειομετρικά τις ποσότητες και μετά τις συγκεντρώσεις των δύο συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος και στη συνέχεια υπολογίζουμε το pH του.

4. Τρόπος υπολογισμού του pH ρυθμιστικών διαλυμάτων μετά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ισχυρών οξέων ή βάσεων

Η στρατηγική της επίλυσης του προβλήματος υπολογισμού του pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος, μετά την προσθήκη ισχυρών οξέων ή βάσεων συνοψίζεται ως εξής:

α) Περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος του τύπου HA/Na^+A^-

Προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. HCl:
- Αντίδραση: $NaA + HCl \rightarrow HA + NaCl$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

Προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH:
- Αντίδραση: $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

β) Περίπτωση ρυθμιστικού διαλύματος του τύπου B/BH^+Cl^-

Προσθήκη ισχυρού οξέος, π.χ. HCl:
- Αντίδραση: $B + HCl \rightarrow BHCl$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

Προσθήκη ισχυρής βάσης, π.χ. NaOH:
- Αντίδραση: $BHCl + NaOH \rightarrow B + NaCl + H_2O$
- Υπολογισμοί για τις νέες συγκεντρώσεις
- Εξίσωση ρυθμιστικών διαλυμάτων με τις νέες συγκεντρώσεις

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Διάλυμα (Δ_1) όγκου 1 L **περιέχει** 0,1 mol $NH_3(aq)$ **και** 0,1 mol $NH_4Cl(aq)$**. Στο διάλυμα διαβιβάζονται** 0,01 mol **αέριου** HCl**, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_2). Αν** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ **να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογηθούν οι απαντήσεις.** $\theta = 25\ ^oC$**.**

(1) **Το διάλυμα Δ_1 χαρακτηρίζεται ως ρυθμιστικό.**
(2) **Το διάλυμα Δ_1 είναι βασικό και έχει** pH = 9**.**
(3) **Το διάλυμα Δ_2 χαρακτηρίζεται ως ρυθμιστικό.**
(4) **Αν στο διάλυμα Δ_1 προσθέσουμε** 0,1 mol NaOH(s) **το ρυθμιστικό διάλυμα θα καταστραφεί και για το διάλυμα που θα προκύψει ισχύει:** pH > 11**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(1): Σωστή. Το ρυθμιστικό διάλυμα Δ_1 περιλαμβάνει το σύστημα NH_3 - NH_4^+ (συζυγής βάση - συζυγές οξύ).

(2): Σωστή. Το pH του ρυθμιστικού διαλύματος Δ_1 υπολογίζεται από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

$$pH = pK_a + \log(c_\beta/c_o) = 9 + \log 1 = 9$$

(3): Σωστή. Με την προσθήκη του HCl έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_3	+ HCl →	NH_4Cl
Αρχικά	0,1	0,01	0,1
Μεταβολές	− 0,01	−0,01	0,01
Τελικά	0,09	–	0,11

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0{,}09}{0{,}11} = 8{,}91$$

Μην δίνετε σημασία σε αυτές τις πράξεις!

Παρατηρούμε, δηλαδή, μικρή μείωση του pH.

(4): Σωστή. Με την προσθήκη του NaOH έχουμε την αντίδραση:

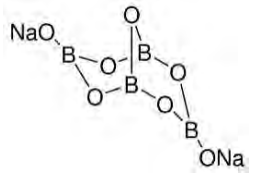
mol	NH_4Cl	+ NaOH →	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,1	0,1	0,1		
Μεταβολές	−0,1	− 0,1	0,1		
Τελικά	–	–	0,2		

Το τελικό διάλυμα στην περίπτωση αυτή περιέχει μόνο την NH_3 0,2 M και όχι το άλας NH_4Cl και επομένως δεν είναι ρυθμιστικό.

Με βάση τη σταθερά K_b και τον ιοντισμό της NH_3 βρίσκουμε ότι:

$$[OH^-] = \sqrt{2}\cdot 10^{-3}\ M,\ pOH < 3,\ pH > 11$$

Ένα ... περίεργο ρυθμιστικό διάλυμα !



2. Ο βόρακας ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) **είναι ένα ορυκτό που χρησιμοποιείται στο πλύσιμο των ρούχων και σε προϊόντα καθαρισμού, ώστε να ελέγχεται η τιμή του** pH**. Όταν διαλύεται στο νερό ο βόρακας διασπάται σύμφωνα με την αντίδραση:**

$$Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O \rightarrow 2Na^+ + 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^- + 5H_2O$$

Ποιο το pH **του ρυθμιστικού διαλύματος που προκύπτει, αν διαλυθούν** 0,05 mol **βόρακα σε** 1 L **νερού;**
Το βορικό οξύ (H_3BO_3) **λειτουργεί ως ασθενές μονοπρωτικό οξύ με** $pK_a = 9,24$ **στους** 25 °C**. Να θεωρήσετε ότι ο όγκος του νερού δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του βόρακα ούτε από την αντίδραση της διάσπασής του.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Υπολογίζουμε την αρχική συγκέντρωση του βόρακα:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{0,05\ mol}{1\ L} = 0,05\ M$$

$$\underset{0,05\ M}{Na_2B_4O_7.10\,H_2O} \rightarrow 2Na^+ + \underset{0,1\ M}{2H_3BO_3} + \underset{0,1\ M}{2H_2BO_3^-} + 5H_2O$$

Τα δύο προϊόντα H_3BO_3 και $H_2BO_3^-$ αποτελούν ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης και επομένως σχηματίζουν ρυθμιστικό διάλυμα:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9,24 + \log\frac{0,1}{0,1} = 9,24$$

3. Το φωσφορικό οξύ είναι ένα ασθενές τριπρωτικό οξύ του οποίου οι διαδοχικές σταθερές ιοντισμού έχουν τιμές, $K_{a1} = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ **και** $K_{a3} = 4,4 \cdot 10^{-13}$**. Ποιο από τα παρακάτω συστήματα συζυγούς οξέος - βάσης είναι το καταλληλότερο για το σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος με** pH ≈ 7,4**;**
Α) H_3PO_4**,** $H_2PO_4^-$
Β) H_3PO_4**,** HPO_4^{2-}
Γ) $H_2PO_4^-$**,** HPO_4^{2-}
Δ) H_3PO_4**,** PO_4^{3-}
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Από τα παραπάνω συστήματα, ρυθμιστικό διάλυμα σχηματίζουν τα συστήματα H_3PO_4 - $H_2PO_4^-$ και $H_2PO_4^-$ - HPO_4^{2-} που αποτελούνται από ένα οξύ και τη συζυγή του βάση (τα άλλα δύο συστήματα δεν αποτελούν ζεύγη συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης). Στο πρώτο από τα παραπάνω ρυθμιστικά διαλύματα, το συζυγές οξύ, H_3PO_4, έχει $K_a = 7,1 \cdot 10^{-3}$ και επομένως $pK_a < 7$. Στο δεύτερο ρυθμιστικό διάλυμα, το συζυγές οξύ, $H_2PO_4^-$, έχει $K_a = 6,3 \cdot 10^{-8} < 10^{-7}$, και επομένως $pK_a > 7$. Καθώς το ρυθμιστικό διάλυμα έχει pH στη «γειτονιά» του pK_a, το σύστημα $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} θα είναι το καταλληλότερο για να δώσει pH ≈ 7,4.

4. Ρυθμιστικό διάλυμα προκύπτει με ανάμιξη 100 mL **διαλύματος** HCOOH 0,3 M **και** 100 mL **διαλύματος** NaOH 0,2 M**. Ένα άλλο ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με ανάμιξη** 100 mL **διαλύματος** NH_3 0,3 M **και** 100 mL **διαλύματος** HCl 0,2 M**. Να υπολογιστεί το** pH **των δύο ρυθμιστικών διαλυμάτων. Δίνονται:** $K_a(HCOOH) = 2\cdot10^{-4}$**,** $K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$**,** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΛΥΣΗ

1ο ρυθμιστικό διάλυμα:

$n(HCOOH) = 0,1\cdot0,3 = 0,03$ mol, $n(NaOH) = 0,1\cdot0,2 = 0,02$ mol

mol	**HCOOH**	**+ NaOH**	**→**	**HCOONa**	**+ H_2O**
Αρχικά	0,03	0,02		–	
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02		0,02	
Τελικά	0,01	–		0,02	

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις:

Για το HCOOH: Για το HCOONa:

$$c_o = \frac{0,01}{0,2} = 0,05\,M \qquad c_\beta = \frac{0,02}{0,2} = 0,1\,M$$

Στην συνέχεια εφαρμόζουμε γνωστή σχέση των ρυθμιστικών διαλυμάτων:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} = 2\cdot10^{-4}\cdot\frac{0,05}{0,1} = 10^{-4}\,M,$$

$pH = -\log10^{-4} = 4$

2ο ρυθμιστικό διάλυμα:

$n(NH_3) = 0,1\cdot0,3 = 0,03$ mol , $n(HCl) = 0,1\cdot0,2 = 0,02$ mol

mol	**NH_3**	**+ HCl**	**→**	**NH_4Cl**
Αρχικά	0,03	0,02		–
Μεταβολές	− 0,02	− 0,02		0,02
Τελικά	0,01	–		0,02

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις:

Για την NH_3: Για το NH_4Cl:

$$c_\beta = \frac{0,01}{0,2} = 0,05M \qquad c_o = \frac{0,02}{0,2} = 0,1M$$

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o} = 2\cdot10^{-5}\cdot\frac{0,05}{0,1} = 10^{-5}M$$

$pOH = -\log10^{-5} = 5$, $pH = 14 - 5 = 9$

5. Διαθέτουμε 1 L **διαλύματος** NH_3 0,1 M**. Πόσα** mL **διαλύματος** HCl 1 M **πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα αυτό, ώστε να προκύψει διάλυμα με** pH = 9**;**
Δίνονται: $K_b(NH_3) = 10^{-5}$**,** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε αντίδραση εξουδετέρωσης. Έστω V ο όγκος του διαλύματος το HCl (σε L).

$$n(NH_3) = 0{,}1\cdot 1 = 0{,}1 \text{ mol}\ ,\ n(HCl) = 1\cdot V = V \text{ mol}$$

Με τέτοιου είδους διερευνήσεις της σύστασης ενός διαλύματος με βάση το pH του θα ασχοληθούμε στην τελευταία ενότητα του κεφαλαίου.

Για να προκύψει διάλυμα με pH = 9 θα πρέπει να έχουμε περίσσεια NH_3 και να γιατί:

- Αν $n(NH_3) = n(HCl)$, θα έχουμε μόνο NH_4Cl, που λόγω υδρόλυσης των NH_4^+ θα δώσει pH < 7.
- Αν $n(NH_3) < n(HCl)$, θα έχουμε περίσσεια HCl και NH_4Cl, οπότε πάλι pH < 7.
- Αν $n(NH_3) > n(HCl)$, θα έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	0,1		V		–
Μεταβολές	$-V$		$-V$		V
Τελικά	$0{,}1 - V$		–		V

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει περιέχει:

- NH_3, με συγκέντρωση $c_\beta = (0{,}1 - V) / (1 + V)$ (1)
- NH_4Cl, με συγκέντρωση $c_{\alpha\lambda} = c_o = V / (1 + V)$ (2)

Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch, έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = -\log 10^{-9} + \log\frac{\frac{0{,}1-V}{1+V}}{\frac{V}{1+V}}$$

$$9 = 9 + \log\frac{0{,}1-V}{V},\quad \frac{0{,}1-V}{V} = 1,\ V = 0{,}05\ \text{L} = 50\ \text{mL}$$

6. Να υπολογιστεί το pH **του διαλύματος που προκύπτει με την προσθήκη** 300 mL **διαλύματος** NH_4Cl 0,3 M **σε** 150 mL **διαλύματος** NaOH 0,3 M**. Δίνονται οι σταθερές:** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$ **και** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε αντίδραση (διπλής αντικατάστασης) που οδηγεί σε ρυθμιστικό διάλυμα, καθώς το άλας NH_4Cl είναι σε περίσσεια.

$$n(NH_4Cl) = 0{,}3\cdot 0{,}3 = 0{,}09 \text{ mol}\ ,\ n(NaOH) = 0{,}3\cdot 0{,}15 = 0{,}045 \text{ mol}$$

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,09		0,045		–		
Μεταβολές	− 0,045		− 0,045		0,045		
Τελικά	0,045		–		0,045		

$$c_{\alpha\lambda} = c_o = \frac{0,045}{0,45} = 0,1\,M\,,\ c_\beta = \frac{0,045}{0,45} = 0,1\,M$$

$$[OH^-] = 10^{-5} \cdot \frac{0,1}{0,1} = 10^{-5}\,M$$

$$pOH = 5,\ pH = 14 - 5 = 9$$

Σημείωση: Θα μπορούσαμε να υπολογίσουμε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος και από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch:

$$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$$

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = -\log 10^{-9} + \log 1 = 9$$

Στη πράξη προτιμάμε τις εξισώσεις με τη $[H_3O^+]$ ή τη $[OH^-]$ γιατί οι πράξεις είναι συχνά πιο απλές!

7. 4,6 g HCOOH **διαλύονται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα** Δ_1 **όγκου** 100 mL**. Στο διάλυμα** Δ_1 **προστίθενται** 6,8 g HCOONa**, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα** Δ_2**.**

α) Να υπολογιστούν τα pH **των διαλυμάτων** Δ_1 **και** Δ_2**.**

β) Πόσα mol στερεού NaOH **πρέπει να διαλυθούν σε όλη την ποσότητα του διαλύματος** Δ_2 **ώστε το** pH **του να μεταβληθεί κατά** 1**;**

Δίνονται: M_r(HCOOH) = 46**,** M_r(HCOONa) = 68**,** K_a(HCOOH) = 10^{-4}**.** θ = 25 °C**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Το διάλυμα Δ_1 περιέχει HCOOH σε συγκέντρωση:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{4,6}{46} = 0,1\ mol\,,\quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\ mol}{0,1\ L} = 1\ M$$

mol/L	**HCOOH** + **H_2O** ⇌ **H_3O^+** + **$HCOO^-$**			
Ισορροπία	1 – x		x	x

Θεωρούμε την προσέγγιση: 1 – x ≈ 1 M. Από την έκφραση της K_a προκύπτει (κατά τα γνωστά):

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{10^{-4} \cdot 1} = 10^{-2}\ M,\ pH = -\log 10^{-2} = 2$$

Με την προσθήκη του HCOONa προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα. Υπολογίζοντας την αρχική συγκέντρωση του HCOONa και εφαρμόζουμε την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{6,8}{68} = 0,1\ mol,\quad c = \frac{n}{V} = \frac{0,1\ mol}{0,1\ L} = 1\ M$$

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 4 + \log 1 = 4 + \log 1 = 4$$

β) Έστω ότι προσθέσαμε ω mol NaOH και το νέο pH είναι ίσο με 5. Λόγω της προσθήκης της βάσης το pH αυξήθηκε αλλά παρέμεινε όξινο. Αυτό σημαίνει ότι όλη η ποσότητα του NaOH που προσθέσαμε αντέδρασε και μάλιστα περίσσεψε ποσότητα HCOOH. Γιατί;

Αν ω = 0,1 mol, στο τελικό διάλυμα θα είχαμε μόνο HCOONa και το τελικό διάλυμα θα ήταν βασικό (γιατί;). Αν ω > 0,1 mol στο τελικό διάλυμα θα είχαμε το παραγόμενο HCOONa και την περίσσεια του NaOH. Το τελικό διάλυμα θα ήταν επίσης βασικό.

mol	**HCOOH**	**+ NaOH**	**→ HCOONa**	**+ H_2O**
Αρχικά	0,1	ω	0,1	
Μεταβολές	− ω	− ω	ω	
Τελικά	0,1 − ω	−	0,1 + ω	

$$\text{HCOONa: } c_\beta = \frac{0{,}1+\omega}{0{,}1}, \qquad \text{HCOOH: } c_o = \frac{0{,}1-\omega}{0{,}1}$$

Επομένως, με βάση την εξίσωση για το παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} = 10^{-4} \cdot \frac{0{,}1-\omega}{0{,}1+\omega}, \quad \omega = \frac{9}{110}\text{mol}.$$

8. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα:

• Υ1 **: Υδατικό διάλυμα** NH_3 **όγκου** 100 mL **και συγκέντρωσης** 0,5 M**.**

• Υ2 **: Υδατικό διάλυμα** HBr **όγκου** 100 mL **και συγκέντρωσης** 1 M**.**

Να υπολογιστεί ο μέγιστος όγκος ρυθμιστικού διαλύματος Υ3 **με** pH = 9**, που μπορεί να προκύψει από την ανάμιξη των διαλυμάτων** Υ1 **και** Υ2**. Δίνονται:** $K_w = 10^{-14}$ **και** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$**. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία** $\theta = 25\ ^oC$ **και τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]

ΛΥΣΗ

NH_3: $n = c \cdot V = 0{,}5 \cdot 0{,}1 = 0{,}05$ mol.

HBr: $n = c \cdot V = 0{,}1 \cdot 1 = 0{,}1$ mol.

Με την ανάμιξη όλης της ποσότητας από το καθένα διάλυμα δεν προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα. Έστω ότι λαμβάνουμε ποσότητα όγκου V_1 από το διάλυμα Υ1 και ποσότητα όγκου V_2 από το διάλυμα Υ2 τέτοιες ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9. Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HBr.

mol	**NH_3**	**+ HBr**	**→ NH_4Br**
Αρχικά	$0{,}5 \cdot V_1$	$1 \cdot V_2$	
Μεταβολές	$-V_2$	$-V_2$	V_2
Τελικά	$0{,}5 \cdot V_1 - V_2$	−	V_2

Τα δύο συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος είναι σε συγκεντρώσεις:

$$c_\beta = \frac{0{,}5V_1 - V_2}{V_1+V_2}\ (1) \text{ και } c_o = \frac{V_2}{V_1+V_2}\ (2)$$

Ισχύει:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o},\ 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{c_\beta}{c_o},\ c_o = c_\beta$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: $0{,}5 \cdot V_1 = 2 \cdot V_2$, $V_1 = 4 \cdot V_2$ (3).

Έτσι, για να προκύψει η μέγιστη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος θα πρέπει να αναμίξουμε όλη την ποσότητα του διαλύματος Υ1 (100 mL) με 25 mL του διαλύματος Υ2 ώστε να ισχύει η εξίσωση (3).

Τελικά, η μέγιστη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 θα έχει όγκο 125 mL.

9. Ρυθμιστικό διάλυμα παρασκευάζεται με τη διάλυση 0,3 mol NH_3 **και** 0,3 mol NH_4Cl **σε νερό, ώστε να σχηματιστεί διάλυμα όγκου** 1 L**.**
α) Ποιο το pH **του ρυθμιστικού διαλύματος;**
β) Πώς θα μεταβληθεί το pH **με την προσθήκη** 0,1 mol NaOH**;**
γ) Πώς θα μεταβληθεί το pH **με την προσθήκη** 0,1 mol HCl **στο αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα;**
Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 **να θεωρηθεί ίση με** $K_b = 10^{-5}$**.** $K_w = 10^{-14}$**. Η μεταβολή του όγκου με την προσθήκη του** NaOH **και του** HCl **να θεωρηθεί αμελητέα.** log2 = 0,3**.**

ΛΥΣΗ
α) Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει NH_4Cl σε συγκέντρωση 0,3 M και NH_3 σε συγκέντρωση επίσης 0,3 M. Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch προκύπτει:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0{,}3}{0{,}3} = 9 + \log 1 = 9$$

β) Θα λύσουμε το πρόβλημα σε δύο βήματα, σύμφωνα με το διάγραμμα εργασίας:

Βήμα 1ο: Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί. Τα ιόντα OH^- από τη διάσταση του NaOH εξουδετερώνονται από τα NH_4^+ του ρυθμιστικού διαλύματος, σύμφωνα με την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+ $NaOH$	→ NH_3	+ H_2O	+ $NaCl$
Αρχικά	0,3	0,1	0,3		
Μεταβολές	− 0,1	− 0,1	0,1		
Τελικά	0,2	–	0,4		

Τα δύο συστατικά NH_3 και NH_4Cl του νέου ρυθμιστικού διαλύματος βρίσκονται σε συγκεντρώσεις, αντίστοιχα, 0,4 M και 0,2 M (V = 1 L).

Βήμα 2ο: Υπολογισμός νέου pH. Προκύπτει πάλι το ζεύγος NH_3 - NH_4Cl του ρυθμιστικού διαλύματος. Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0{,}4}{0{,}2} = 9 + \log 2 = 9{,}3$$

γ) *Βήμα 1ο: Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί*. Τα ιόντα H_3O^+, που προέρχονται από τον πλήρη ιοντισμό του HCl καταναλώνονται πλήρως, αντιδρώντας με την ασθενή βάση (NH_3) του ρυθμιστικού συστήματος.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	0,3		0,1		0,3
Μεταβολές	− 0,1		− 0,1		0,1
Τελικά	0,2		–		0,4

Βήμα 2ο: Υπολογισμός νέου pH. Το τελικό διάλυμα είναι πάλι ρυθμιστικό και επομένως από την εξίσωση Henderson - Hasselbalch ισχύει:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + \log\frac{0,2}{0,4} = 9 - \log 2 = 8,7$$

Όταν σε ένα διάλυμα προσθέτουμε μία άλλη ουσία ή διάλυμα αναρωτιέμαι έχω αντίδραση ή υπολογίζω τις τελικές συγκεντρώσεις μετά την ανάμιξη…

10. [ΜΕ ΥΠΟΔΕΙΞΗ] **Δίνονται τα παρακάτω διαλύματα:**

– Διάλυμα Δ_1 υδροχλωρικού οξέος (HCl) συγκέντρωσης 0,1 **M.**

– Διάλυμα Δ_2 αμμωνίας (NH_3) συγκέντρωσης 0,4 **M.**

Να υπολογίσετε:

α) Το pH **του διαλύματος Δ_1.**

β) Τη $[OH^-]$ **στο διάλυμα Δ_2.**

γ) Το pH **του διαλύματος Δ_3 που προκύπτει με την ανάμιξη** 200 mL **του Δ_1 με** 100 mL **του Δ_2.**

Δίνονται: $K_w = 10^{-14}$ **και** K_b $(NH_3) = 10^{-5}$**.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ

Τι λέτε; Θα τα καταφέρετε μόνοι σας με βάση την υπόδειξη που ακολουθεί;

α) Το HCl είναι ισχυρό οξύ. Μία εξίσωση ιοντισμού και … τέλος [pH = 1]

β) Η NH_3 είναι ασθενής βάση (δίνεται και το K_b). Εξίσωση ιοντισμού, συγκεντρώσεις μετά τον ιοντισμό, έλεγχος ισχύος προσέγγισης, θεώρηση της K_b, υπολογισμός $[OH^-]$… $[2\cdot10^{-3}$ M].

γ) Εδώ τα πράγματα δε θα τελειώσουν τόσο εύκολα. Πρόκειται για αντίδραση εξουδετέρωσης, στην οποία η NH_3 είναι σε περίσσεια και έχουμε σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος. Υπολογίζουμε τα mol του HCl στα 200 mL του Δ_1 και τα mol της NH_3 στα 100 mL του Δ_2. Γράφουμε την εξίσωση της εξουδετέρωσης και υπολογίζουμε τις ποσότητες της NH_3 και του NH_4Cl που υπάρχουν τελικά στο Δ_3. Από τις συγκεντρώσεις των σωμάτων αυτών και την εξίσωση… [pH = 9].

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλα τα διαλύματα είναι υδατικά και σε αυτά ισχύει θ = 25 °C (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

Για… νέους λύτες

6.1. Ποια από τις ουσίες ή μίγματα που ακολουθούν σχηματίζει ρυθμιστικό διάλυμα, όταν διαλυθεί σε νερό;
Α) NH_3 Β) HCl / NaCl
Γ) CH_3COOH / NH_4Cl Δ) NH_3 / NH_4Cl

6.2. Η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ σε ρυθμιστικό διάλυμα που παρασκευάζεται με τη διάλυση σε νερό ενός ασθενούς οξέος ΗΑ και του άλατός του NaA δίνεται από τη σχέση (c_o η συγκέντρωση του οξέος και $c_{αλ} = c_β$ του άλατος):
Α) $[H_3O^+] = K_a \cdot c_β$ Β) $[H_3O^+] = K_a \cdot c_o$
Γ) $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_β/c_o)$ Δ) $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_β)$

6.3. Διάλυμα όγκου 1 L περιέχει 1 mol CH_3COOH και 1 mol CH_3COONa και έχει pH = x. Άλλο υδατικό διάλυμα της ίδιας θερμοκρασίας έχει όγκο 1 L, περιέχει 0,5 mol CH_3COOH και 0,5 mol CH_3COONa και έχει pH = y. Για τα pH των δύο διαλυμάτων, τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) x > y Β) x < y Γ) y = 2x Δ) x = y

6.4. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει Na_2HPO_4 σε συγκέντρωση 0,1 M και Na_3PO_4 σε συγκέντρωση 0,1 M. Το διάλυμα αυτό:
Α) είναι όξινο λόγω της παρουσίας των ιόντων HPO_4^{2-} που λειτουργούν ως οξέα
Β) έχει $[Na^+] = 0{,}2$ M
Γ) έχει pH = $pK_a(HPO_4^{2-})$
Δ) έχει ουδέτερο pH στους 25 °C, λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας οξέος και βάσης

6.5. Σε καθένα από τα παρακάτω διαλύματα όγκου 1 L διαβιβάζεται ποσότητα αερίου HCl ίση με 0,01 mol, χωρίς μεταβολή όγκου. Σε ποιο διάλυμα προβλέπετε να παρατηρηθεί η μικρότερη μεταβολή του pH;
Α) NaOH 10^{-2} M Β) HCl 10^{-4} M
Γ) HF 1 M, NaF 1 M Δ) HF 10^{-4} M

6.6. Ποιο από τα παρακάτω ισχύει για κάθε ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Διατηρεί το pH πρακτικά σταθερό, παρά την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ισχυρού οξέος ή βάσης
Β) Διατηρεί το pH σταθερό ίσο με 7
Γ) Διατηρεί το pH σταθερό ακόμη και με την προσθήκη απεριόριστων ποσοτήτων ισχυρού οξέος ή βάσης
Δ) Παρασκευάζεται μόνο με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ασθενή βάση

6.7. Με ποιον από τους παρακάτω τρόπους δεν είναι ποτέ δυνατόν να παρασκευαστεί ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση
Β) Με μερική εξουδετέρωση ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ
Γ) Με επίδραση περίσσειας HCl σε διάλυμα CH_3COONa
Δ) Με ανάμιξη 2 διαλυμάτων, ένα ασθενούς οξέος και ένα του άλατος του οξέος αυτού με ισχυρή βάση

6.8. Κατά τη προσθήκη μικρής (αλλά όχι ασήμαντης) ποσότητας HCl σε υδατικό διάλυμα HCOOH - HCOONa το pH δε μεταβάλλεται σημαντικά διότι:
Α) η ποσότητα του HCl που προστίθεται είναι μικρή
Β) μειώνεται η σταθερά K_a του HCOOH
Γ) τα ιόντα H_3O^+ που προκύπτουν από τον ιοντισμό του HCl δεσμεύονται από τα $HCOO^-$ του διαλύματος
Δ) το HCl δεν ιοντίζεται στο διάλυμα αυτό

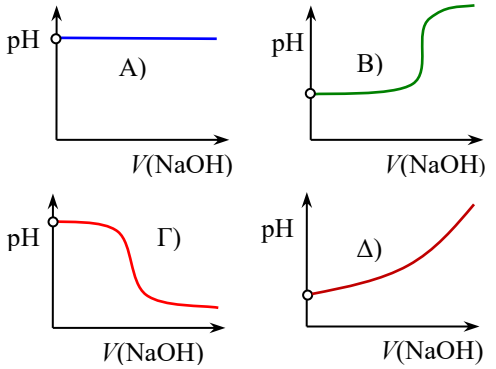
6.9. Ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9 περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M. Με την αραίωση του διαλύματος σε διπλάσιο όγκο:
Α) ο λόγος $(c_o/c_β)$ μειώνεται Β) ο λόγος $(c_o/c_β)$ αυξάνεται
Γ) το pH μειώνεται Δ) το pH δεν μεταβάλλεται

6.10. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ασθενές οξύ ΗΑ και άλας του NaA σε ίσες συγκεντρώσεις. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με:
Α) $-\log K_a(HA)$ Β) $\log K_a(HA)$ Γ) 7 Δ) $-\log K_b(A^-)$

6.11. Με την διάλυση ποσότητας $CH_3COONa(s)$ σε διάλυμα $CH_3COOH(aq)$, χωρίς άλλη μεταβολή, το pH:
Α) μειώνεται
Β) αυξάνεται
Γ) μένει πρακτικά σταθερό καθώς προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα
Δ) μένει σταθερό γιατί το CH_3COOH είναι ισχυρό οξύ

6.12. Το pH ενός ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει H_2CO_3 ($K_{a1} = 5 \cdot 10^{-7}$) σε συγκέντρωση 0,1 M και $NaHCO_3$ σε συγκέντρωση 0,1 M, θα είναι:
Α) μικρότερο του 6 Β) μεταξύ 6 και 7
Γ) ίσο με 7 Δ) μεγαλύτερο του 7

6.13. Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει καλύτερα τη ρυθμιστική ικανότητα ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 5 με τη συνεχή προσθήκη διαλύματος NaOH 0,01 M;



6.14. Σε 100 mL διαλύματος NH_3 0,1 M προσθέτουμε 100 mL διαλύματος HCl συγκέντρωσης c. Σε ποια από τις παρακάτω περιπτώσεις θα σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) Όταν c = 0,1 M
Β) Όταν c = 0,2 M
Γ) Όταν c = 0,05 M
Δ) Σε καμία από τις παραπάνω περιπτώσεις

6.15. Ποιος συνδυασμός από ίσους όγκους των παρακάτω διαλυμάτων θα οδηγήσει σε ρυθμιστικό διάλυμα;
I. HCl 0,1 M και NH_3 0,1 M
II. HNO_2 0,1 M και NaOH 0,05 M
III. HNO_2 0,05 M και NH_3 0,05 M
Α) I, μόνο Β) II, μόνο
Γ) I και III, μόνο Δ) II και III, μόνο

6.16. Ποιες από τις προτάσεις I - IV είναι σωστές για τα ρυθμιστικά διαλύματα:
I. Περιέχουν ένα ισχυρό οξύ και τη συζυγή του βάση
II. Περιέχουν ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση
III. Η σταθερά pK_a πρέπει να είναι όσο το δυνατόν εγγύτερα στην επιθυμητή περιοχή pH
IV. Τα ρυθμιστικά διαλύματα με μικρότερες συγκεντρώσεις των συστατικών του έχουν καλύτερη ρυθμιστική ικανότητα
Α) Μόνο η πρόταση I είναι σωστή
Β) Σωστές είναι οι προτάσεις II και IV
Γ) Σωστές είναι οι προτάσεις II και III
Δ) Σωστές είναι οι προτάσεις II, III και IV

6.17. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες.
Α) Με την προσθήκη στερεού NH_4Cl σε υδατικό διάλυμα NH_3, με σταθερή θερμοκρασία και χωρίς μεταβολή όγκου, η τιμή του pH του διαλύματος αυξάνεται.
Β) Όσο και αν αραιωθεί ένα ρυθμιστικό διάλυμα, το pH του παραμένει σταθερό.
Γ) Αν αντιδράσει διάλυμα οξικού οξέος (CH_3COOH) 0,1 M με περίσσεια διαλύματος υδροξειδίου του καλίου (KOH) 0,1 M, το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό.
Δ) Τα ρυθμιστικά διαλύματα διατηρούν το pH τους πρακτικά σταθερό, όταν προστίθενται σε αυτά μικρές αλλά υπολογίσιμες ποσότητες ισχυρών οξέων ή βάσεων.
Ε) Το διάλυμα που περιέχει CH_3COONa και NaOH είναι ρυθμιστικό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.18. Σε διάλυμα όγκου 1 L που περιέχει CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,1 M προστίθεται 0,1 mol στερεού NaOH. Να εξετάσετε αν το διάλυμα που προκύπτει:
α) Είναι ή όχι ρυθμιστικό.
β) Είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.

6.19. Διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ HA σε συγκέντρωση 0,1 M και το άλας του NaA σε συγκέντρωση 0,1 M.
α) Το διάλυμα αυτό θα έχει:
1. pH < 7 σε κάθε περίπτωση 2. pH = 7 σε κάθε περίπτωση
3. pH < 7 αν K_a(HA) > 10^{-7} 4. pH < 7 αν K_a(HA) < 10^{-7}
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.20. Διάλυμα CH_3COOH έχει c = 0,2 M και V = 100 mL (διάλυμα Υ). Ποια από τα διαλύματα που ακολουθούν μπορούμε να προσθέσουμε σε όλη την ποσότητα του Υ, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
I. NaOH 0,2 M, 100 mL
II. NaOH 0,1 M, 100 mL
III. CH_3COONa 0,1 M, 100 mL
IV. CH_3COONa 0,1 M, 200 mL
V. HCl 0,1 M, 100 mL

6.21. Να εξηγήσετε τη δράση ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει CH_3COOH/CH_3COONa στο οποίο προσθέτουμε μικρές αλλά όχι ασήμαντες ποσότητες, HCl(g) ή NaOH(s).

6.22. Σε διάλυμα ασθενούς οξέος (HA) διαλύεται ποσότητα του άλατος NaA, χωρίς μεταβολή στον όγκο και τη θερμοκρασία και παρατηρείται ότι το pH του διαλύματος δεν μεταβάλλεται. Για το φαινόμενο αυτό τρεις μαθητές εξέφρασαν τις απόψεις που ακολουθούν.
Μιχάλης: «Το HA θα πρέπει να είναι ασθενές καθόσον με την προσθήκη του NaA σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα και το pH δεν μεταβάλλεται.»
Ιωάννα: «Το HA θα πρέπει να είναι ασθενές αλλά με την προσθήκη του NaA σχηματίζεται και η ασθενής συζυγής του βάση οπότε το pH δεν μεταβάλλεται.»
Νίκη: «Το HA θα πρέπει να είναι ισχυρό και με την προσθήκη του NaA δεν εμφανίζεται επίδραση κοινού ιόντος και το pH δεν μεταβάλλεται.»
α) Με ποιον μαθητή συμφωνείτε;
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

6.23. Ποια-ες από τις παρακάτω αναμίξεις θα οδηγήσει στο σχηματισμό ρυθμιστικού διαλύματος;
Α) 100 mL διαλύματος CH_3COOH 1 M + 25 mL διαλύματος NaOH 2 M.
Β) 100 mL διαλύματος HCl 1 M + 200 mL διαλύματος KCl 2 M.
Γ) 100 mL διαλύματος NH_4Cl 0,1 M + 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M.
Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

6.24. α) Σε 100 mL διαλύματος H_2SO_3(aq) 0,1 M προσθέτουμε 0,01 mol $NaHSO_3$ και προκύπτει διάλυμα όγκου 100 mL. Να εξετάσετε αν το διάλυμα αυτό είναι ρυθμιστικό ή όχι.
β) Να εξηγήσετε γιατί αν διαλύσουμε στο νερό τα άλατα NaH_2PO_4 και Na_2HPO_4 προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα.

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

6.25. α) Ρυθμιστικό διάλυμα αποτελείται από CH_3COOH 0,1 M και CH_3COONa 0,2 M. Ποιο το pH του διαλύματος; $K_a(CH_3COOH) = 2 \cdot 10^{-5}$.
β) Διάλυμα περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,2 M. Ποιο το pH διαλύματος;
$K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$. θ = 25 °C. $K_w = 10^{-14}$.

6.26. α) Ποιο είναι το pH ρυθμιστικού διαλύματος που περιέχει γαλακτικό οξύ σε συγκέντρωση 0,1 M και γαλακτικό νάτριο σε συγκέντρωση 0,1 M; Το γαλακτικό οξύ είναι ασθενές μονοπρωτικό οξύ (HA) με $K_a = 10^{-4}$.
β) Διάλυμα περιέχει CH_3NH_2 σε συγκέντρωση 0,05 M και CH_3NH_3Cl σε συγκέντρωση 0,2 M. Ποιο το pH του διαλύματος; $K_b(CH_3NH_2) = 4\cdot10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$.

6.27. Πόσα mol C_6H_5COOH (βενζοϊκό οξύ) πρέπει να διαλυθούν σε 500 mL διαλύματος C_6H_5COONa 0,126 M, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Για το C_6H_5COOH, $K_a = 6{,}3\cdot10^{-5}$.

6.28. Πόσα mol $NH_4Cl(s)$ πρέπει να προστεθούν σε διάλυμα NH_3 0,1 M, όγκου 2 L, ώστε να σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Κατά την προσθήκη του NH_4Cl δεν αλλάζει ο όγκος του διαλύματος. $K_b(NH_3) = 1{,}8\cdot10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$.

6.29. Το αίμα είναι ένα ρυθμιστικό διάλυμα που μεταξύ άλλων, ρυθμίζεται από το σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3.
α) Ποιος ο λόγος $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ στο αίμα που έχει pH = 7,4 ($[H_3O^+] \approx 4\cdot10^{-8}$);
β) Ποια η τιμή του ίδιου λόγου σ΄ ένα κουρασμένο μαραθωνοδρόμο του οποίου το pH στο αίμα έχει τιμή 7,1 ($[H_3O^+] \approx 8\cdot10^{-8}$);
Για το H_2CO_3 η τιμή της σταθεράς (του πρώτου) ιοντισμού να θεωρηθεί ίση με $4\cdot10^{-7}$.

6.30. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ φαινόλη (C_6H_5OH) σε συγκέντρωση c_1 και το άλας της C_6H_5ONa σε συγκέντρωση c_2, ενώ παρουσιάζει pH = 9. Ποια η τιμή του λόγου c_1/c_2; Για τη φαινόλη, $K_a = 10^{-10}$.

6.31. Διάλυμα CH_3COOK 0,2 M όγκου 400 mL αναμιγνύεται με ένα άλλο διάλυμα CH_3COOH 0,4 M όγκου 100 mL και προκύπτει διάλυμα (Δ) όγκου 500 mL. Ποιο το pH του διαλύματος Δ; Για το CH_3COOH: $K_a = 2\cdot10^{-5}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.32. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε διάλυμα $HClO_2$ 0,9 M με διάλυμα $NaClO_2$ 0,3 M για να προκύψει διάλυμα με pH = 7; Δίνονται $K_a(HClO_2) = 10^{-6}$, $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.33. Πόσα g $(NH_4)_2SO_4$ πρέπει να διαλυθούν σε 100 mL διαλύματος NH_3 0,5 M, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να παραχθεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Να θεωρηθεί ότι το ιόν SO_4^{2-} δεν υδρολύεται. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C.

6.34. Πόσα mL διαλύματος NH_4Cl 1 M και πόσα mL διαλύματος NH_3 με pH = 11,5 πρέπει να αναμιχθούν, ώστε να προκύψουν 500 mL διαλύματος με pH = 9;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Για καλούς… λύτες

6.35. 60 mL διαλύματος μονοπρωτικού οξέος (HA) συγκέντρωσης 0,1 $mol\cdot L^{-1}$ αναμιγνύονται με 20 mL διαλύματος KOH 0,2 $mol\cdot L^{-1}$ και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 mL. Το τελικό αυτό διάλυμα έχει pH = 5 και θερμοκρασία 25 °C. Να υπολογιστεί η σταθερά ιοντισμού του οξέος HA στους 25 °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.36. Ένας βιοχημικός θέλει να παρασκευάσει ένα ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5 όγκου 400 mL. Πόσα g NaOH(s) πρέπει να προσθέσει σε 400 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος, ώστε να προκύψει το επιθυμητό ρυθμιστικό διάλυμα; Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε προσεγγιστικές εκφράσεις.

6.37. Πόσα g $NH_4Cl(s)$ πρέπει να προσθέσουμε σε 400 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, ώστε το pH να μεταβληθεί κατά μία μονάδα;
Με την προσθήκη NH_4Cl δεν υπάρχει μεταβολή στον όγκο του διαλύματος. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

6.38. Σε 300 mL διαλύματος NH_4Cl 2 M προσθέτουμε 200 mL διαλύματος KOH 1 M και προκύπτει διάλυμα (Δ).
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος (Δ).
β) Αν το διάλυμα (Δ) αραιωθεί με νερό σε τελικό όγκο 1 L, ποια μεταβολή θα παρουσιάσει το pH;
$K_b(NH_3) = 2\cdot10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.39. Μία εφαρμογή απαιτεί ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5. Για την παρασκευή ενός τέτοιου διαλύματος, σε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 24% w/v προσθέτουμε $CH_3COONa(s)$ και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται με νερό σε τελικό όγκο 500 mL. Να υπολογιστεί η μάζα του CH_3COONa που προστέθηκε. Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$.

6.40. Διάλυμα NH_3 παρασκευάζεται με την διάλυση 896 mL αέριας NH_3 (σε STP) σε νερό και αραίωση μέχρι τελικού όγκου 400 mL (διάλυμα Δ_1). Διάλυμα HCl παρασκευάζεται με τη διάλυση 0,02 mol HCl σε νερό και αραίωση μέχρι τελικού όγκου 200 mL (διάλυμα Δ_2). Τα δύο διαλύματα αναμειγνύονται και προκύπτει νέο διάλυμα Δ_3.
Να υπολογιστούν τα pH των τριών διαλυμάτων Δ_1, Δ_2 και Δ_3. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία $\theta = 25$° C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.41. Σε κάποιο πείραμα χρειαζόμαστε ρυθμιστικό διάλυμα με $4 \le pH \le 5$. Διαθέτοντας 500 mL διαλύματος CH_3COOH με pH = 2,5, ποια η ελάχιστη και ποια η μέγιστη μάζα $CH_3COONa(s)$ που πρέπει να του προσθέσουμε, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα στην επιθυμητή περιοχή pH; Για το CH_3COOH: $K_a = 2\cdot10^{-5}$. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

6.42. Χημικός περιβάλλοντος μελετά την επίδραση της όξινης βροχής σε ανθρακικά πετρώματα και σε κάποιο στάδιο της μελέτης του χρειάζεται ρυθμιστικό διάλυμα ανθρακικών (HCO_3^-/CO_3^{2-}) με pH = 10. Πόσα g $Na_2CO_3(s)$ πρέπει να διαλυθούν σε διάλυμα $NaHCO_3(aq)$ συγκέντρωσης 0,2 M, και όγκου 1,5 L, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10; Η σταθερά ιοντισμού K_a του HCO_3^- έχει τιμή $5\cdot10^{-11}$. $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

6.43. Ρυθμιστικό διάλυμα (Δ) περιέχει το ΗΑ 0,25 M και NaA 1 M.
α) i. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος.
ii. 100 mL του διαλύματος (Δ) αραιώνονται με νερό μέχρι τελικού όγκου 1 L. Ποιο το pH του διαλύματος αυτού;
β) Στο αραιωμένο διάλυμα προσθέτουμε 37,8 g του άλατος NaA, χωρίς μεταβολή όγκου και το pH μεταβάλλεται κατά 1. Ποια η σχετική μοριακή μάζα του οξέος ΗΑ;
Για το ΗΑ: $K_a = 4\cdot10^{-8}$. Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις.

6.44. Διάλυμα NH_3 έχει pH = 11,5 και όγκο 200 mL (διάλυμα Δ_1). Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε ποσότητα διαλύματος HNO_3 2 M (διάλυμα Δ_2) και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (Δ_3) με pH = 9. Να υπολογιστεί ο όγκος του διαλύματος του HNO_3 που προσθέσαμε.
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

Για δυνατούς… λύτες

6.45. Διαθέτουμε τρία υδατικά διαλύματα Δ_1, Δ_2 και Δ_3, τα οποία έχουν όλα την ίδια συγκέντρωση. Το Δ_1 περιέχει HCl και έχει pH = 1. Το Δ_2 περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και έχει pH = 3. Το Δ_3 περιέχει το άλας NaA.
Να υπολογίσετε: α) Τη συγκέντρωση των 3 διαλυμάτων καθώς και τη σταθερά ιοντισμού K_a του οξέος ΗΑ.
β) Το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Πόσα mL του διαλύματος Δ_1 πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του διαλύματος Δ_3, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 ºC όπου $K_w = 10^{-14}$. Να γίνουν όλες οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.46. Διάλυμα Α περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,1 M και έχει pH = 9.
α) Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_b της NH_3.
β) Σε 400 mL του διαλύματος Α προσθέτουμε 400 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και προκύπτει διάλυμα Β. Να υπολογιστεί το pH του.
γ) Σε 400 mL του διαλύματος Α προσθέτουμε 400 mL διαλύματος HCl 0,1 M και προκύπτει διάλυμα Γ. Να υπολογιστεί το pH του.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 ºC όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.47. Διάλυμα (Δ_1) περιέχει την ασθενή βάση Β 0,1 M και το άλας BHCl 0,01 M. Άλλο διάλυμα (Δ_2) περιέχει τα ίδια συστατικά σε συγκεντρώσεις 0,1 M και 1 M, αντίστοιχα.
α) i. Να δείξετε ότι τα pH των δύο διαλυμάτων διαφέρουν κατά 2. ii. Για το διάλυμα Δ_1 προσδιορίσαμε ότι pH = 8. Να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς K_b της βάσης Β.
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμείξουμε το διάλυμα Δ_2 με διάλυμα NaOH 0,1 M ώστε να προκύψει πάλι ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 7;
Ισχύουν οι γνωστές προσεγγίσεις. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ ºC.

6.48. Σε δύο δοχεία περιέχονται τα υδατικά διαλύματα Δ_1: CH_3COOH 0,1 M και Δ_2: CH_3COONa 0,01 M, αντίστοιχα. Να υπολογίσετε:
α) Το pH καθενός από τα παραπάνω διαλύματα.
β) Το pH του διαλύματος Δ_3 που προκύπτει από την ανάμιξη ίσων όγκων από τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
γ) Την αναλογία όγκων με την οποία θα πρέπει να αναμίξουμε το διάλυμα Δ_1 με διάλυμα NaOH 0,2 M, έτσι ώστε να προκύψει διάλυμα Δ_4 στο οποίο να ισχύει: pH = 4.
Δίνονται οι σταθερές: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$, $K_w = 10^{-14}$. Να γίνουν όλες οι προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα αριθμητικά δεδομένα του προβλήματος. $\theta = 25$ °C.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6.49. Διαθέτουμε ποσότητες από δύο υδατικά διαλύματα, ένα διάλυμα NH_4Cl 0,2 M (διάλυμα Δ_1) και ένα διάλυμα NaOH 0,2 M (διάλυμα Δ_2). Τα διαλύματα αυτά αναμιγνύονται και προκύπτει διάλυμα με pH = 10.
α) Να δείξετε ότι θα σχηματιστεί ρυθμιστικό διάλυμα.
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα αυτά ώστε να προκύψει διάλυμα (Δ) με pH = 10;
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. $\theta = 25$ ºC. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.50. Διαθέτουμε 2 L ρυθμιστικού διαλύματος ΗΑ 1 M και NaA 1 M. Πόσα mol NaOH(s) πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή του όγκου, ώστε να προκύψει νέο ρυθμιστικό διάλυμα του οποίου το pH να έχει μεταβληθεί κατά μία μονάδα σε σχέση με το αρχικό διάλυμα;
Δίνεται $K_w = 10^{-14}$. Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις. Τα mol του NaOH να δοθούν με τη μορφή κλάσματος.

6.51. Διαθέτουμε διάλυμα Δ_1 NH_3 0,1 M, όγκου 500 mL και διάλυμα Δ_2 NH_4Cl 0,2 M, όγκου 125 mL.
α) Ποιο το pH του Δ_1;
β) Στο διάλυμα Δ_2 προσθέτουμε 375 mL νερού, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα Δ_3. Να υπολογιστεί ο λόγος των βαθμών ιοντισμού του ιόντος NH_4^+ στο Δ_2 και στο Δ_3.
γ) Ποιος είναι ο μέγιστος όγκος ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 που μπορούμε να παρασκευάσουμε διαθέτοντας 500 mL του Δ_1 και 500 mL του Δ_3;
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. Να γίνουν όλες οι σχετικές προσεγγίσεις. $\theta = 25$ ºC, όπου $K_w = 10^{-14}$.

6.52. Ρυθμιστικό διάλυμα έχει όγκο 200 mL και περιέχει NH_3 0,1 M και $(NH_4)_2SO_4$ 0,1 M.
α) Ποια η συγκέντρωση των ιόντων OH^- του διαλύματος;
β) Πόσα g NaOH(s) πρέπει να προστεθούν σε όλη την ποσότητα του παραπάνω διαλύματος, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το νέο ρυθμιστικό διάλυμα να έχει pH = 9;
Η υδρόλυση των ιόντων SO_4^{2-} είναι αμελητέα. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.53. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα:
• Υ1: Υδατικό διάλυμα CH_3COOH όγκου 100 mL και συγκέντρωσης 0,5 M.
• Υ2: Υδατικό διάλυμα KOH όγκου 100 mL και συγκέντρωσης 1 M.
Να υπολογιστεί ο μέγιστος όγκος ρυθμιστικού διαλύματος Υ3 με pH = 5, που μπορεί να προκύψει από την ανάμιξη των διαλυμάτων Υ1 και Υ2. Δίνεται: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$.
Όλα τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C και τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

6.54. Θέλουμε να παρασκευάσουμε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε διάλυμα Δ_1 CH_3COOH 1 M και διάλυμα Δ_2 CH_3COONa 0,5 M.
α) Να υπολογίσετε τους όγκους των Δ_1 και Δ_2 που απαιτούνται για την παρασκευή 1,5 L διαλύματος Δ με pH = 5.
β) Μπορούμε να αντικαταστήσουμε το διάλυμα Δ_2 με ένα διάλυμα Δ_3 NaOH 1 M. Να υπολογίσετε τους όγκους των Δ_1 και Δ_3 που απαιτούνται για την παρασκευή ρυθμιστικού διαλύματος Δ όγκου 1,5 L με pH = 5.
γ) Σε ποσότητα όγκου V του παραπάνω ρυθμιστικού διαλύματος Δ προσθέτουμε 0,3 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε το pH του ρυθμιστικού διαλύματος (Δ_4) που προέκυψε βρέθηκε ίσο με 4. Να υπολογίσετε τον όγκο V.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

6.55. Σε 200 mL διαλύματος CH_3COOH 0,2 M προστίθενται 200 mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ 0,1 M και προκύπτει διάλυμα (Δ1) όγκου 400 mL με pH = 9.
α) Να προσδιοριστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού (K_a) του CH_3COOH.
β) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθεί το διάλυμα Δ1 με διάλυμα HCl 0,1 M ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C, $K_w = 10^{-14}$.

6.56. Δίνονται τα παρακάτω 4 υδατικά διαλύματα.
1) Διάλυμα HCl 0,1 M 2) Διάλυμα HCOONa 0,1 M
3) Διάλυμα NaOH 0,1 M 4) Διάλυμα HCOOH 0,1 M
α) Με ποια αναλογία όγκων (V/V') πρέπει να αναμίξουμε:
i. Τα διαλύματα 2 και 4 ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 4.
ii. Τα διαλύματα 3 και 4 ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 3.
iii. Τα διαλύματα 1 και 2 ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5.
β) Να αναφέρετε μία ανάμιξη δύο διαλυμάτων που δεν οδηγεί σε ρυθμιστικό διάλυμα.
Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγιστικές εκφράσεις.

6.57. Διαθέτουμε 500 mL διαλύματος CH_3COOH (οξικό οξύ) 0,05 M με pH = 3 (διάλυμα Δ_1).
α) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH, καθώς και το βαθμό ιοντισμού του οξέος στο διάλυμα Δ_1.
β) Σε όλη την ποσότητα του Δ_1 διαλύουμε 0,3 g μεταλλικού Mg, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. 100 mL από το διάλυμα που προκύπτει (διάλυμα Δ_2) αραιώνονται με H_2O μέχρις όγκου 250 mL (διάλυμα Δ_3). Να υπολογίσετε:
i. Τον όγκο του αερίου που εκλύεται σε STP κατά την προσθήκη του μεταλλικού Mg.
ii. Το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Πόσα mol HCl(g) πρέπει να διαλυθούν στα υπόλοιπα 400 mL του Δ_2, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
$\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

6.58. Διάλυμα HCOOH (Δ_1) έχει όγκο 400 mL. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε x mol NaOH και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (Δ_2) στο οποίο η $[H_3O^+]$ είναι ίση με $2 \cdot 10^{-4}$ M. Στο διάλυμα Δ_2 προσθέτουμε 0,06 mol NaOH και προκύπτει επίσης ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο η $[H_3O^+]$ είναι ίση με $5 \cdot 10^{-5}$ M. Να υπολογιστούν:
α) Η ποσότητα του NaOH (x mol) που προστέθηκε στο διάλυμα Δ_1.
β) Το pH του διαλύματος Δ_1.
Με την προσθήκη NaOH δεν μεταβάλλεται ο όγκος των διαλυμάτων. $K_a(HCOOH) = 2 \cdot 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C.

6.59. Σε θερμοκρασία 25 °C, αναμιγνύονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα Υ1, Υ2 και Υ3.
Υ1: Διάλυμα HF συγκέντρωσης $c_1 = 0,1$ M και όγκου $V_1 = 0,4$ L.
Υ2: Διάλυμα KOH συγκέντρωσης $c_2 = 0,1$ M και όγκου $V_2 = 0,4$ L.
Υ3: Διάλυμα HCl συγκέντρωσης $c_3 = 0,1$ M και όγκου $V_3 = 0,2$ L.
α) Να υπολογίσετε το pH του τελικού διαλύματος.
β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των ιόντων K^+ που βρίσκονται στο τελικό διάλυμα.
Δίνονται: $K_a(HF) = 10^{-4}$, $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

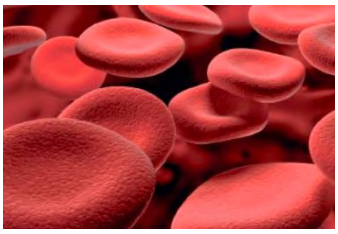
6.60. 0,5 mol NaH_2PO_4 και 0,5 mol Na_2HPO_4 διαλύονται σε νερό και προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα (Δ_1) όγκου 500 mL.
α) Να υπολογίσετε το pH του.
β) Να υπολογίσετε το pH ενός άλλου διαλύματος (Δ_2) όγκου 500 mL που προκύπτει με τη διάλυση 0,05 mol NaOH σε διάλυμα Na_2HPO_4 0,2 M όγκου 500 mL.
Δίνονται οι σταθερές: $pK_a(H_2PO_4^-) = 7,1$ και $pK_a(HPO_4^{2-}) = 12,3$. $\theta = 25$ °C.

6.61. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ σε συγκέντρωση c_o και το άλας του NaA σε συγκέντρωση c_β. Σε 1 L του διαλύματος αυτού προσθέτουμε n mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου και προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο το pH έχει μεταβληθεί κατά 1. Να αποδειχθεί η σχέση:

$$n = \frac{9c_o c_\beta}{10c_o + c_\beta}$$

Χημεία και… τέρατα: «Το αίμα ως ρυθμιστικό διάλυμα!»

Ένα από τα χαρακτηριστικά του αίματος είναι η διατήρηση του κατάλληλου pH, που εξασφαλίζει την υγεία του οργανισμού, αλλά και την ίδια τη ζωή. Η δράση για παράδειγμα των ενζύμων εξαρτάται δραστικά από την τιμή του pH του αίματος, του οποίου η κανονική τιμή είναι περίπου 7,40 ± 0,05. Σημαντικές επιπλοκές και αρρώστιες μπορούν να εκδηλωθούν αν το pH του αίματος μεταβληθεί έστω και κατά δέκατα της μονάδας. Μεταξύ αυτών είναι το φαινόμενο της οξέωσης, μία κατάσταση κατά την οποία το pH του αίματος πέφτει κάτω από το κανονικό, που έχει ως αποτέλεσμα καρδιακή ανεπάρκεια, ανεπάρκεια νεφρών, διαβήτη κτλ. Επίμονη και έντονη άσκηση μπορεί, ωστόσο να επιφέρει επίσης πρόσκαιρη οξέωση. Από την άλλη μεριά, η αύξηση του pH στο αίμα μπορεί να επιφέρει ζαλάδες, εμετούς (αλκάλωση).



Το αίμα του ανθρώπου παρουσιάζει υψηλή ρυθμιστική ικανότητα. Έτσι, π.χ. η προσθήκη 0,01 mol HCl σε 1 L αίματος χαμηλώνει το pH μόνο από το 7,4 στο 7,2. Το ίδιο ποσό HCl αν προστεθεί σε 1 L μη ρυθμιστικού διαλύματος, π.χ. διαλύματος NaCl χαμηλώνει το pH από το 7 στο 2. Πολλά συστήματα συντελούν στον έλεγχο του pH στο αίμα. Το πιο σημαντικό είναι το σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3. Οι αντιδράσεις που γίνονται στο αίμα και επηρεάζουν το λόγο $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ είναι:

$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCO_3^-,\ K_{a1} = 4\cdot10^{-7}$$

Το CO_2 μπαίνει στην κυκλοφορία του αίματος στους ιστούς ως παραπροϊόν του μεταβολισμού. Στους πνεύμονες το $CO_2(g)$ ανταλλάσσεται με το $O_2(g)$, που στη συνέχεια μεταφέρεται σε όλο το σώμα με τη βοήθεια του αίματος. Στο παραπάνω ρυθμιστικό σύστημα HCO_3^-/H_2CO_3, το HCO_3^- παίζει το ρόλο της συζυγούς βάσης (εξουδετερώνοντας τα οξέα), ενώ το H_2CO_3 παίζει το ρόλο του οξέος (αντιδρώντας με βάσεις). Η ρυθμιστική ικανότητα του αίματος δεν εξαρτάται μόνο από το παραπάνω σύστημα. Υπάρχουν και άλλα ρυθμιστικά συστήματα, που κρατούν το pH στο 7,4, όπως το σύστημα των φωσφορικών ($H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2-}), καθώς και διάφορες πρωτεΐνες του πλάσματος.



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-9 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.

1. Ποιο από τα παρακάτω διαλύματα είναι ρυθμιστικό;
Α) NaOH 0,1 M, NaCl 0,1 M Β) NaCN 1 M, HCN 1 M
Γ) KCN 0,1 M, NaCN 1 M Δ) NaOH 0,1 M, NH_3 0,1 M
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Ποιο από τα παρακάτω συζυγή ζεύγη οξέος - βάσης κατά Brönsted - Lowry μπορεί να αποτελέσει ρυθμιστικό διάλυμα στο νερό;
Α) HCl / Cl^- Β) $HClO_4$ / ClO_3^-
Γ) HCl / NaOH Δ) HNO_2 / NO_2^-

3. Η συγκέντρωση των OH^- σε ένα ρυθμιστικό διάλυμα που παρασκευάζεται με ταυτόχρονη διάλυση σε νερό NH_3 και NH_4Cl δίνεται από τη σχέση (c_β η συγκέντρωση της NH_3 και c_o του άλατος):
Α) $[OH^-] = K_b \cdot c_\beta$ Β) $[OH^-] = K_b \cdot c_o$
Γ) $[OH^-] = K_b \cdot (c_o + c_\beta)$ Δ) $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta / c_o)$

4. Αναμιγνύουμε ένα διάλυμα NH_3 0,1 M όγκου V_1 με ένα διάλυμα HCl 0,1 M όγκου V_2. Ποια μπορεί να είναι η σχέση των όγκων V_1 και V_2 ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) $V_1 = V_2$ Β) $V_1 = 2V_2$
Γ) $V_1 < V_2$ Δ) $V_2 = 2V_1$

5. Διαθέτουμε 500 mL υδατικού διαλύματος CH_3COOH 1 M. Ποιο από τα παρακάτω σώματα μπορούμε να προσθέσουμε –χωρίς σημαντική μεταβολή όγκου του διαλύματος– ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα;
Α) 0,5 mol NaOH Β) 0,2 mol KBr
Γ) 0,2 mol KOH Δ) 0,6 mol NaOH

6. Με την προσθήκη σημαντικής (όχι μικρής) ποσότητας στερεού KOH σε υδατικό ρυθμιστικό διάλυμα NH_3 - NH_4Cl, θερμοκρασίας 25 °C η τιμή του pH του τελικού διαλύματος:
Α) γίνεται μεγαλύτερη Β) γίνεται ίση με 7
Γ) παραμένει σταθερή Δ) γίνεται μικρότερη
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7. Το καλύτερο ρυθμιστικό διάλυμα για ένα συγκεκριμένο ζεύγος HA/A^- είναι αυτό στο οποίο ισχύει pH = pK_a(HA). Με βάση το δεδομένο αυτό, ποια από τις βάσεις που ακολουθούν θα είναι η καταλληλότερη για την παρασκευή ενός ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9;
Α) NH_3 ($K_b = 10^{-5}$) Β) $C_6H_5NH_2$ ($K_b = 10^{-10}$)
Γ) CH_3NH_2 ($K_b = 10^{-4}$) Δ) C_5H_5N ($K_b = 10^{-9}$)

8. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει HClO 1 M και NaClO 0,32 M. Αν η σταθερά ιοντισμού του HClO έχει τιμή ίση με $3{,}2 \cdot 10^{-8}$, το διάλυμα θα έχει pH:
Α) μεγαλύτερο του 7 Β) μεγαλύτερο του 9
Γ) μικρότερο του 7 Δ) ίσο με 7

9. Σε 1 L καθενός από τα ακόλουθα υδατικά διαλύματα προστίθεται 0,01 mol HCl. Σε ποια περίπτωση θα παρατηρηθεί η μικρότερη μεταβολή του pH;
Α) NaOH 10^{-2} M
Β) HCl 10^{-2} M
Γ) HF 1 M και NaF 1 M
Δ) HF 0,01 M και NaF 0,01 M
Ε) HF 0,1 M και NaF 0,01 M

10. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.
i. Διάλυμα που περιέχει HCl και KCl σε ίσες συγκεντρώσεις είναι ρυθμιστικό. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

ii. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα που περιέχει το ασθενές οξύ HA και τη συζυγή βάση του A^- με συγκεντρώσεις [HA] και $[A^-]$ για τις οποίες ισχύει $[HA] = 10 \cdot [A^-]$, θα έχει pH = pK_a + 1, όπου K_a είναι η σταθερά ιοντισμού του οξέος.

……

……

……

iii. Με την προσθήκη ποσότητας HCOOK(s) σε διάλυμα HCOOH, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και της θερμοκρασίας, το pH δεν μεταβάλλεται σημαντικά.

……

……

……

11. Παρασκευάζουμε τα παρακάτω 6 διαλύματα, τα οποία σημειώνονται με τα γράμματα Α έως Ζ, σε θερμοκρασία 25 °C.

Α. HCl(aq) Β. NH_3(aq)
Γ. Ισομοριακό μίγμα NH_3(aq) και NH_4Cl(aq) Δ. NaOH(aq)
Ε. Ισομοριακό μίγμα HCOOH(aq) και HCOONa(aq) Ζ. HCOOH(aq)

Η συγκέντρωση όλων των αντιδραστηρίων είναι ίδια σε όλες τις περιπτώσεις. Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 είναι $K_b = 10^{-5}$ και η σταθερά ιοντισμού του HCOOH είναι $K_a = 10^{-4}$.
α) Χωρίς να κάνετε αναλυτικούς υπολογισμούς, να κατατάξετε τα διαλύματα αυτά κατ' αυξανόμενη τιμή του pH.
β) Η προσθήκη μίας μικρής ποσότητας NaOH(s), στο διάλυμα Ε μεταβάλλει το pH του από 4 σε 4,1. Η προσθήκη της ίδιας ποσότητας NaOH(s) στον ίδιο όγκο καθαρού νερού μεταβάλλει το pH του από 7 σε 12. Χωρίς να κάνετε υπολογισμούς, να εξηγήσετε αυτή τη διαφορά. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδραση που έλαβε χώρα με την προσθήκη του NaOH(s) στο διάλυμα Ε. Να θεωρήσετε την ισχύ της εξίσωσης Henderson - Hasselbalch.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

12. Δίνονται τρία υδατικά διαλύματα NH_3, HCl, NH_4Cl.
α) Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε ρυθμιστικό διάλυμα με δυο διαφορετικούς τρόπους, χρησιμοποιώντας δύο μόνο από τα διαλύματα κάθε φορά.
β) Να γράψετε τη σχέση που εκφράζει την $[OH^-]$ του ρυθμιστικού διαλύματος σε συνάρτηση με τη σταθερά K_b της βάσης και τις συγκεντρώσεις (c_o , c_β) των ουσιών του διαλύματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

13. Διαθέτουμε υδατικό διάλυμα CH_3COONa με pH = 9. Πόσα mol αερίου HCl πρέπει να διαλύσουμε σε 200 mL από το διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5; Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $\theta = 25\ ^oC$.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

14. Δίνονται δύο διαλύματα Δ_1 και Δ_2. Το Δ_1 περιέχει NaOH 1 M. Το Δ_2 περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ 0,5 M με pH = 2,5.
α) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_1 και τη σταθερά ιοντισμού του οξέος ΗΑ.
β) Αναμιγνύουμε 0,1 L του διαλύματος Δ_1 με 0,2 L του διαλύματος Δ_2 και αραιώνουμε με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 0,5 L. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Αναμιγνύουμε 0,2 L του διαλύματος Δ_1 με 0,6 L του διαλύματος Δ_2, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4 όγκου 0,8 L.
Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_4.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

15. Υδατικό διάλυμα CH_3COOH συγκέντρωσης 0,1 M και όγκου 2 L αναμιγνύεται με υδατικό διάλυμα $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης 0,05 M και όγκου V οπότε προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα Υ2 με pH = 5. Να υπολογίσετε τον όγκο V του διαλύματος $Ba(OH)_2$.
Δίνονται:
- $K_w = 10^{-14}$
- Για το CH_3COOH: $K_a = 10^{-5}$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]



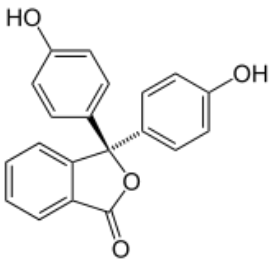


7
Πρωτολυτικοί Δείκτες Ογκομετρήσεις Εξουδετέρωσης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι οι πρωτολυτικοί δείκτες;

Οι πρωτολυτικοί ή ηλεκτρολυτικοί δείκτες είναι πολύπλοκης δομής ασθενή οργανικά οξέα (ή βάσεις) των οποίων το χρώμα εξαρτάται από το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθενται. Ο διαφορετικός χρωματισμός οφείλεται στο ότι είτε μόνο μία από τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη απορροφά στο ορατό, είτε απορροφούν και οι δύο, αλλά σε διαφορετικά μήκη κύματος (διαφορετικές περιοχές στην ορατή περιοχή της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας).



Η φαινολοφθαλεΐνη ($C_{20}H_{14}O_4$) είναι ένα ασθενές μονοπρωτικό οξύ με $K_a = 10^{-9,5}$ που λειτουργεί ως πρωτολυτικός δείκτης. Σε υδατικά διαλύματα με pH < 8,2 εμφανίζεται άχρωμη, ενώ σε pH > 10 έντονα ροζ (κόκκινη).

Ας δούμε ως παράδειγμα το δείκτη φαινολοφθαλεΐνη. Σε υδατικό διάλυμα HCl προσθέτουμε σταγόνες υδατικού διαλύματος του δείκτη αυτού και παρατηρούμε ότι το διάλυμα παραμένει άχρωμο. Αν όμως προσθέσουμε σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης σε διάλυμα NaOH το διάλυμα θα γίνει αμέσως έντονα ροζ! Τι έχει συμβεί;

Η φαινολοφθαλεΐνη λειτουργεί ως ασθενές οξύ και στα υδατικά της διαλύματα ιοντίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (την παριστάνουμε ως ΗΔ, για χάρη απλότητας):

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$$

Η συγκέντρωση του δείκτη στο διάλυμα είναι τόσο πολύ μικρή, που δεν επηρεάζει τη συγκέντρωση των H_3O^+ του. Παρόλα αυτά, δίνει πολύ έντονα χρώματα.

Με την προσθήκη της φαινολοφθαλεΐνης σε διάλυμα HCl η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη μετατοπίζεται προς τα αριστερά όπου επικρατούν τα μόρια που δεν έχουν ιοντιστεί (ΗΔ) και τα οποία είναι άχρωμα:

$$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$$

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$$

Le Chatelier

Αντίθετα, με την προσθήκη φαινολοφθαλεΐνης σε διάλυμα NaOH, η ισορροπία ιοντισμού του δείκτη μετατοπίζεται προς τα δεξιά (λόγω της μείωσης των ιόντων H_3O^+), οπότε επικρατεί η ιοντισμένη μορφή (Δ^-) και το διάλυμα εμφανίζεται έντονα ροζ.

Στη φύση απαντώνται πολλοί δείκτες. Για παράδειγμα στο ροζ τριαντάφυλλο της φωτογραφίας, το οποίο μπορεί να αλλάξει χρωματισμό ανάλογα με το pH του εδάφους.



2. Περιοχή χρωματικής αλλαγής ενός πρωτολυτικού δείκτη

Σε υδατικό διάλυμα στο οποίο έχει προστεθεί πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ αποκαθίσταται ιοντική ισορροπία της μορφής:

$$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+ \,, \qquad K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]}$$

Εμπειρικά έχει βρεθεί ότι ισχύει:

Όταν $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} > 10$, επικρατεί το χρώμα των μορίων του ΗΔ (όξινο χρώμα)

Όταν $\frac{[Δ^-]}{[HΔ]} > 10$, επικρατεί το χρώμα των ιόντων $Δ^-$ (βασικό χρώμα)

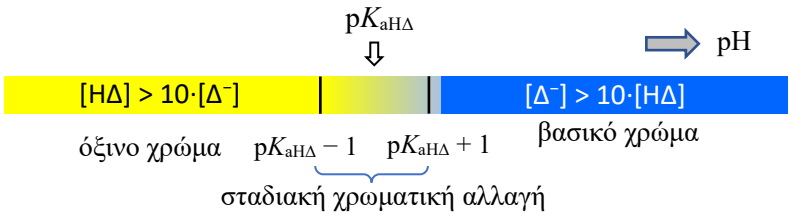
Από την έκφραση της $K_a(HΔ)$ του δείκτη ΗΔ, προκύπτει: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)}$

Επομένως, το όξινο χρώμα θα επικρατεί όταν:

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)} > 10 \Rightarrow \log[H_3O^+] - \log K_a(HΔ) > 1 \Rightarrow pH < pK_a(HΔ) - 1$$

Με ανάλογο τρόπο αποδεικνύουμε ότι το βασικό χρώμα επικρατεί όταν:

$$pH > pK_a(HΔ) + 1$$



Σχήμα 1: *Περιοχή αλλαγής χρώματος ενός τυπικού δείκτη ΗΔ.*

Το κυανού της βρωμοθυμόλης είναι ένα ασθενές οργανικό οξύ, που λειτουργεί ως δείκτης ($pK_{aHΔ} = 7,3$). Σε pH < 6 εμφανίζει κίτρινο χρώμα, ενώ σε pH > 8 εμφανίζει μπλε. Σε τιμές pH μεταξύ 6 και 8 επέρχεται η χρωματική αλλαγή και ο δείκτης παίρνει ενδιάμεσους χρωματισμούς (πρασινωπό).

Προσοχή! Το pH αντιστοιχεί στη $[H_3O^+]$ του διαλύματος πριν την προσθήκη του δείκτη (τα H_3O^+ που παράγονται από το δείκτη είναι αμελητέα, όταν προστίθενται σταγόνες του σε ένα διάλυμα).

Στους «πραγματικούς» δείκτες η περιοχή pH αλλαγής χρώματος μπορεί να είναι λίγο διαφορετική από δύο μονάδες. Π.χ. η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης είναι (κίτρινο) 6 - 7,6 (μπλε). Έτσι, όταν προστεθεί σε διαλύματα με pH < 6 το χρώμα του διαλύματος θα είναι κίτρινο, σε διαλύματα με pH > 7,6 μπλε ενώ σε 6 < pH < 7,6 θα εμφανίζεται ενδιάμεσο χρώμα (πράσινο).

Εφαρμογή 1

Ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου έχει $pK_a(HΔ) = 5$. Το όξινο χρώμα του δείκτη είναι κίτρινο ενώ το βασικό κόκκινο. Σε υδατικό διάλυμα στο οποίο έχουν προστεθεί σταγόνες του δείκτη ισχύει: $[Δ^-]/[HΔ] = 1000$. Ποιο το pH και ποιο το χρώμα του διαλύματος;

$$HΔ + H_2O \rightleftharpoons Δ^- + H_3O^+ \text{ , } K_a(HΔ) = \frac{[Δ^-]\cdot[H_3O^+]}{[HΔ]}$$

$$10^{-5} = \frac{1000\cdot[HΔ]\cdot[H_3O^+]}{[HΔ]} = 1000\cdot[H_3O^+],\ [H_3O^+] = 10^{-8}\ \text{M, pH = 8}$$

Εφόσον $[Δ^-]/[HΔ] > 10$ το χρώμα του διαλύματος θα είναι κόκκινο.

3. Ποιες είναι οι χρήσεις των δεικτών;

Οι πρωτολυτικοί δείκτες βρίσκουν εφαρμογή τους στον προσεγγιστικό υπολογισμό της τιμής του pH ενός υδατικού διαλύματος (χρωματομετρική μέθοδος). Αν το χρώμα του διαλύματος είναι το όξινο χρώμα του δείκτη, το pH θα είναι μικρότερο από $pK_a(HΔ) - 1$ ενώ αν είναι το βασικό θα είναι μεγαλύτερο από $pK_a(HΔ) + 1$. Τέλος αν το χρώμα είναι ενδιάμεσο το pH θα είναι μεταξύ των δύο αυτών τιμών. Με συνδυασμό διαφόρων δεικτών μπορούμε να πάρουμε πιο «στενές» περιοχές της τιμής του pH ενός διαλύματος.

Οι πρωτολυτικοί δείκτες χρησιμοποιούνται επίσης για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης που θα δούμε στη συνέχεια.

4. Γενικά για τις ογκομετρικές αναλύσεις

Ογκομέτρηση ή τιτλοδότηση είναι η διαδικασία ποσοτικού προσδιορισμού μιας ουσίας με τη μέτρηση του όγκου διαλύματος επακριβώς γνωστής συγκέντρωσης (πρότυπου διαλύματος) που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση με την αρχική ουσία.

Στις ογκομετρήσεις, για τον προσδιορισμό μιας ουσίας χρησιμοποιούμε αντιδραστήρια επακριβώς γνωστής συγκέντρωσης, τα λεγόμενα **πρότυπα διαλύματα**. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης μετρούμε με ακρίβεια τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που καταναλώνεται για το πέρας της αντίδρασης. Η μέτρηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος γίνεται με ειδική, βαθμολογημένη, γυάλινη συσκευή, την προχοΐδα, ενώ το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχουν αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) το πρότυπο διάλυμα και η ογκομετρούμενη ουσία αναφέρεται ως ισοδύναμο σημείο.

Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης, όπου έχει αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) η ογκομετρούμενη ουσία με ορισμένη ποσότητα πρότυπου διαλύματος.

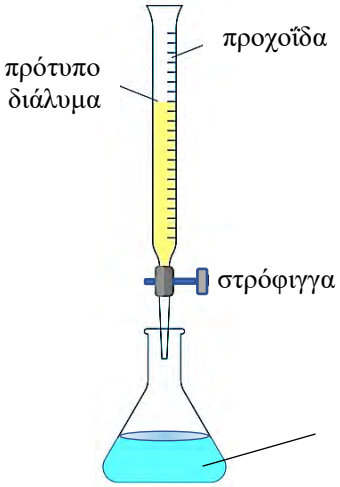
Ο προσεγγιστικός προσδιορισμός του τέλους της αντίδρασης της εξουδετέρωσης γίνεται με τη βοήθεια δείκτη, ο οποίος στο τέλος της αντίδρασης αλλάζει απότομα χρώμα.

Όσο πιο μικρή η διαφορά όγκου του πρότυπου διαλύματος μεταξύ του ισοδύναμου σημείου και του τελικού σημείου, τόσο πιο ακριβής είναι η ογκομέτρηση.

Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που αντιστοιχεί στην απότομη χρωματική αλλαγή κατάλληλου δείκτη ονομάζεται τελικό σημείο της ογκομέτρησης και αποτελεί το πρακτικό (πειραματικό) πέρας της ογκομέτρησης.

Από τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτήθηκε κατά την ογκομέτρηση, υπολογίζεται η συγκέντρωση της ουσίας στο ογκομετρούμενο διάλυμα.

Η ογκομέτρηση δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε πολύ αραιά διαλύματα οξέων ή βάσεων ούτε σε διαλύματα πολύ ασθενών οξέων ή βάσεων καθόσον είναι δυσχερής ο προσδιορισμός του ισοδύναμου σημείου. Έχει υπολογιστεί ότι η ελάχιστη συγκέντρωση ασθενούς οξέος που μπορεί να ογκομετρηθεί με ακρίβεια είναι 10^{-6} M.



Σχήμα 2: *Τυπική συσκευή για μία ογκομέτρηση εξουδετέρωσης με δείκτη. Το πρότυπο διάλυμα που βρίσκεται στην προχοΐδα προστίθεται σιγά - σιγά στο ογκομετρούμενο διάλυμα (κωνική φιάλη) μέχρι να αλλάξει χρώμα ο δείκτης (τελικό σημείο ογκομέτρησης).*

Η βασική κατηγορία ογκομετρήσεων είναι οι ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης κατά την οποία προσδιορίζεται ποσοτικά ένα οξύ με τη χρήση πρότυπου διαλύματος βάσης ή μία βάση με τη χρήση πρότυπου διαλύματος οξέος.

Αν θέλουμε να προσδιορίσουμε την άγνωστη συγκέντρωση ενός οξέος, ασθενούς ή ισχυρού, τοποθετούμε μία γνωστή ποσότητά του στην κωνική φιάλη της συσκευής της ογκομέτρησης, ενώ το πρότυπο διάλυμα της βάσης εισάγεται στην προχοΐδα. Το πρότυπο διάλυμα προστίθεται σιγά-σιγά μέσω στρόφιγγας στην κωνική φιάλη, μέχρις ότου η αντίδραση της εξουδετέρωσης συμπληρωθεί (αλλαγή χρώματος του δείκτη). Μία τέτοια ογκομέτρηση χαρακτηρίζεται ως **αλκαλιμετρία**, οπότε προσδιορίζεται (ογκομετρείται) ένα οξύ με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος βάσης.

*Στην περίπτωση της ογκομέτρησης εξουδετέρωσης, κατά την οποία ογκομετρείται ένα διάλυμα βάσης άγνωστης συγκέντρωσης, με πρότυπο διάλυμα οξέος, η μέθοδος χαρακτηρίζεται ως **οξυμετρία**.*

Εφαρμογή 2

50 mL διαλύματος $Ca(OH)_2$ άγνωστης συγκέντρωσης ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,02 M, οπότε μέχρι το τελικό σημείο της ογκομέτρησης απαιτήθηκαν 30 mL. Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος του $Ca(OH)_2$;

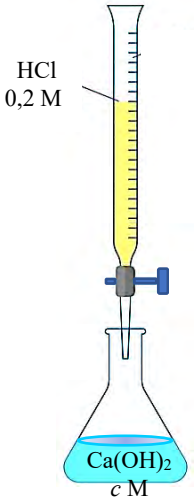
$n = c \cdot V = 0{,}02 \cdot 0{,}03 = 6 \cdot 10^{-4}$ mol HCl

Υπολογίζουμε την ποσότητα του $Ca(OH)_2$ που αντέδρασε:

mol	$Ca(OH)_2$	+	$2HCl$	→	$CaCl_2$	+	$2H_2O$
	$3 \cdot 10^{-4}$		$6 \cdot 10^{-4}$				

Επομένως, η συγκέντρωσή του διαλύματος $Ca(OH)_2$ υπολογίζεται ως εξής:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{0{,}05} = 0{,}006 \text{ M}$$



5. Καμπύλη ογκομέτρησης

Κατά τη διάρκεια μιας ογκομέτρησης εξουδετέρωσης (οξυμετρικής ή αλκαλιμετρικής), το pH του διαλύματος μεταβάλλεται προοδευτικά (αυξάνεται στην αλκαλιμετρική ογκομέτρηση και μειώνεται στην οξυμετρική). Η γραφική παράσταση του pH ως συνάρτηση του προστιθέμενου όγκου του πρότυπου διαλύματος (οξέος ή βάσης), σε ορθογώνιο σύστημα συντεταγμένων, δίνει την καμπύλη της ογκομέτρησης.

Από την καμπύλη ογκομέτρησης προκύπτει το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης. Είναι επίσης χρήσιμη στον προσδιορισμό του κατάλληλου δείκτη, καθώς επίσης και στην λήψη πληροφοριών για την ακρίβεια της ογκομέτρησης.

Για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων σε μία ογκομέτρηση θα πρέπει η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να περιλαμβάνει το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο. Αν αυτό δεν είναι δυνατό, θα πρέπει τουλάχιστον η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη να είναι στο κατακόρυφο τμήμα της καμπύλης ογκομέτρησης, Σε αντίθετη περίπτωση, εκτός από την ύπαρξη σφαλμάτων, δεν θα είναι σαφής και η αλλαγή χρώματος του δείκτη.

6. Ογκομέτρηση ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση (αλκαλιμετρία)

Έστω ένα διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,1 M όγκου 25 mL που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M χρησιμοποιώντας ως δείκτη σταγόνες φαινολοφθαλεΐνης (περιοχή αλλαγής χρώματος, pH 8-10, από άχρωμο σε κόκκινο). Στην πραγματικότητα, η αντίδραση της εξουδετέρωσης γίνεται, όπως έχουμε δει, μέσω ιόντων:

Στην αρχή της ογκομέτρησης το διάλυμα του HCl εμφανίζεται άχρωμο, καθώς σε pH < 8 η φαινολοφθαλεΐνη είναι άχρωμη.

$$\underbrace{H_3O^+ + Cl^-}_{HCl} + \underbrace{Na^+ + OH^-}_{NaOH} \rightarrow \underbrace{Na^+ + Cl^-}_{NaCl} + 2H_2O$$

Πιο απλά: **H**Cl + Na**OH** → NaCl + **H_2O**

Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί στην προσθήκη 25 mL από το πρότυπο διάλυμα (γιατί;). Θα υπολογίσουμε το pH:

α) Αρχικά (πριν την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος).

β) Πριν το ισοδύναμο σημείο.

γ) Στο ισοδύναμο σημείο.

δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο.

α) Αρχικό pH

mol/L	**HCl**	**+**	**H_2O**	**→**	**Cl^-**	**+**	**H_3O^+**
	0,1 M						0,1 M

$pH = -\log 0{,}1 = 1$

β) Πριν από ισοδύναμο σημείο. Πριν από το ισοδύναμο σημείο υπάρχει περίσσεια του οξέος και επομένως αντιδρά όλη η ποσότητα της βάσης. Έστω ότι έχουμε προσθέσει V (L) από το πρότυπο διάλυμα ($V < 0{,}025$ L):

$$\frac{25}{1000}\text{L}\cdot 0{,}1\frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0{,}0025\ \text{mol} = 2{,}5\cdot 10^{-3}\ \text{mol HCl}$$

$n = 0{,}1\cdot V$ mol NaOH

mol	**NaOH**	**+**	**HCl**	**→**	**NaCl**	**+**	**H_2O**
Αρχικά	$0{,}1\cdot V$		$2{,}5\cdot 10^{-3}$				
Μεταβολές	$-0{,}1\cdot V$		$-0{,}1\cdot V$		$0{,}1\cdot V$		
Τελικά	–		$2{,}5\cdot 10^{-3} - 0{,}1\cdot V$		$0{,}1\cdot V$		

Η συγκέντρωση της περίσσειας του HCl θα είναι:

$$c = \frac{2{,}5\cdot 10^{-3} - 0{,}1\cdot V}{0{,}025 + V}\ \text{M}$$

Από τον ιοντισμό της περίσσειας του HCl υπολογίζουμε την $[H_3O^+]$ και από εκεί το pH του διαλύματος.

γ) Πλήρης εξουδετέρωση - Ισοδύναμο σημείο. Στο ισοδύναμο σημείο έχουμε πλήρη εξουδετέρωση και στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας NaCl(aq). Καθώς τα ιόντα του άλατος δεν υδρολύονται, το pH του διαλύματος θα είναι ίσο με 7 στους 25 °C.

δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο. Μετά το ισοδύναμο σημείο έχουμε περίσσεια της βάσης και επομένως έχει αντιδράσει όλη η ποσότητα του οξέος. Έστω ότι έχουμε προσθέσει V (L) από το πρότυπο διάλυμα ($V > 0{,}025$ L):

$$n = \frac{25}{1000}\text{L}\cdot 0{,}1\frac{\text{mol}}{\text{L}} = 0{,}0025\ \text{mol} = 2{,}5\cdot 10^{-3}\ \text{mol HCl}$$

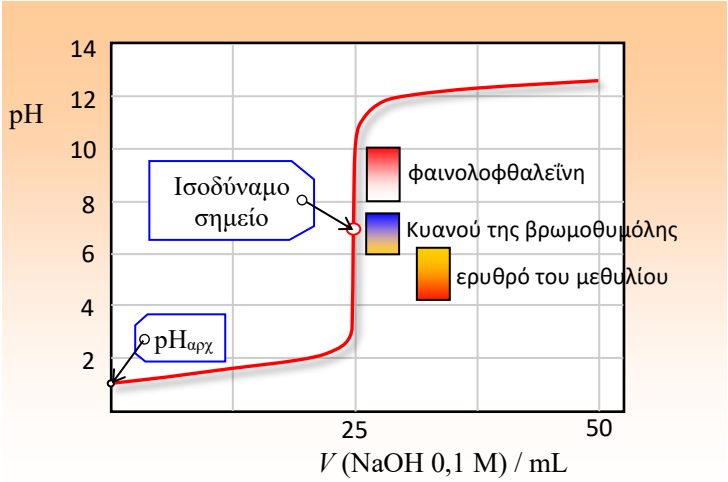
$n = 0{,}1\cdot V$ mol NaOH

Μετά την αντίδραση της εξουδετέρωσης έχουν περισσέψει $(0{,}1\cdot V - 2{,}5\cdot 10^{-3})$ mol NaOH, ενώ ο όγκος του διαλύματος είναι: $(0{,}025 + V)$ L. Η συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH θα είναι:

$$c = \frac{0{,}1 \cdot V - 2{,}5 \cdot 10^{-3}}{0{,}025 + V} M$$

Από τη διάσταση της περίσσειας του NaOH υπολογίζουμε την $[OH^-]$ και στη συνέχεια το pH του διαλύματος.

Η καμπύλη της ογκομέτρησης στην περίπτωση αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:



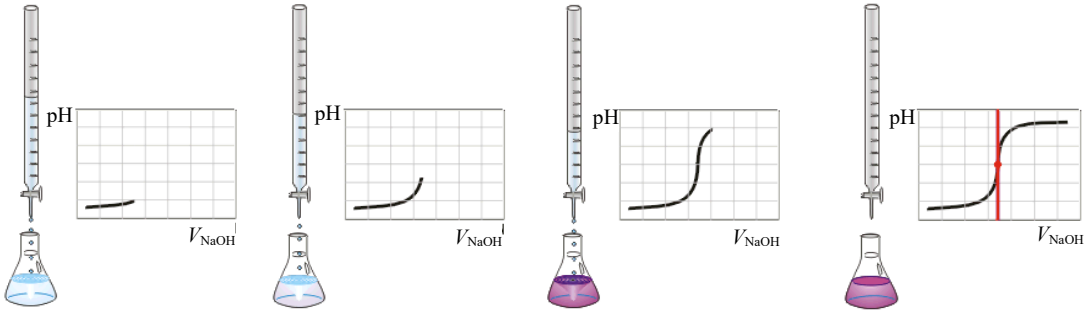
mL NaOH	pH
0	1,0
10	1,4
20	1,9
22	2,2
24	2,7
25	7,0
26	11,3
28	11,7
30	12,0
40	12,4
50	12,72

Για όσους αγαπούν τα μαθηματικά: Στο ισοδύναμο σημείο η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης pH = f(*V*) παρουσιάζει μέγιστο ενώ η 2η παράγωγος είναι ίση με το 0.

Σχήμα 3: *Καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος (25 mL διαλύματος HCl 0,1 M) από μία ισχυρή βάση (πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M). Από την καμπύλη αυτή φαίνεται ότι ο καταλληλότερος δείκτης είναι το κυανού της βρωμοθυμόλης καθώς η περιοχή αλλαγής χρώματος (6-7,6) περιλαμβάνει το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.*

Η καμπύλη της ογκομέτρησης αυτής διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

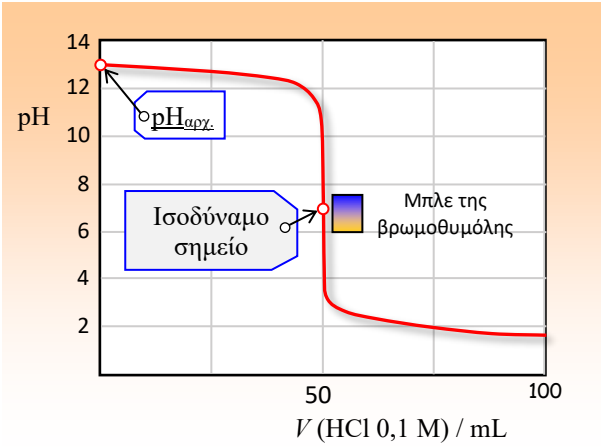
- Το pH είναι μικρό πριν την έναρξη της ογκομέτρησης και υπολογίζεται από τον (πλήρη) ιοντισμό του HCl.
- Με τη συνεχή προσθήκη του πρότυπου διαλύματος, αρχικά το pH μεταβάλλεται (αυξάνεται) αργά.
- Κοντά στο ισοδύναμο σημείο το pH ανεβαίνει απότομα, γύρω στις 6 μονάδες με την προσθήκη 0,1 mL (2 σταγόνες!) του πρότυπου διαλύματος της βάσης.
- Κάθε δείκτης που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH μεταξύ 4 και 10 (!) είναι πρακτικά κατάλληλος για την ογκομέτρηση αυτή, αν και ο καταλληλότερος είναι αυτός με περιοχή αλλαγής χρώματος που να περικλείει την τιμή 7 καθόσον στην περιοχή γύρω από το 7 η μεταβολή στο pH είναι πιο απότομη.
- Μετά το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης το pH του διαλύματος συνεχίζει να αυξάνεται και τείνει ασυμπτωτικά στο pH του πρότυπου διαλύματος NaOH 0,1 M (pH = 13).



Σχήμα 4: *Διαδοχικά στάδια της ογκομέτρησης ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης (αλκαλιμετρία), παρουσία κατάλληλου δείκτη.*

7. Ογκομέτρηση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ (οξυμετρία)

Έστω διάλυμα NaOH 0,1 M όγκου 50 mL που ογκομετρείται με τη βοήθεια πρότυπου διαλύματος HCl 0,1 M, χρησιμοποιώντας ως δείκτη το μπλε της βρωμοθυμόλης. Στην αρχή το διάλυμα είναι έντονα μπλε (βασικό χρώμα του δείκτη), ενώ το τελικό σημείο προσδιορίζεται με την απότομη μετατροπή του χρώματος σε κίτρινο (όξινο χρώμα του δείκτη). Η καμπύλη της ογκομέτρησης στην περίπτωση αυτή έχει την ακόλουθη μορφή:



Σχήμα 5: *Καμπύλη εξουδετέρωσης ισχυρής βάσης από ισχυρό οξύ (50 mL διαλύματος NaOH 0,1 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M), παρουσία του δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης.*

8. Ογκομέτρηση ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση

Θα παρακολουθήσουμε τώρα – με «κομμένη» την ανάσα ! - την ογκομέτρηση ενός διαλύματος ασθενούς οξέος από μία ισχυρή βάση, χρησιμοποιώντας σαν δείκτη φαινολοφθαλεΐνη (περιοχή αλλαγής χρώματος: 8,2-10).

Στην περίπτωση αυτή εμφανίζονται σημαντικές διαφορές σε σχέση με την ογκομέτρηση ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, που είδαμε στην προηγούμενη παράγραφο, ένα όμως χαρακτηριστικό είναι κοινό:

Για ίσους όγκους διαλυμάτων οξέων της ίδιας συγκέντρωσης, ο όγκος του ίδιου διαλύματος της ισχυρής βάσης που απαιτείται για το ισοδύναμο σημείο (συμπλήρωση της εξουδετέρωσης) είναι ο ίδιος, είτε το οξύ είναι ισχυρό είτε ασθενές.

Έστω, λοιπόν, 25 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M να ογκομετρούνται από διάλυμα NaOH 0,1 M.

α) Αρχικό pH

mol/L	CH_3COOH	+ H_2O	⇌	CH_3COO^-	+ H_3O^+
Ιοντική ισορροπία	0,1 – x			x	x

$$K_a = 10^{-5} = \frac{[H_3O^+]^2}{0,1} \Rightarrow [H_3O^+]^2 = \sqrt{10^{-5}\cdot 10^{-1}} = 10^{-3}\ M$$

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

β) Προσθήκη 12,5 mL διαλύματος NaOH. Τα mol του CH_3COOH στο αρχικό διάλυμα είναι:

$0,025\ L \cdot 0,1\ mol\cdot L^{-1} = 0,0025\ mol$

Όταν έχουν προστεθεί 12,5 mL διαλύματος NaOH, τα mol του NaOH θα είναι:

$0,0125\ L \cdot 0,1\ mol\cdot L^{-1} = 1,25\cdot 10^{-3}\ mol$

mol	CH_3COOH	+ NaOH	→	CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,0025	0,00125		–	
Μεταβολές	− 0,00125	−0,00125		0,00125	
Τελικά	0,00125	–		0,00125	

Σχηματίζεται επομένως ρυθμιστικό διάλυμα όγκου 37,5 mL στο οποίο τα δύο συστατικά βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις.

$$pH = pK_a + \log\frac{c_{\alpha\lambda}}{c_o} = pK_a + \log 1 = 5$$

Όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα του πρότυπου διαλύματος ισχύει: $pH = pK_a$.

γ) Πλήρης εξουδετέρωση - Ισοδύναμο σημείο. Στην περίπτωση αυτή έχει αντιδράσει πλήρως το οξύ με την προστιθέμενη βάση και στο διάλυμα υπάρχει μόνο το άλας:

mol	CH_3COOH	+ NaOH	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,0025	0,0025		
Μεταβολές	−0,0025	−0,0025	0,0025	
Τελικά	–	–	0,0025	

$$C_{\alpha\lambda} = \frac{0,0025}{0,05} = 0,05\ M$$

Από τα ιόντα CH_3COO^- και Na^+ το πρώτο υδρολύεται, σύμφωνα με την εξίσωση που ακολουθεί.

	CH_3COO^-	+ H_2O	⇌	CH_3COOH	+ OH^-
Ιοντική Ισορροπία	0,05 – x ≈ 0,05 M			x	x

$$K_b = 10^{-9} = \frac{[CH_3COOH]\cdot[OH^-]}{[CH_3COO^-]} = \frac{x^2}{0,05},\ [OH^-] = 0,7\cdot 10^{-5} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a}$$

$pOH = -\log 7\cdot 10^{-6} = 5,15,\ pH = 8,85$

δ) Μετά το ισοδύναμο σημείο. Στην περίπτωση αυτή έχουμε περίσσεια NaOH, η συγκέντρωση του οποίου καθορίζει το pH. Και αυτό γιατί η [OH^-] από την υδρόλυση του άλατος θεωρείται συνήθως αμελητέα. Το pH τείνει ασυμπτωτικά στην τιμή 13.

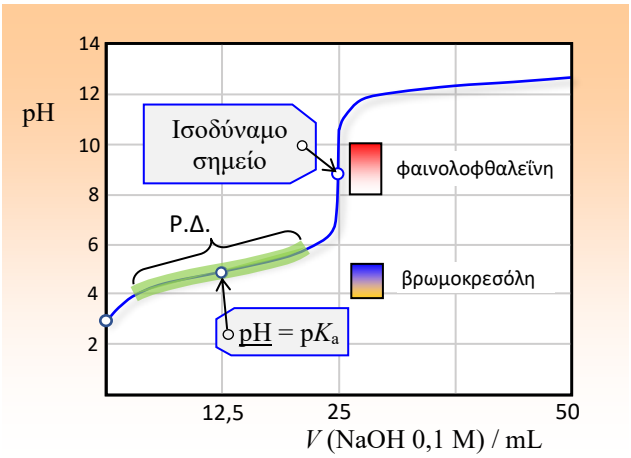
Καμπύλη εξουδετέρωσης ενός ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση

Χαρακτηριστικά της καμπύλης εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση:

- Το αρχικό pH είναι υψηλότερο (λιγότερο όξινο) από την περίπτωση ενός ισχυρού οξέος της ίδιας συγκέντρωσης, καθώς το ασθενές οξύ ιοντίζεται μερικά.
- Σε μεγάλο μέρος της καμπύλης, πριν από το ισοδύναμο σημείο, το pH αλλάζει αργά. Και τούτο γιατί στο μέρος αυτό της καμπύλης αντιστοιχεί ρυθμιστικό διάλυμα.
- Κατά την προσθήκη του μισού όγκου του πρότυπου διαλύματος από αυτόν που αντιστοιχεί στην πλήρη εξουδετέρωση θα ισχύει: pH = pK_a, καθώς ισχύει $c_o = c_{αλ}$, δηλαδή [CH_3COOH] = [CH_3COO^-].
- Το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι μεγαλύτερο από το 7, καθώς στο ισοδύναμο σημείο, όπου θεωρούμε μόνο το άλας, το ανιόν CH_3COO^- αντιδρά με το νερό (υδρολύεται) παρέχοντας OH^-, που ανεβάζουν το pH στη βασική περιοχή.
- Μετά από το ισοδύναμο σημείο, η καμπύλη εξουδετέρωσης είναι η ίδια με την περίπτωση της εξουδετέρωσης ενός ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση, καθώς και στις δύο περιπτώσεις το pH καθορίζεται από την περίσσεια της ισχυρής βάσης.
- Η απότομη περιοχή ανόδου του pH είναι σε μικρότερο εύρος τιμών pH σε σχέση με την ογκομέτρηση του ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση (περίπου από το 7 μέχρι το 10) και επομένως η επιλογή δεικτών είναι περιορισμένη (δείκτες που αλλάζουν χρώμα κάτω από pH = 7 δεν είναι κατάλληλοι για την ογκομέτρηση αυτή).

Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται η καμπύλη ογκομέτρησης ασθενούς οξέος με ισχυρή βάση.

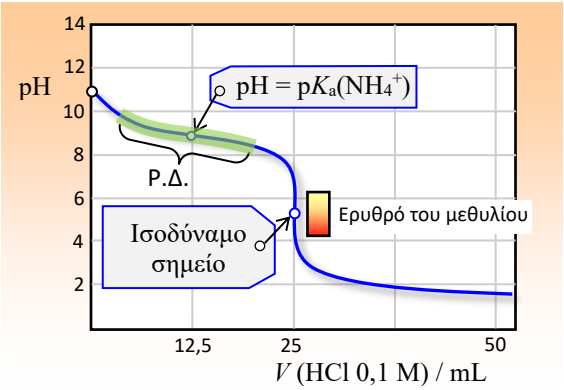
Παρακολουθώντας τις αλλαγές χρωματισμού του διαλύματος.
Η ογκομέτρηση έγινε παρουσία φαινολοφθαλεΐνης, που αλλάζει χρώμα στην περιοχή 8-10 (από άχρωμο σε έντονο ροζ). Αρχικά το διάλυμα εμφανίζεται άχρωμο. Με τη συνεχή προσθήκη του διαλύματος NaOH το διάλυμα παραμένει αρχικά άχρωμο, μέχρι που με την προσθήκη 1-2 σταγόνων μετατρέπεται ξαφνικά σε έντονα ροζ. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο **τελικό** σημείο της εξουδετέρωσης.



Σχήμα 6: *Καμπύλη εξουδετέρωσης ασθενούς οξέος (25 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M) από ισχυρή βάση (διάλυμα NaOH 0,1 M). Η φαινολοφθαλεΐνη (περιοχή αλλαγής χρώματος: 8-10) είναι κατάλληλος δείκτης για την ογκομέτρηση (η περιοχή αλλαγής χρώματος «περικλείει» το ισοδύναμο σημείο), ενώ η βρωμοκρεσόλη, που αλλάζει χρώμα στην περιοχή pH 3,9-5,4 είναι ακατάλληλος. Όταν έχει προστεθεί ο μισός όγκος από αυτόν που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο ισχύει: pH = pK_a.*

9. Ογκομέτρηση ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ

Ογκομετρούμε 25 mL διαλύματος NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl 0,1 M με χρήση του δείκτη ερυθρό του μεθυλίου. Με την προσθήκη του πρότυπου διαλύματος σχηματίζεται αρχικά ρυθμιστικό διάλυμα NH_3/NH_4Cl. Ειδικά στην περίπτωση που έχουν προστεθεί 12,5 mL του διαλύματος HCl θα ισχύει: $pH = pK_a(NH_4^+)$. Με την προσθήκη 25 mL από το πρότυπο διάλυμα θα επέλθει το ισοδύναμο σημείο όπου έχει γίνει πλήρης εξουδετέρωση και το διάλυμα περιέχει αποκλειστικά NH_4Cl. Το τελικό σημείο εμφανίζεται με την αλλαγή χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε κόκκινο. Η καμπύλη εξουδετέρωσης έχει την εξής μορφή:



Σχήμα 7: *Καμπύλη εξουδετέρωσης 25 mL διαλύματος NH_3 0,1 M με διάλυμα HCl 0,1 M. Στο ισοδύναμο σημείο το pH είναι όξινο, οπότε ο δείκτης που θα επιλεγεί πρέπει να αλλάζει χρώμα στην όξινη περιοχή, π.χ. το ερυθρό του μεθυλίου (περιοχή αλλαγής χρώματος: 4,2-6,2). Όταν έχει προστεθεί ο μισός όγκος από αυτόν που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο ισχύει: $pH = pK_a(NH_4^+)$.*

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

Υπολογισμός της άγνωστης συγκέντρωσης οξέος ή βάσης

Με βάση τα δεδομένα μιας ογκομέτρησης υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση ενός διαλύματος οξέος ή βάσης. Έστω π.χ. ένα διάλυμα HCl άγνωστης συγκέντρωσης c_o και όγκου V_o, που ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH, συγκέντρωσης c_β και έστω, επίσης, ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (ή πρακτικά το τελικό σημείο) έχει καταναλωθεί όγκος V_β πρότυπου διαλύματος:

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$n_o = n_\beta$$

$$c_o \cdot V_o = c_\beta \cdot V_\beta$$

Επομένως: $c_o = \frac{c_\beta \cdot V_\beta}{V_o}$ (1) (αλκαλιμετρία) και $c_\beta = \frac{c_o \cdot V_o}{V_\beta}$ (2) (οξυμετρία)

Θα πρέπει επίσης να προσέχουμε τη στοιχειομετρία της αντίδρασης. Έστω, για παράδειγμα, ότι ογκομετρούμε διάλυμα $Ca(OH)_2$ με πρότυπο διάλυμα HCl (οξυμετρία):

Σφάλματα ογκομέτρησης
Έστω ότι σε μία αλκαλιμετρική ογκομέτρηση εξουδετέρωσης το τελικό σημείο προσδιορίζεται μετά το ισοδύναμο σημείο, δηλαδή $V_{\beta,ΤΕΛ} > V_{\beta,ΙΣ}$. Με βάση τη σχέση (1) της διπλανής παραγράφου υπολογίζεται μεγαλύτερη συγκέντρωση οξέος σε σχέση με την πραγματική (θετικό σφάλμα). Αντίθετα, αν το τελικό σημείο βρίσκεται πριν από το ισοδύναμο το σφάλμα θα είναι αρνητικό (μικρότερη c_o από την πραγματική).

Παρόμοια συμπεράσματα ισχύουν και στις οξυμετρικές ογκομετρήσεις.

$$2HCl + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$
$$n_o \qquad n_o/2 = n_\beta$$
$$n_\beta = n_o/2 \Rightarrow c_\beta \cdot V_\beta = c_o \cdot V_o/2 \Rightarrow c_\beta = \frac{c_o \cdot V_o}{2 \cdot V_\beta}$$

Ανάλογους υπολογισμούς μπορούμε να κάνουμε ακόμη και αν ένας από τους δύο ηλεκτρολύτες είναι <u>ασθενής</u>, καθώς η αντίδραση της εξουδετέρωσης είναι μονόδρομη.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Στο δείκτη ερυθρό του μεθυλίου (ΗΔ) ο λόγος των συγκεντρώσεων $[HΔ]/[Δ^-]$ **σε διαλύματα με** pH = 1-9 **και τα αντίστοιχα χρώματα δίνονται στο διπλανό πίνακα.**

pH	$[HΔ]/[Δ^-]$	Χρώμα
1	$10^4 : 1$	**κόκκινο**
2	$10^3 : 1$	**κόκκινο**
3	$10^2 : 1$	**κόκκινο**
4	$10 : 1$	**κόκκινο**
5	$1 : 1$	**πορτοκαλί**
6	$1 : 10$	**κίτρινο**
7	$1 : 10^2$	**κίτρινο**
8	$1 : 10^3$	**κίτρινο**
9	$1 : 10^4$	**κίτρινο**

α) i. Ποιο το χρώμα διαλύματος του δείκτη στο οποίο ισχύει: $[HΔ]/[Δ^-] = 50$**;**
ii. Ποια η περιοχή pH **αλλαγής χρώματος;**
β) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού $K_a(HΔ)$ **του δείκτη;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) i. Ο λόγος $[HΔ]/[Δ^-]$ είναι μεγαλύτερος από 10 και επομένως όπως φαίνεται από τον πίνακα το διάλυμα θα έχει κόκκινο χρώμα.
ii. Σύμφωνα με τη θεωρία η περιοχή αλλαγής χρώματος θα είναι 4(κόκκινο) - 6(κίτρινο).

β) $HΔ + H_2O \rightleftharpoons Δ^- + H_3O^+$ $\qquad K_a(HΔ) = \frac{[Δ^-]\cdot[H_3O^+]}{[HΔ]}$

Αντικαθιστώντας π.χ. για pH = 5, $[HΔ]/[Δ^-] = 1$, προκύπτει:

$$K_a(HΔ) = \frac{[Δ^-]\cdot[H_3O^+]}{[HΔ]} = [H_3O^+] = 10^{-5}$$

2. Ο δείκτης πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει $pK_{aHΔ} = 5$**. Η όξινη μορφή (ΗΔ) δίνει κίτρινο διάλυμα ενώ η συζυγής βάση (**$Δ^-$**) δίνει μπλε. Σε τρία υδατικά διαλύματα** Α, Β **και** Γ **με** $pH_A = 3$, $pH_B = 4$ **και** $pH_Γ = 6$**, αντίστοιχα, προστίθενται σταγόνες του δείκτη.**
α) Ποια η τιμή του λόγου $[HΔ] / [Δ^-]$ **και ποιο χρώμα αποκτά κάθε διάλυμα;**
β) Ποιο έπρεπε να ήταν το pH **ενός διαλύματος, ώστε να ισχύει:** $[HΔ] / [Δ^-] = 1$**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Ο δείκτης ΗΔ θα εμφανίζει κίτρινο χρώμα σε pH < $pK_a(HΔ) - 1$ (όξινο χρώμα) και μπλε χρώμα σε pH > $pK_a(HΔ) + 1$ (βασικό χρώμα).

Διάλυμα Α: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)} = \frac{10^{-3}}{10^{-5}} = 10^2 > 10$

Ισχύει: $[HΔ] > 10\cdot[Δ^-]$ και άρα το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από την τιμή $pK_a(HΔ) - 1 = 5 - 1 = 4$, οπότε είμαστε στην όξινη περιοχή και θα υπερισχύει το χρώμα των μορίων του ΗΔ, δηλαδή το κίτρινο.

Διάλυμα Β: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)} = \frac{10^{-4}}{10^{-5}} = 10$

Επομένως: $[HΔ] = 10 \cdot [Δ^-]$. Το pH του διαλύματος θα είναι ίσο με $pK_a(HΔ) - 1 = 4$, οριακά στην όξινη περιοχή και άρα το διάλυμα θα εμφανίζει κίτρινο χρώμα.

Διάλυμα Γ: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)} = \frac{10^{-6}}{10^{-5}} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$

Επομένως: $[Δ^-] = 10 \cdot [HΔ]$. Το pH του διαλύματος είναι ίσο με $pK_a(HΔ) + 1 = 6$, οπότε είμαστε οριακά στην βασική περιοχή του δείκτη και το χρώμα του διαλύματος θα είναι μπλε.

β) Θα πρέπει να ισχύει: $[H_3O^+] = K_a(HΔ)$ και επομένως:

$$pH = pK_a(HΔ) = 5$$

3. Ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη είναι ασθενές οργανικό οξύ με $pK_a = 9{,}5$**. Το συζυγές οξύ είναι άχρωμο, ενώ η συζυγής βάση κόκκινη. Μία σταγόνα διαλύματος του δείκτη, προστίθεται σε διάλυμα που περιέχει διάλυμα** NH_3 **συγκέντρωσης** $0{,}01$ M**, οπότε αυτό χρωματίζεται κόκκινο. Αν η αναλογία συγκεντρώσεων των συζυγών μορφών του δείκτη είναι** $1{:}10$**, να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς ιοντισμού** K_b **της** NH_3 **με βάση το πείραμα αυτό.**
Η ύπαρξη του δείκτη δεν επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των ιόντων στο διάλυμα. Για το διάλυμα της NH_3 **να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι** $\theta = 25\ ^oC$ **όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Η εξίσωση ιοντισμού του δείκτη έχει ως εξής:

$$HΔ + H_2O \rightleftharpoons Δ^- + H_3O^+ \qquad K_a(HΔ) = \frac{[Δ^-] \cdot [H_3O^+]}{[HΔ]}$$

Επειδή το χρώμα του διαλύματος είναι κόκκινο, υπερτερούν τα ιόντα $Δ^-$, οπότε:

$$\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{1}{10}$$

Με συνδυασμό των παραπάνω σχέσεων, προκύπτει:

$$[H_3O^+] = \frac{K_a(HΔ)}{10} = \frac{10^{-9,5}}{10} = 10^{-10,5},\ [OH^-] = 10^{-3,5}\ M$$

mol/L	NH_3	+ H_2O	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+ OH^-
Ιοντική ισορροπία	$c - x \approx c$			x	x

$$K_b = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(10^{-3,5})^2}{0,01} = 10^{-5}$$

4. Σε υδατικό διάλυμα CH_3COOH **συγκέντρωσης** 1 M **προστίθενται σταγόνες του δείκτη μπλε της βρωμοφαινόλης.**
α) Τι χρωματισμό θα λάβει το διάλυμα;
β) Σε 10 mL **του παραπάνω διαλύματος προστίθενται** 90 mL **νερού και προκύπτει νέο διάλυμα (**Δ2**) όγκου** 100 mL**. Ποιος ο χρωματισμός του νέου διαλύματος (**Δ2**);**
γ) Σε άλλα 10 mL **του αρχικού διαλύματος προστίθενται** 50 mL **διαλύματος** NaOH **συγκέντρωσης** 0,1 M**. Ποιος ο χρωματισμός του διαλύματος στην περίπτωση αυτή;**
Για το CH_3COOH**,** $K_a = 10^{-5}$**. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.** $\theta = 25\ ^oC$**. Ο δείκτης μπλε της βρωμοφαινόλης αλλάζει χρώμα στην περιοχή** 3-4,5**. Το όξινο χρώμα του δείκτη είναι κίτρινο και το βασικό μπλε.**

ΛΥΣΗ
α) Υπολογίζουμε το pH του αρχικού διαλύματος CH_3COOH.

mol/L	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$		
Ιοντική ισορροπία	$1 - x \approx 1$	x	x

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]},\ 10^{-5} = \frac{x^2}{1},\ [H_3O^+] = 10^{-2,5}\ M,\ pH = 2,5 < 3$$

Επομένως, το διάλυμα θα πάρει τον όξινο χρωματισμό του δείκτη, δηλαδή κίτρινο.

β) Υπολογίζουμε τη νέα συγκέντρωση και στη συνέχεια το νέο pH.

$0,1\cdot 0,01 = c_2\cdot 0,1,\ c_2 = 0,1\ M$

mol/L	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$		
Ιοντική ισορροπία	$0,1 - y \approx 0,1$	y	y

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} \Rightarrow 10^{-5} = \frac{y^2}{0,1} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-3}\ M \Rightarrow pH = 3$$

Επομένως, το διάλυμα θα είναι πάλι κίτρινο (οριακά).

γ) Έχουμε αντίδραση εξουδετέρωσης.

CH_3COOH: $n = c\cdot V = 1\cdot 0,01$ mol.
NaOH: $n = c\cdot V = 0,1\cdot 0,05 = 0,005$ mol.

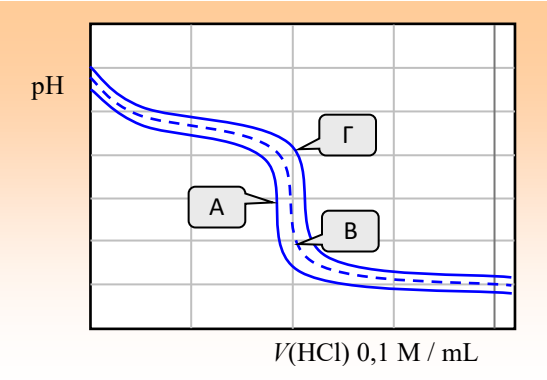
mol	$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$			
Αρχικά	0,01	0,005	–	
Μεταβολές	−0,005	−0,005	0,005	
Τελικά	0,005	–	0,005	

Τελικά, προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο ισχύει: $c_o = c_\beta$. Από την εξίσωση των ρυθμιστικών διαλυμάτων, προκύπτει:

$$[H_3O^+] = K_a\cdot\frac{c_o}{c_\beta} = 10^{-5},\ pH = 5 > 4,5$$

Επομένως, το διάλυμα θα έχει το βασικό χρώμα (μπλε).

5. Δίνονται οι καμπύλες ογκομετρήσεων τριών διαλυμάτων NH_3, το Α, το Β και το Γ, ίσου όγκου, με το ίδιο πρότυπο διάλυμα HCl. Με βάση τον όγκο του πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο να συγκρίνετε τις συγκεντρώσεις c_A, c_B και $c_Γ$ των τριών διαλυμάτων της NH_3.

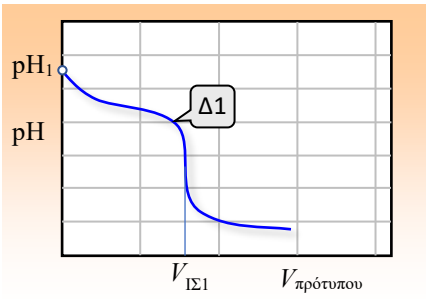


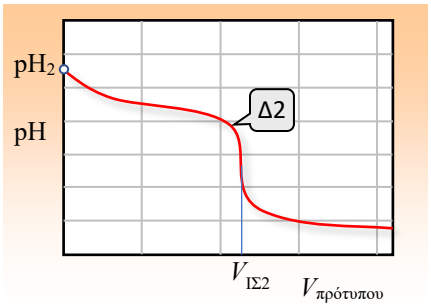
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Παρατηρούμε ότι όγκος του πρότυπου διαλύματος HCl που έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο των 3 ογκομετρήσεων ακολουθεί τη σχέση: $V_A < V_B < V_Γ$ και επομένως η ποσότητα σε mol του HCl που περιέχεται σε καθένα από αυτά θα είναι: $n_A < n_B < n_Γ$. Επειδή στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: $n_β = n_o$, και για την ποσότητα της NH_3 σε mol στα τρία διαλύματα θα ισχύει ανάλογη ανισωτική σχέση. Άρα, εφ' όσον έχουν τον ίδιο όγκο θα ισχύει, τελικά: $c_A < c_B < c_Γ$.

Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγουμε και αν προσέξουμε μία λεπτομέρεια: Το αρχικό pH των τριών διαλυμάτων δεν είναι ίδιο, αλλά ισχύει: $pH_A < pH_B < pH_Γ$. Μεγαλύτερο, όμως, pH σημαίνει και ότι το διάλυμα είναι πιο βασικό και ότι η συγκέντρωση του διαλύματος είναι μεγαλύτερη.

6. Δίνονται οι καμπύλες ογκομέτρησης σε θερμοκρασία θ °C για δύο υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2, που περιέχουν την ίδια ασθενή μονοπρωτική βάση και ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα HCl.





Για τα παραπάνω διαγράμματα ισχύει: $pH_1 = pH_2$ και $V_{ΙΣ1} < V_{ΙΣ2}$.

α) Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν με τη λέξη Σωστό, αν η πρόταση είναι σωστή ή τη λέξη Λάθος, αν η πρόταση είναι λανθασμένη.

i. Το Δ1 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση από το Δ2.

ii. Ο όγκος του Δ1 είναι μεγαλύτερος από τον όγκο του Δ2.

Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας.

β) Αν τα δύο παραπάνω διαλύματα Δ1 **και** Δ2 **έχουν ίσο όγκο και τις ίδιες καμπύλες ογκομέτρησης με τις προηγούμενες, αλλά περιέχουν διαφορετική μονοπρωτική ασθενή βάση, να εξηγήσετε ποια από τις δύο βάσεις είναι ισχυρότερη.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) i. Λάθος. Εφόσον τα δύο διαλύματα Δ1 και Δ2 παρουσιάζουν το ίδιο αρχικό pH θα έχουν την ίδια συγκέντρωση (c).

ii. Λάθος. Η ποσότητα του πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο είναι μεγαλύτερη στο Δ2, καθώς $V_{ΙΣ1} < V_{ΙΣ2}$. Έτσι, η ποσότητα σε mol της ασθενούς βάσης είναι μεγαλύτερη στο Δ2. Μάλιστα, καθώς τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση, το Δ2 θα πρέπει να έχει μεγαλύτερο όγκο ($c = n/V$).

β) Αν τα δύο διαλύματα Δ1 και Δ2 έχουν ίσους όγκους, τότε το Δ2 θα έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση ($c_1 < c_2$) καθώς απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος για την εξουδετέρωση:

(mol) B + HCl → BHCl $c_1 \cdot V = c \cdot V_{ΙΣ1}$

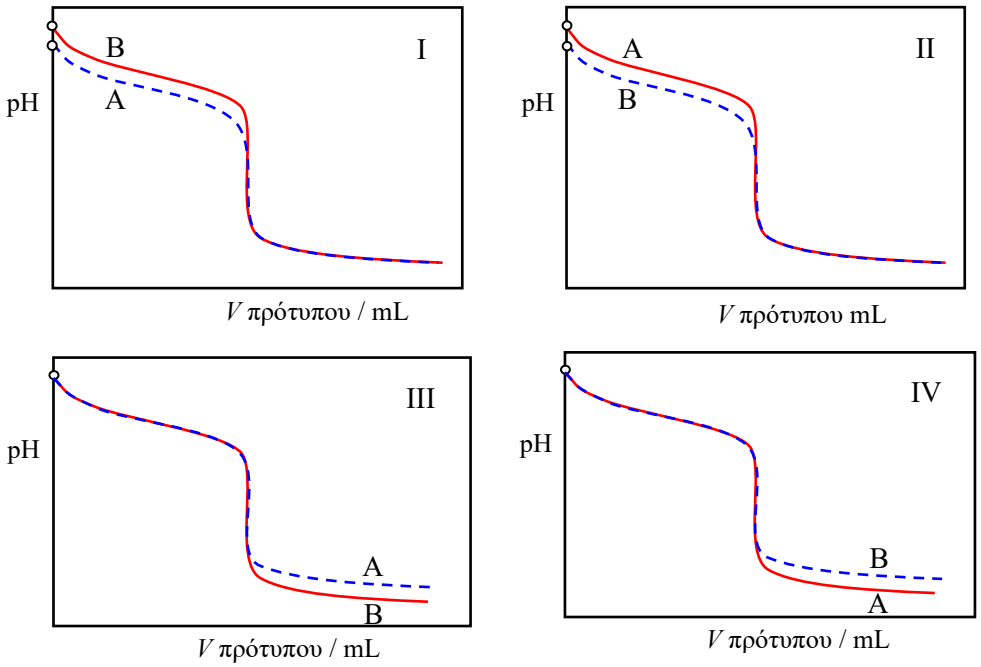
(mol) Γ + HCl → ΓHCl $c_2 \cdot V = c \cdot V_{ΙΣ2}$ $(V_{ΙΣ1} < V_{ΙΣ2})$

Επειδή όμως έχουν το ίδιο αρχικό pH η ασθενής βάση (B) που περιέχεται στο Δ1 θα είναι ισχυρότερη από τη βάση (Γ) που περιέχει το διάλυμα Δ2, καθώς με μικρότερη συγκέντρωση δίνει την ίδια αρχική $[OH^-]$.

7. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα A **και** B **στους** 25 °C**.**

Διάλυμα A**:** NH_3 0,1 M**.** **Διάλυμα** B**:** CH_3NH_2 0,1 M**.**

α) Ίσοι όγκοι των διαλυμάτων A **και** B **ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα** HCl **και λαμβάνονται οι καμπύλες ογκομέτρησης. Με δεδομένο ότι η** CH_3NH_2 **είναι ισχυρότερη βάση από την** NH_3**, ποιο από τα παρακάτω σχήματα αποδίδει καλύτερα τις δύο αυτές καμπύλες ογκομέτρησης; Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.**



β) Να συγκρίνετε τα pH **στα ισοδύναμα σημεία των δύο ογκομετρήσεων.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Επιλογή Ι. Η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 και επομένως το διάλυμα Β έχει αρχικά μεγαλύτερο pH. Μετά το ισοδύναμο σημείο των δύο ογκομετρήσεων το pH το δύο διαλυμάτων τείνει ασυμπτωτικά στην ίδια τιμή pH (το pH του πρότυπου διαλύματος).

β) Στις δύο ογκομετρήσεις συμβαίνουν οι αντιδράσεις:

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ και $CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

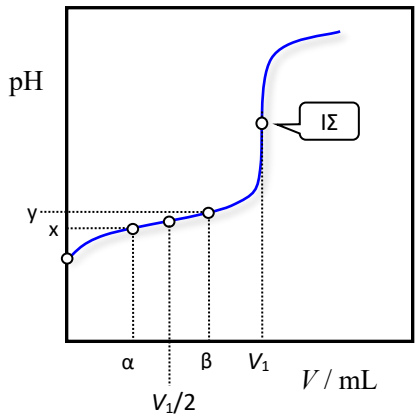
Στο ισοδύναμο σημείο έχει γίνει η πλήρης αντίδραση και εμφανίζονται τα δύο άλατα με τις ίδιες συγκεντρώσεις.

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ $\quad NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$ $\quad CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$

Είδαμε ότι η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3 και επομένως για τα συζυγή οξέα θα ισχύει ότι το οξύ NH_4^+ θα είναι ισχυρότερο από το $CH_3NH_3^+$. Επομένως, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του διαλύματος Α το pH θα είναι μικρότερο.

8. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η καμπύλη ογκομέτρησης διαλύματος ενός ασθενούς οξέος HA **όγκου** V **με πρότυπο διάλυμα** NaOH**.**



α) Να εξηγήσετε αν το pH **στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο.**

β) Να εξηγήσετε γιατί η μεταβολή στο pH **μεταξύ της προσθήκης όγκου** α mL **έως** β mL **πρότυπου διαλύματος είναι μικρή.**

γ) Όταν είχαν προστεθεί ($V_1/2$**)** mL **πρότυπου διαλύματος ισχύει** pH = 6**. Να υπολογιστεί η τιμή της σταθεράς** K_a **του ασθενούς οξέος** HA**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Βασικό. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης υπάρχει μόνο το άλας NaA, του οποίου το ανιόν A^- υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση (εξισώσεις διάστασης του NaA και ιοντισμού του A^-).

β) Κατά την ογκομέτρηση διαλύματος ασθενούς οξέος HA με πρότυπο διάλυμα βάσης, πριν από το ισοδύναμο σημείο σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα. Έτσι, με την προσθήκη πρότυπου διαλύματος από α mL προς β mL η μεταβολή στο pH θα είναι μικρή.

Στη συνέχεια και καθώς προχωράμε προς το ισοδύναμο σημείο το ρυθμιστικό διάλυμα καταστρέφεται με αποτέλεσμα να συμβαίνουν μεγάλες μεταβολές στο pH.

γ) Έστω n mol η ποσότητα του ΗΑ στο ογκομετρούμενο διάλυμα. Στο μέσον της ογκομέτρησης έχει προστεθεί η μισή ποσότητα NaOH σε σχέση με αυτή που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση:

(mol) $HA + NaOH \longrightarrow NaA + H_2O$

n	$n/2$	–
$-n/2$	$-n/2$	$n/2$
$n/2$	–	$n/2$

Το τελικό διάλυμα έχει όγκο $(V + (V_1/2))$ και είναι ρυθμιστικό και μάλιστα ισχύει: $c_o = c_\beta$. Από τη σχέση των ρυθμιστικών διαλυμάτων προκύπτει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ [H_3O^+] = K_a = 10^{-6}$$

9. Δείγμα μάζας 0,5 g **περιέχει ανθρακικό νάτριο (**Na_2CO_3**) και άλλες αδρανείς ύλες. Το δείγμα διαλύεται σε νερό και η ποσότητα του διαλύματος που σχηματίστηκε ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα** HCl 0,2 M**. Μέχρι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης καταναλώθηκαν** 40 mL **πρότυπου διαλύματος. Ποια είναι η** %w/w **περιεκτικότητα του δείγματος σε** Na_2CO_3**;**
Δίνεται η εξίσωση της αντίδρασης:

$$Na_2CO_3(aq) + 2HCl(aq) \longrightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

ΛΥΣΗ

Έστω x mol η ποσότητα του Na_2CO_3 στο δείγμα των 0,5 g. Η ποσότητα του HCl στο πρότυπο διάλυμα που καταναλώθηκε είναι: $n = c \cdot V = 0{,}2 \cdot 0{,}04 = 8 \cdot 10^{-3}$ mol.

$$2HCl(aq) + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCl(aq) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$
$$8 \cdot 10^{-3} \qquad 4 \cdot 10^{-3}$$

Η μάζα του Na_2CO_3 στο δείγμα των 0,5 g θα είναι: $m = 4 \cdot 10^{-3} \cdot 106 = 0{,}424$ g.

Στα 0,5 g του δείγματος περιέχονται 0,424 g Na_2CO_3
Στα 100 g ω; = 84,8 g

Επομένως, το δείγμα έχει περιεκτικότητα 84,8% w/w σε Na_2CO_3.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει $\theta = 25\ ^oC$ (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

ΔΕΙΚΤΕΣ

7.1. Οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι συνήθως:
Α) τα ασθενή οξέα και οι ασθενείς βάσεις
Β) όλα τα ασθενή οργανικά οξέα
Γ) ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις
Δ) οι έγχρωμες οργανικές ενώσεις

7.2. Ο δείκτης ΗΔ είναι ένα ασθενές οξύ. Κατά κανόνα το χρώμα της όξινης μορφής ΗΔ του δείκτη επικρατεί όταν:
Α) $pH > pK_a(H\Delta)$ Β) $pH = pK_a(H\Delta)$
Γ) $pH < pK_a(H\Delta) - 1$ Δ) $pH > pK_a(H\Delta) + 1$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7.3. Διαθέτουμε τους παρακάτω 4 πρωτολυτικούς δείκτες:
− Μπλε της θυμόλης: (κόκκινο) 1,2 - 2,8 (κίτρινο)
− Ερυθρό του μεθυλίου: (κόκκινο) 4,2 - 6,2 (κίτρινο)
− Μπλε της βρωμοθυμόλης: (κίτρινο) 6,0 - 7,6 (μπλε)
− Φαινολοφθαλεΐνη: (άχρωμο) 8,2 - 10,0 (ροζ)
Ένα διάλυμα έδωσε τα παρακάτω χρώματα: κίτρινο στους δύο πρώτους δείκτες, μπλε στον 3ο δείκτη και άχρωμο στον 4ο δείκτη. Τι ισχύει για το pH του διαλύματος;
Α) 2,8 - 4,2 Β) 6,3 - 7,6 Γ) 7,6 - 8,2 Δ) > 8,2

7.4. Πρωτολυτικός δείκτης έχει κίτρινο χρώμα σε διάλυμα με pH = 4 και μπλε χρώμα σε διάλυμα με pH = 10. Ποιο το χρώμα του δείκτη σε διάλυμα με pH = 8;
Α) Μπλε Β) Κίτρινο
Γ) Ενδιάμεσο (πράσινο) Δ) Δεν μπορεί να γίνει πρόβλεψη

7.5. Δείκτης ΗΔ έχει $pK_a(H\Delta) = 10$. Τι από τα παρακάτω ισχύει σε διάλυμα με pH = 7;
Α) $[\Delta^-] < [H\Delta]$ Β) $[\Delta^-] = [H\Delta]$
Γ) $[\Delta^-] > [H\Delta]$ Δ) $[\Delta^-] = [H\Delta] = [H_3O^+]$

7.6. Σε υδατικό διάλυμα που περιέχει τον πρωτολυτικό δείκτη ΗΔ(aq) έχει αποκατασταθεί η χημική ισορροπία:

$$\underset{\text{κίτρινο}}{H\Delta(aq)} + H_2O(\ell) \rightleftharpoons \underset{\text{ιώδες}}{H_3O^+(aq) + \Delta^-(aq)},\ \Delta H > 0$$

Το χρώμα του διαλύματος είναι ιώδες. Ποια από τις μεταβολές που ακολουθούν μπορεί να μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος από ιώδες σε κίτρινο;
Α) Διάλυση ποσότητας NaOH(s)
Β) Διάλυση ποσότητας HCl(g)
Γ) Προσθήκη επιπλέον H_2O
Δ) Αύξηση της θερμοκρασίας

7.7. Το βάμμα ηλιοτροπίου είναι πρωτολυτικός δείκτης που προκύπτει από την διάλυση της φυσικής χρωστικής ουσίας ηλιοτρόπιο σε νερό. Σταγόνες βάμματος ηλιοτροπίου χρωματίζουν κόκκινο ένα διάλυμα με pH < 4,5 και μπλε ένα διάλυμα με pH > 8,3. Σε ενδιάμεσες τιμές pH το βάμμα διατηρεί το αρχικό του χρώμα (ιώδες). Ίσοι όγκοι τριών άγνωστων διαλυμάτων Α, Β και Γ που δεν αντιδρούν μεταξύ τους αναμιγνύονται με διάφορους συνδυασμούς και παρατηρούμε το χρώμα του τελικού διαλύματος με την προσθήκη βάμματος του ηλιοτροπίου.
Α + Β = ιώδες Β + Γ = κόκκινο Α + Β + Γ = μπλε
Ποιο χρωματισμό θα λάβει το διάλυμα (Α + Γ) με την προσθήκη σταγόνων βάμματος του ηλιοτροπίου;
Α) Κόκκινο Β) Μπλε Γ) Ιώδες
Δ) Δεν μπορεί να προβλεφθεί

7.8. Δείκτης (ΗΔ, ασθενές οξύ) παρουσιάζει κίτρινο χρώμα σε διάλυμα HCl 0,1 M και κόκκινο χρώμα σε διάλυμα HCN 0,1 M. Επομένως, η ισορροπία,

$$HCN + \Delta^- \rightleftharpoons H\Delta + CN^-$$

Α) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το ΗΔ
Β) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το HCN
Γ) είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το HCN
Δ) είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το ΗΔ

7.9. Τυπικός δείκτης ΗΔ έχει σταθερά ιοντισμού $K_a(H\Delta) = 10^{-5}$. Το όξινο χρώμα του δείκτη είναι το κόκκινο, ενώ το βασικό του χρώμα είναι το κίτρινο. Τι από τα παρακάτω ισχύει για υδατικό διάλυμα που περιέχει σταγόνες από το δείκτη αυτό;
Α) Το διάλυμα παίρνει κόκκινο χρώμα αν $[H\Delta] / [\Delta^-] = 1/10$
Β) Όταν $[H\Delta] / [\Delta^-] = 100$ το διάλυμα θα έχει pH = 4
Γ) Το διάλυμα παίρνει κίτρινο χρώμα αν $[H\Delta] / [\Delta^-] > 10$
Δ) Δεν ισχύει τίποτε από τα παραπάνω

7.10. Ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου είναι ένας τυπικός δείκτης με $K_a(H\Delta) = 10^{-5}$ και περιοχή αλλαγής χρώματος δύο μονάδες (όξινο χρώμα κόκκινο, βασικό χρώμα κίτρινο).
α) Σε ποια περιοχή του pH το χρώμα ενός διαλύματος γίνεται κόκκινο με την προσθήκη του δείκτη;
β) Σε ποσότητα διαλύματος NH_3 προσθέτουμε μια σταγόνα από το δείκτη. Τι χρώμα θα πάρει το διάλυμα;

7.11. Δίνονται οι ακόλουθοι δείκτες με τις περιοχές αλλαγής χρώματός τους και τα αντίστοιχα όξινα και βασικά χρώματα.
− Δείκτης Α: 0-2 (από κίτρινο σε μπλε)
− Δείκτης Β: 3-4,3 (από κόκκινο σε κίτρινο)
− Δείκτης Γ: 4,2-5,8 (από κόκκινο σε κίτρινο)
− Δείκτης Δ: 6-7,5 (από κίτρινο σε μπλε)
− Δείκτης Ε: 8,2-10 (από άχρωμο σε κόκκινο)
Να επιλέξετε από τους παραπάνω δείκτες αυτόν που είναι ο πλέον κατάλληλος για:
α) Τη διάκριση διαλύματος HCl 1 M και HCl 10^{-3} M.
β) Τη διάκριση διαλύματος CH_3COOH 1 M και NH_4Cl 1 M.
Δίνονται: $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$ και $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία $\theta = 25\ ^oC$ όπου $K_w = 10^{-14}$.

7.12. Για το δείκτη ερυθρό του αιθυλίου με $pK_a = 5$, η όξινη μορφή του έχει χρώμα κόκκινο και η βασική κίτρινο.
α) Σταγόνες του δείκτη προστίθενται σε διάλυμα HCl 0,1 M. Τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας
β) Στο διάλυμα του HCl προστίθεται σταδιακά υδατικό διάλυμα NaOH 0,1 M. Σε ποια περιοχή του pH θα αλλάξει χρώμα ο δείκτης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

7.13. Με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία υδατικού διαλύματος CH_3COOH 0,1 M που περιέχει σταγόνες του πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ, ο λόγος $[HΔ] / [Δ^-]$:
Α) μειώνεται Β) αυξάνεται Γ) δεν μεταβάλλεται
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.14. Σταγόνες πρωτολυτικού δείκτη ΗΔ προστίθενται σε ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 10, οπότε βρέθηκε ότι ο λόγος $[Δ^-]/[HΔ]$ έχει τιμή ίση με 3.
α) Ποιος ο βαθμός ιοντισμού του δείκτη στο διάλυμα;
β) Ποια η τιμή της σταθεράς $K_a(HΔ)$ του δείκτη;
γ) Ποια η τιμή του λόγου $[Δ^-]/[HΔ]$: i. σε διάλυμα με pH = 8 και ii. σε διάλυμα με pH = 6;

7.15. Πρωτολυτικός δείκτης ΗΔ έχει $K_a(HΔ) = 4 \cdot 10^{-9}$. Το όξινο χρώμα του δείκτη είναι κίτρινο, ενώ το βασικό χρώμα κόκκινο. Η κίτρινη μορφή επικρατεί, όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων της κίτρινης προς την κόκκινη μορφή είναι μεγαλύτερος από 25, ενώ η κόκκινη μορφή επικρατεί όταν ο λόγος των συγκεντρώσεων της κόκκινης προς την κίτρινη μορφή είναι μεγαλύτερος από 4. Ποια η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη;

7.16. Σε υδατικό διάλυμα (Υ1) με pH = 6 προστίθενται σταγόνες του δείκτη μπλε της βρωμοθυμόλης (ΗΔ) και ισχύει: $[HΔ] = 10 \cdot [Δ^-]$. Σε ένα άλλο διάλυμα (Υ2) με pH = 4 προστίθενται σταγόνες του ίδιου δείκτη. Να υπολογιστεί ο λόγος $[HΔ]/[Δ^-]$ στο διάλυμα (Υ2). $\theta = 25\ ^oC$.

7.17. Ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ 1 M, το άλας NaA 0,2 M καθώς και σταγόνες του δείκτη ΗΔ. Το διάλυμα έχει pH = 4 και για τις συγκεντρώσεις των δύο συζυγών μορφών του δείκτη ισχύει: $[HΔ] / [Δ^-] = 100$.
α) Να υπολογίσετε τις τιμές των σταθερών ιοντισμού του δείκτη ΗΔ και του οξέος ΗΑ.
β) Πώς θα μεταβληθεί ο λόγος $[HΔ] / [Δ^-]$ με την αραίωση σε διπλάσιο όγκο;
Το διάλυμα έχει θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις.

7.18. Δίνονται οι δείκτες I - IV με τις σταθερές $K_a(HΔ)$, το όξινο και το βασικό τους χρώμα:
I. πράσινο της βρωμοκρεσόλης, 10^{-5}, κίτρινο-μπλε,
II. 2,4-δινιτροφαινόλη, 10^{-4}, άχρωμο - κίτρινο
III. ερυθρό της χλωροφαινόλης, 10^{-6}, κίτρινο - κόκκινο
IV. θυμολοφθαλεΐνη, 10^{-10}, άχρωμο - μπλε
α) Ποιο είναι το προσεγγιστικό pH ενός διαλύματος, αν σε αυτό το πράσινο της βρωμοκρεσόλης έχει πράσινο χρώμα, ενώ το ερυθρό της χλωροφαινόλης πορτοκαλί χρώμα;
β) Ποιο χρώμα θα προκύψει στις παρακάτω περιπτώσεις;
i. 2,4-δινιτροφαινόλη σε HCl 0,1 M.
ii. Θυμολοφθαλεΐνη σε NH_3 1 M. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$.
iii. Ερυθρό της χλωροφαινόλης σε NaCl 1 M.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ

7.19. Σε μία οξυμετρία στην προχοΐδα είναι το:
Α) πρότυπο διάλυμα βάσης Β) πρότυπο διάλυμα οξέος
Γ) ογκομετρούμενο διάλυμα Δ) διάλυμα με το δείκτη

7.20. Σε ποια από τις ογκομετρήσεις που ακολουθούν το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι βασικό;
Α) Διάλυμα NH_3 με πρότυπο διάλυμα HCl
Β) Διάλυμα KOH με πρότυπο διάλυμα HCl
Γ) Διάλυμα CH_3COOH με πρότυπο διάλυμα NaOH
Δ) Διάλυμα HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH

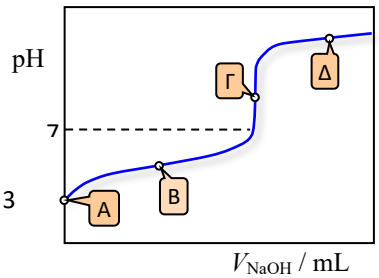
7.21. 25 mL διαλύματος NaOH ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος σε σχέση με τον προστιθέμενο όγκου του πρότυπου διαλύματος εμφανίζεται στον πίνακα που ακολουθεί.

HCl / mL	10	20	22	24	25	26	28	30	50
pH	12,6	12,0	11,8	11,3	7,0	2,7	2,3	2,0	1,5

Ποιος όγκος του διαλύματος HCl (σε mL) έχει προστεθεί μέχρι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης;
Α) 20 mL Β) 24 mL Γ) 25 mL Δ) 30 mL

7.22. Δείκτης έχει περιοχή αλλαγής χρώματος 6,5 - 7,5. Σε ποια ογκομέτρηση είναι ιδανικός ο δείκτης αυτός;
Α) Ισχυρού οξέος με ισχυρή βάση
Β) Ισχυρού οξέος με ασθενή βάση
Γ) Ασθενούς βάσης με ισχυρό οξύ
Δ) Σε καμία περίπτωση

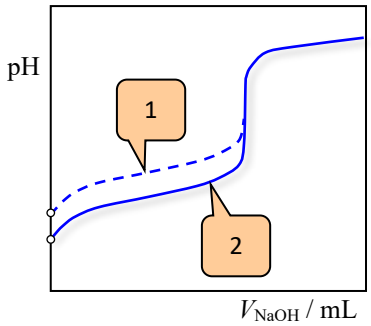
7.23. Με βάση την καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί, να απαντήσετε στις ερωτήσεις i, ii και iii.



i. Σε ποιο σημείο της καμπύλης το διάλυμα είναι ρυθμιστικό;
Α) Στο Α Β) Στο Β Γ) Στο Γ Δ) Στο Δ
ii. Ποιο είναι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης;
Α) Το Α Β) Το Β Γ) Το Γ Δ) Το Δ
iii. Η καμπύλη περιγράφει την ογκομέτρηση:
Α) ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης
Β) ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης
Γ) ασθενούς βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος
Δ) ισχυρού οξέος με πρότυπο διάλυμα ασθενούς βάσης

7.24. Η ακρίβεια της ογκομετρικής μεθόδου εξαρτάται από:
Α) το πόσο κοντά είναι το ισοδύναμο με το τελικό σημείο
Β) την ακρίβεια προσδιορισμού της συγκέντρωσης του πρότυπου διαλύματος
Γ) την ακρίβεια υπολογισμού των όγκων των διαλυμάτων
Δ) όλα τα παραπάνω

7.25. Οι καμπύλες 1 και 2 του διπλανού σχήματος έχουν ληφθεί με την ογκομέτρηση ίσων όγκων διαλυμάτων δύο διαφορετικών μονοπρωτικών οξέων με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M. Ποιο συμπέρασμα μπορεί να εξαχθεί για τις συγκεντρώσεις και την ισχύ των δύο οξέων;



Α) Οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες, αλλά το οξύ 1 είναι ασθενέστερο από το οξύ 2
Β) Οι συγκεντρώσεις είναι ίδιες, αλλά το οξύ 1 είναι ισχυρότερο από το οξύ 2
Γ) Τα δύο οξέα έχουν την ίδια ισχύ, αλλά το οξύ 2 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση
Δ) Τα δύο οξέα έχουν την ίδια ισχύ, αλλά το οξύ 1 έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση

7.26. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH μπορεί να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COOH 0,2 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M;
Α) 14 Β) 5 Γ) 7 Δ) 9

7.27. Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH είναι δυνατόν να αντιστοιχεί το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση διαλύματος NH_3 0,01 M με πρότυπο διάλυμα HCl 0,01 M;
Α) 2 Β) 7 Γ) 9 Δ) 5

7.28. Ογκομετρούμε διάλυμα NH_3 άγνωστης συγκέντρωσης με πρότυπο διάλυμα HCl, παρουσία κατάλληλου δείκτη. Παρατηρούμε ότι στο μέσο της ογκομέτρησης το pH έχει τιμή 9. Ποια η τιμή για την σταθερά pK_b της NH_3 που υπολογίζεται με βάση το δεδομένα αυτά; $\theta = 25\ ^oC$.
Α) 9 Β) 5 Γ) 10^{-5} Δ) 10^{-9}

7.29. Ποιος ο καταλληλότερος δείκτης για την ταυτοποίηση του ισοδύναμου σημείου της ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) με πρότυπο διάλυμα NH_3 ($K_b = 10^{-5}$), στους 25 °C; Στην παρένθεση οι περιοχές pH στις οποίες οι δείκτες αλλάζουν χρώμα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
Α) Ερυθρό του κογκό (pH: 3 - 5)
Β) Φαινολοφθαλεΐνη pH: (pH: 8,2 - 10,0)
Γ) Κίτρινο της αλιζαρίνης (pH: 10 - 12)
Δ) Κυανούν της βρωμοθυμόλης (pH: 6 - 7,6)

7.30. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης διαλύματος CH_3COONa με πρότυπο διάλυμα HCl το διάλυμα θα είναι:
Α) όξινο, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων CH_3COO^-
Β) όξινο, λόγω σχηματισμού CH_3COOH
Γ) βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων CH_3COO^-
Δ) ουδέτερο καθώς η εξουδετέρωση είναι πλήρης

7.31. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας μόνο στην περίπτωση λανθασμένης πρότασης.
α) Ισοδύναμο σημείο είναι το σημείο της ογκομέτρησης όπου έχει αντιδράσει πλήρως (στοιχειομετρικά) η ουσία με ορισμένη ποσότητα του πρότυπου διαλύματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
β) Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεως οξέων με πρότυπο διάλυμα βάσης. [ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]
γ) Αν για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης διαλύματος HCl 0,1 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M χρησιμοποιηθεί ως δείκτης ερυθρό της φαινόλης, με περιοχή αλλαγής χρώματος (κίτρινο) 6,6 - 8,2 (κόκκινο), το διάλυμα στο τελικό σημείο θα είναι πορτοκαλί.

7.32. Έστω οι παρακάτω ογκομετρήσεις σε $\theta = 25\ ^oC$.
– 50 mL HCl 0,1 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.
– 50 mL HCl 0,01 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,01 M.
– 50 mL HCl 10^{-4} M με πρότυπο διάλυμα NaOH 10^{-4} M.
α) Για τις τρεις αυτές ογκομετρήσεις, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν θα είναι η σωστή;
i. Και οι τρείς ογκομετρήσεις είναι οξυμετρίες.
ii. Στην 3η ογκομέτρηση απαιτείται ο μεγαλύτερος όγκος πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο.
iii. Στην 1η ογκομέτρηση το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με τις άλλες δύο ογκομετρήσεις.
iv. Το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι το ίδιο και στις τρεις ογκομετρήσεις.
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

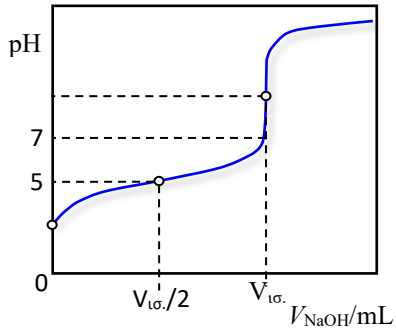
7.33. Ένας μαθητής ογκομετρεί δείγμα υδατικό διάλυμα άγνωστου μονοπρωτικού οξέος (HX) όγκου 25 mL με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M και με βάση τα δεδομένα που συνέλλεξε συμπλήρωσε τον πίνακα που ακολουθεί.

Όγκος πρότυπου / mL	pH
0,00	2,72
10,00	4,57
24,90	7,14
24,99	8,14
25,00	8,88
25,01	9,60
26,00	11,59
35,00	12,52

α) Με βάση τα δεδομένα αυτά, τι μπορούμε να συμπεράνουμε για την ισχύ του οξέος HX;
i. Είναι ισχυρό
ii. Είναι ασθενές
iii. Μπορεί να είναι είτε ισχυρό είτε ασθενές
iv. Είναι ισχυρό διπρωτικό οξύ
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.34. Ίσοι όγκοι από τρία διαλύματα HCl ($Δ_1$), HF ($Δ_2$) και H_2SO_4 ($Δ_3$) της ίδιας συγκέντρωσης (c) ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH. Να συγκρίνετε τον όγκο του διαλύματος NaOH που καταναλώθηκε στις τρεις ογκομετρήσεις μέχρι το ισοδύναμο σημείο. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

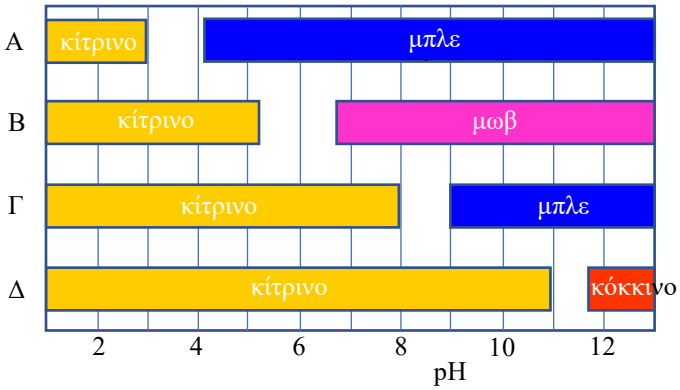
7.35. Ορισμένος όγκος υδατικού διαλύματος οξέος ΗΑ ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα NaOH και προέκυψε η παρακάτω καμπύλη ογκομέτρησης, όπου $V_{ισ.}$ είναι ο όγκος του πρότυπου διαλύματος για το ισοδύναμο σημείο.



α) Ποιο από τα παρακάτω μπορεί να είναι το οξύ;
i. HCOOH με $K_a = 10^{-4}$ ii. CH_3COOH με $K_a = 10^{-5}$
iii. HClO με $K_a = 10^{-6}$
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή (25 °C) κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης. Οι σταθερές ιοντισμού των οξέων αναφέρονται σε $θ = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

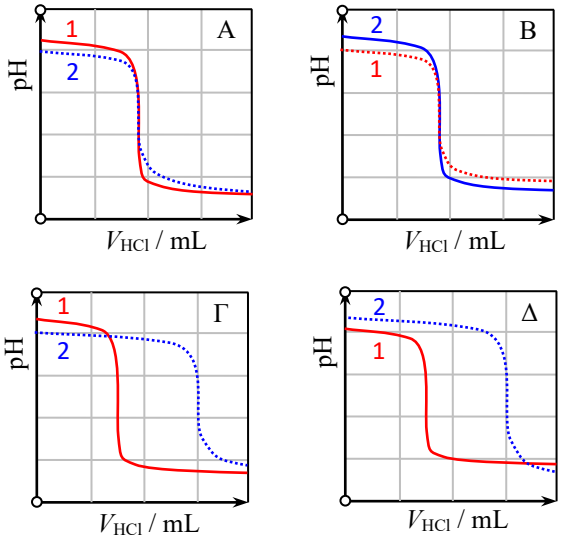
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

7.36. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η περιοχή pH των χρωματικών αλλαγών για τέσσερις πρωτολυτικούς δείκτες Α, Β, Γ και Δ.



Ποιος από τους δείκτες αυτούς θα είναι πλέον κατάλληλος για την ογκομέτρηση διαλύματος CH_3COOH(aq) 0,1 M με πρότυπο διάλυμα KOH(aq) 0,1 M;
Α) Ο δείκτης Α Β) Ο δείκτης Β
Γ) Ο δείκτης Γ Δ) Ο δείκτης Δ
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.37. Δύο διαλύματα NaOH(aq) περιέχουν την ίδια μάζα NaOH. Το 1ο διάλυμα έχει όγκο 10 mL ενώ το 2ο έχει όγκο 20 mL. Τα δύο διαλύματα ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα HCl και λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης (1) για το 1ο διάλυμα και η καμπύλη ογκομέτρησης (2) για το 2ο διάλυμα. Ποιο από τα σχήματα που ακολουθούν απεικονίζει τις καμπύλες (1) και (2);



Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

7.38. Διάλυμα CH_3COOH ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH.
α) Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης, το διάλυμα είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Ποιος από τους πρωτολυτικούς δείκτες, ερυθρό του αιθυλίου ($pK_{a,HΔ} = 5,5$) και φαινολοφθαλεΐνη ($pK_{a,HΔ} = 9$), είναι κατάλληλος για τον καθορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

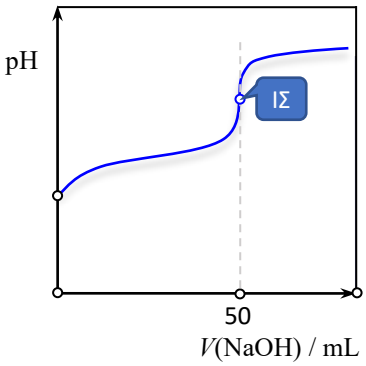
7.39. Στις ογκομετρήσεις εξουδετέρωσης έχουν χρησιμοποιηθεί και οσφραντικοί δείκτες η δράση των οποίων στηρίζεται στην επίδραση κοινού ιόντος. Ένας επιτυχημένος οσφραντικός δείκτης είναι η ευγενόλη, μία οργανική ουσία με ιδιότητες ασθενούς οξέος ΗΑ ($pK_a = 10$) και με έντονα αποπνικτική οσμή στα υδατικά της διαλύματα, η οποία οφείλεται αποκλειστικά στη μη ιοντισμένη της μορφή (ΗΑ).
α) Να εξηγήσετε γιατί σε ένα διάλυμα με pH = 10 οι συγκεντρώσεις της ιοντισμένης (A^-) και της μη ιοντισμένης μορφής (ΗΑ) της ευγενόλης είναι ίσες και να υπολογίσετε το λόγο των συγκεντρώσεων της μη ιοντισμένης (μοριακής) μορφής προς την ιοντισμένη μορφή σε pH = 7.
β) Σε διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης προστίθεται μικρή ποσότητα ευγενόλης. Το διάλυμα αυτό ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl. Να εξηγήσετε γιατί στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης η οσμή της ευγενόλης γίνεται ξαφνικά πολύ έντονη.
Στις χημικές εξισώσεις μπορείτε να συμβολίσετε την ευγενόλη συντομογραφικά ως ΗΑ.

7.40. Τρία υδατικά διαλύματα άγνωστης συγκέντρωσης, ένα διάλυμα CH_3COOH (διάλυμα Δ1), ένα διάλυμα HCl (διάλυμα Δ2) και ένα διάλυμα NH_3 (διάλυμα Δ3) τιτλοδοτήθηκαν με κατάλληλο πρότυπο διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη και παρουσία κατάλληλου δείκτη.
α) Ποιος από τους παρακάτω δείκτης χρησιμοποιήθηκε σε κάθε μία από τις παραπάνω ογκομετρήσεις; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
– Ερυθρό του μεθυλίου: κόκκινο (4,2 - 6,2) κίτρινο
– Μπλε της βρωμοθυμόλης: κίτρινο (6 - 7,6) μπλε
– Μπλε της θυμόλης: κίτρινο (8 - 9,6) μπλε
β) Ποιο είναι το χρώμα του διαλύματος στο τελικό σημείο της κάθε ογκομέτρησης;

Προβλήματα

7.41. Σε ένα πείραμα ογκομέτρησης διαπιστώσαμε ότι 25 mL ενός διαλύματος H_2SO_4 απαίτησαν μέχρι το ισοδύναμο σημείο 50 mL πρότυπου διαλύματος KOH 0,1 M. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c του διαλύματος του H_2SO_4;

7.42. Στα υδατικά της διαλύματα η φαινόλη, C_6H_5OH, λειτουργεί ως ασθενές οξύ με $pK_a = 10$. Διάλυμα φαινόλης συγκέντρωσης c και όγκου 50 mL ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M και προκύπτει η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί.

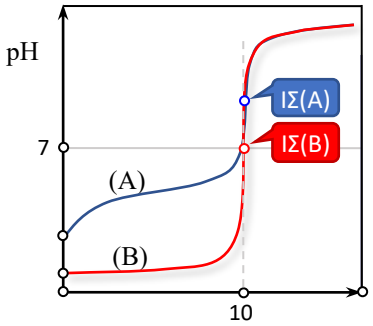


Να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση c του διαλύματος της φαινόλης.
β) Το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.
γ) Το pH του διαλύματος όταν είχαν προστεθεί 25 mL πρότυπου διαλύματος.
$\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

7.43. Η αμμωνία (NH_3) περιέχεται σε προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των μαλλιών. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα προϊόντα αυτά είναι περίπου 10% w/v. 10 mL ενός τέτοιου προϊόντος αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 mL. 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα ογκομετρούνται με διάλυμα HCl 0,1 M, παρουσία κατάλληλου δείκτη. Παρατηρήθηκε ότι μέχρι το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 30 mL του πρότυπου διαλύματος.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος της NH_3.
β) Να εξηγήσετε αν το προϊόν της βαφής είναι σύμφωνο με την προδιαγραφή περιεκτικότητας σε NH_3.

7.44. Υδατικό διάλυμα (Δ) περιέχει 2,22 g ενός κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος (RCOOH). Το διάλυμα αυτό ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH(aq) 1 M οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν 30 mL του πρότυπου διαλύματος. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του οξέος;

7.45. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες για τις παρακάτω ογκομετρήσεις:
I. Ογκομέτρηση 40 mL διαλύματος (Δ1) HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,4 M.
II. Ογκομέτρηση 40 mL διαλύματος (Δ2) CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,4 M.



α) Να γίνει αντιστοίχιση των ογκομετρήσεων I και II με τις καμπύλες (Α) και (Β). Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας με τη σύγκριση των pH στα αντίστοιχα ισοδύναμα σημεία.
β) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Δ1 και Δ2 και να υπολογιστούν τα pH τους πριν την έναρξη της ογκομέτρησης.
γ) Να εξηγήσετε γιατί μετά το ισοδύναμο σημείο (Α) οι δύο καμπύλες ογκομέτρησης πρακτικά ταυτίζονται.
Τα διαλύματα έχουν σταθερή θερμοκρασία 25 °C.

7.46. 50 mL διαλύματος HCl 0,1 M ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M. Να υπολογίσετε το pH που προκύπτει όταν έχουν προστεθεί οι παρακάτω ποσότητες πρότυπου διαλύματος:
α) 49 mL, β) 49,9 mL, γ) 50 mL, δ) 50,1 mL, ε) 51 mL.
Σε όλες τις περιπτώσεις ο τελικός όγκος να θεωρηθεί ίσος με 100 mL. $\theta = 25$ °C, $K_w = 10^{-14}$.

7.47. 25 mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M, οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν 25 mL του πρότυπου διαλύματος.
α) Ποια είναι η συγκέντρωση του διαλύματος $Ba(OH)_2$;
β) Να σχεδιάσετε κατά προσέγγιση την καμπύλη εξουδετέρωσης, σημειώνοντας το pH πριν την έναρξη της ογκομέτρησης, καθώς και το ισοδύναμο σημείο.
γ) Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι ο καταλληλότερος για την εύρεση του τελικού σημείου;
I. Κυανού της βρωμοθυμόλης, $K_a(HΔ) = 8 \cdot 10^{-8}$.
II. 2,4-δινιτροφαινόλη, $K_a(HΔ) = 10^{-4}$.

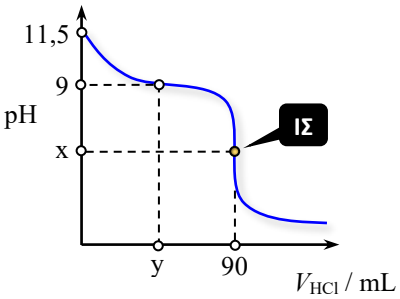
III. Θυμολοφθαλεΐνη, $K_a(HΔ) = 10^{-10}$.
δ) Να εξηγήσετε τα προβλήματα που εμφανιστούν με την επιλογή του δείκτη ΙΙ.

7.48. Θέλουμε να προσδιορίσουμε την %w/w περιεκτικότητα σε $CaCO_3$ σε ένα τσόφλι αυγού. Για το σκοπό αυτό ποσότητα από το τσόφλι μάζας 0,5 g εισάγεται σε φιάλη που περιέχει 20 mL διαλύματος HCl(aq) 1 M και πραγματοποιείται η αντίδραση:

$$CaCO_3(s) + 2HCl(aq) \rightarrow CaCl_2(aq) + CO_2(g) + H_2O(ℓ)$$

Μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης και την απομάκρυνση όλης της ποσότητας του $CO_2(g)$, στη φιάλη της αντίδρασης προστίθεται ποσότητα H_2O και προκύπτει διάλυμα (Δ) όγκου 100 mL. Σε 10 mL του διαλύματος Δ ογκομετρείται η περίσσεια του HCl με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M παρουσία κατάλληλου δείκτη και μέχρι το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 10,5 mL. Να υπολογιστεί η %w/w σε $CaCO_3$ στο τσόφλι.

7.49. Σε κωνική φιάλη εισάγονται 10 mL διαλύματος NH_3 άγνωστης συγκέντρωσης c. Το διάλυμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα HCl συγκέντρωσης (1/9) M. Η καμπύλη της ογκομέτρησης αυτής εμφανίζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



α) Να υπολογίσετε: i. τη συγκέντρωση c, ii. τη σταθερά K_b της NH_3 και iii. το pH στο ισοδύναμο σημείο.
β) Ποιος όγκος (y mL) πρότυπου διαλύματος έχει προστεθεί όταν pH = 9;
γ) Από τους δείκτες που ακολουθούν, ποιος είναι ο πλέον κατάλληλος για τον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης; Σε παρένθεση η περιοχή pH αλλαγή χρώματος του δείκτη.
Δείκτης Ι: φαινολοφθαλεΐνη (8,2-10)
Δείκτης ΙΙ: ερυθρό της φαινόλης (6,8-8,2)
Δείκτης ΙΙΙ: ερυθρό του μεθυλίου (4,2-6,2).
Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$.

7.50. Διάλυμα HCl όγκου V_o και συγκέντρωσης c_o ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c_β.
α) Να αποδειχθεί ότι πριν από το ισοδύναμο σημείο ισχύει:

$$[H_3O^+] = \frac{c_o V_o - c_\beta V_\beta}{V_o + V_\beta}$$

όπου V_β ο συνολικός όγκος του προστιθέμενου πρότυπου διαλύματος.

β) Να αποδειχθεί ότι μετά το ισοδύναμο σημείο ισχύει:

$$[H_3O^+] = \frac{V_o + V_\beta}{c_\beta V_\beta - c_o V_o} K_w$$

όπου V_β ο συνολικός όγκος του πρότυπου διαλύματος.

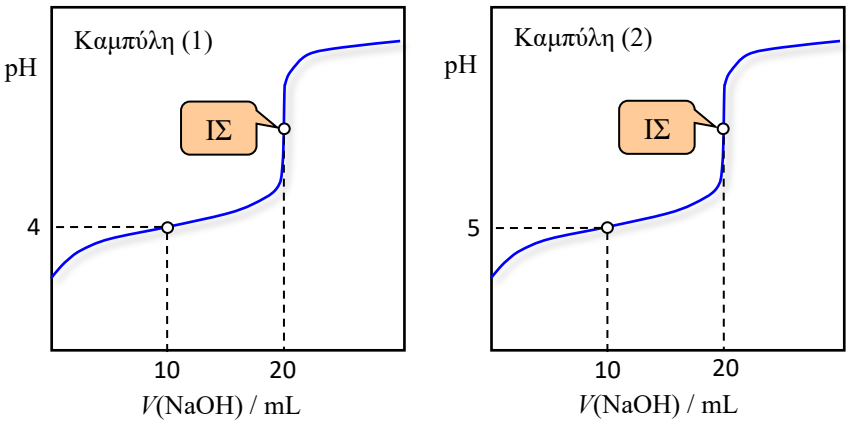
7.51. 50 mL διαλύματος NH_3 συγκέντρωσης 0,2 M ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M.
α) Να υπολογίσετε τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο καθώς και το pH στο σημείο αυτό.
β) Να εξηγήσετε πώς θα μεταβληθεί ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο και το pH στο σημείο αυτό αν:
i. Πριν την έναρξη της ογκομέτρησης προστεθούν στο ογκομετρούμενο διάλυμα 50 mL νερού.
ii. Χρησιμοποιηθεί πρότυπο διάλυμα HCl συγκέντρωσης 0,1 M αντί για συγκέντρωση 0,2 M.
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. $\theta = 25\ ^oC$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

7.52. 20 mL διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικής βάσης Β συγκέντρωσης c τιτλοδοτούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M και λαμβάνεται αντίστοιχη καμπύλη ογκομέτρησης. Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη 10 mL πρότυπου διαλύματος το pH έχει τιμή 7, ενώ με την προσθήκη επιπλέον 10 mL επέρχεται το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της βάσης Β;
β) i. Ποια η τιμή της συγκέντρωσης c;
ii. Ποιο το pH στο ισοδύναμο σημείο;
Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις σε όλες τις περιπτώσεις.

7.53. Διάλυμα (Υ1) περιέχει το ασθενές μονοπρωτικό οξύ ΗΧ σε συγκέντρωση c. Σε 25 mL του διαλύματος Υ1 προσθέτουμε σταγόνες δείκτη ΗΔ ($pK_{a,HΔ} = 7$) και στη συνέχεια 25 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Το διάλυμα (Υ2) που προκύπτει έχει όγκο 50 mL και σε αυτό ισχύει: $[HΔ] = 300 \cdot [Δ^-]$.
α) Να υπολογιστεί η $[H_3O^+]$ στο διάλυμα Υ2.
Σε όλη την ποσότητα του Υ2 προσθέτουμε επιπλέον 25 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και το διάλυμα (Υ3) που προκύπτει έχει όγκο 75 mL και σε αυτό ισχύει: $[HΔ] = 100 \cdot [Δ^-]$.
β) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Υ3.
γ) Να υπολογιστεί η τιμή της συγκέντρωσης c του διαλύματος Υ1 καθώς και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του οξέος ΗΧ.
$\theta = 25\ ^oC$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

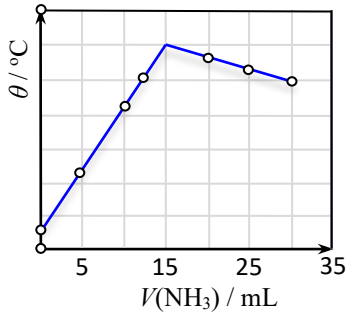
7.54. Ορισμένη ποσότητα διαλύματος ασθενούς μονοπρωτικού οξέος HA(aq) 0,8 M ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα KOH(aq) 0,8 M και στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης ισχύει pH = 9. Πόσο % του ΗΑ έχει εξουδετερωθεί όταν το ογκομετρούμενο διάλυμα έχει pH = 5;
$K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

7.55. Οι καμπύλες (1) και (2) παριστάνουν τις καμπύλες ογκομέτρησης ίσων όγκων ενός διαλύματος CH_3COOH ($K_a = 10^{-5}$) 0,2 M και ενός διαλύματος οξέος HCOOH με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M.



α) Ποια καμπύλη αντιστοιχεί στο CH_3COOH και ποια στο HCOOH;
β) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος του HCOOH καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του.
γ) Να υπολογίσετε το pH στο ισοδύναμο σημείο (ΙΣ) κατά την ογκομέτρηση του HCOOH.
Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

7.56. Τα ασθενή οξέα όπως το CH_3COOH δεν μπορούν εύκολα να ογκομετρηθούν με πρότυπα διαλύματα ασθενούς βάσης όπως π.χ. η αμμωνία (NH_3) καθώς η μεταβολή στο pH κοντά στο ισοδύναμο σημείο δεν είναι απότομη και δεν υπάρχει σαφής χρωματική αλλαγή αν χρησιμοποιηθεί δείκτης. Μία εναλλακτική λύση στην περίπτωση αυτή είναι η θερμομετρική μέθοδος σύμφωνα με την οποία παρακολουθούμε τις μεταβολές της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης. Τη μέθοδο αυτή θα ακολουθήσουμε στο πείραμα που ακολουθεί.



1. 30 mL διαλύματος CH_3COOH εισάγονται σε θερμομονωμένη φιάλη.
2. Μικρές ποσότητες διαλύματος NH_3 1 M εισάγονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα υπό ανάδευση και αμέσως μετά μετριέται η θερμοκρασία του συστήματος.
3. Η θερμοκρασία του ογκομετρούμενου διαλύματος σε σχέση με τον προστιθέμενο όγκο του διαλύματος της NH_3 εμφανίζεται στο διπλανό διάγραμμα.
α) i. Να εξηγήσετε γιατί η θερμοκρασία του ογκομετρούμενου διαλύματος ανεβαίνει με τη συνεχή προσθήκη του πρότυπου διαλύματος, φθάνει σε μία μέγιστη τιμή και στη συνέχεια μειώνεται.
ii. Να σημειώσετε τον όγκο του πρότυπου διαλύματος για το ισοδύναμο σημείο. iii. Να υπολογίσετε την συγκέντρωση του ογκομετρούμενου διαλύματος.
β) Να εξηγήσετε γιατί το pH στο ισοδύναμο σημείο της εξουδετέρωσης στους 25 °C είναι ίσο με 7. Δίνονται οι σταθερές, $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 2 \cdot 10^{-5}$ στους 25 °C.
γ) Το συνολικό ποσό θερμότητας σε πρότυπες συνθήκες που ελευθερώθηκε από την έναρξη της παραπάνω ογκομέτρησης μέχρι το ισοδύναμο σημείο βρέθηκε ίσο με 0,6 kJ. Να υπολογίσετε την πρότυπη ενθαλπία (ΔH^o) της αντίδρασης:

$$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow CH_3COONH_4(aq)$$

7.57. Η συγκέντρωση του ξιδιού του εμπορίου σε οξικό οξύ (CH_3COOH) εκφράζεται σε βαθμούς που δηλώνουν την % w/v περιεκτικότητά του. Για τον προσδιορισμό των βαθμών του ξιδιού του εμπορίου εκτελούνται τα εξής πειράματα.
1. Παρασκευή πρότυπου διαλύματος NaOH 0,1 M. Διαθέτουμε διάλυμα. 10 mL από ένα διάλυμα NaOH άγνωστης συγκέντρωσης ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M και μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν ακριβώς 12,5 mL.
α) Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος NaOH;
β) Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν σε κάποια ποσότητα του διαλύματος NaOH, ώστε να προκύψουν 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M;
2. Προσδιορισμός των βαθμών δείγματος ξιδιού. 10 mL ακριβώς από το δείγμα του ξιδιού αραιώνονται με νερό μέχρι τελικού όγκου 100 mL. 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα ογκομετρούνται με το πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M που παρασκευάσαμε στο βήμα 1. Παρατηρούμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν ακριβώς 8 mL από το πρότυπο διάλυμα.
γ) Ποια η συγκέντρωση του αραιωμένου δείγματος ξιδιού σε CH_3COOH;
δ) Πόσους βαθμούς είχε το αρχικό δείγμα ξιδιού; Να θεωρήσετε ότι το μόνο οξύ που υπάρχει στο διάλυμα είναι το CH_3COOH.

Χημεία και… τέρατα: «Πισίνες και . . . δείκτες»

Οι δείκτες χρησιμοποιούνται στις χλωριωμένες πισίνες για τον εύκολο έλεγχο του pH. Το καλύτερο pH είναι περίπου 7,4, έτσι ώστε και να μην ευνοείται η ανάπτυξη μυκήτων και να μην καταστρέφονται τα υδραυλικά μέρη. Χρησιμοποιείται π.χ. το κόκκινο της φαινόλης, που αλλάζει χρώμα μεταξύ 6-8 (από κίτρινο σε κόκκινο). Αν η τιμή του pH ανέβει πάνω από την επιθυμητή τιμή (έντονο κόκκινο χρώμα) ρυθμίζεται με την προσθήκη υδροχλωρικού ή θειικού οξέος, μέχρις ότου το χρώμα να επανέλθει στα επιθυμητά επίπεδα.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-12 να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.

1. Ένας πρωτολυτικός δείκτης (ΗΔ) αλλάζει χρώμα:
Α) όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος τουλάχιστον κατά δύο μονάδες
Β) σε ορισμένη περιοχή τιμών του pH, η οποία εξαρτάται από τη σταθερά K_a(ΗΔ)
Γ) όταν μεταβληθεί το pH του διαλύματος
Δ) όταν μετατραπεί το διάλυμα από όξινο σε αλκαλικό

2. Ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου έχει: K_a(ΗΔ) = 10^{-5}. Η όξινη μορφή του δείκτη έχει χρώμα κόκκινο, ενώ η βασική μορφή του, κίτρινο. Αν ο δείκτης αυτός προστεθεί σε άχρωμο ουδέτερο διάλυμα, το χρώμα το διαλύματος θα:
Α) παραμείνει άχρωμο Β) γίνει κόκκινο
Γ) γίνει πορτοκαλί Δ) γίνει κίτρινο

3. Στον πίνακα που ακολουθεί δίνονται δεδομένα για τρεις δείκτες, Ι, ΙΙ και ΙΙΙ.
Δείκτης Ι: Μπλε της βρωμοθυμόλης
Δείκτης ΙΙ: Μπλε της θυμόλης
Δείκτης ΙΙΙ: Πορτοκαλί του μεθυλίου

Δείκτης	Χρωματική αλλαγή	Περιοχή pH
Ι	Κίτρινο - μπλε	6,0 - 7,6
ΙΙ	Κόκκινο - κίτρινο	1,2 - 2,8
ΙΙΙ	Κόκκινο - κίτρινο	3,1 - 4,4

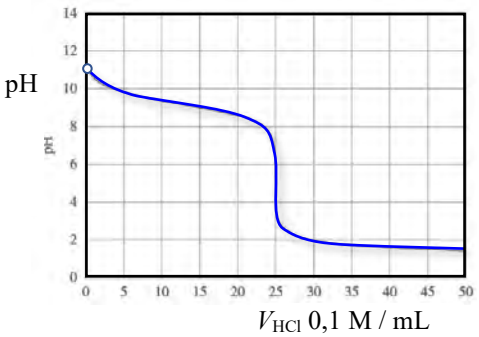
Σε ποια από τις παρακάτω τιμές pH και οι τρεις δείκτες εμφανίζουν κίτρινο χρώμα;
Α) 1,9 Β) 2,9 Γ) 4,7 Δ) 8,7

4. Ένας τυπικός δείκτης (ΗΔ) παίρνει κόκκινο χρώμα σε διαλύματα με pH < 4,4 και κίτρινο χρώμα σε διαλύματα με pH > 6,4. Ποια από τις παρακάτω μπορεί να είναι η τιμή της σταθεράς p$K_{a,ΗΔ}$ του δείκτη;
Α) 3,1 Β) 4,4 Γ) 5,4 Δ) 6,3

5. Για να βρούμε με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια το ισοδύναμο σημείο κατά την ογκομέτρηση εξουδετέρωσης διαλύματος $HClO_4$ με πρότυπο διάλυμα KOH, ποιον από τους παρακάτω δείκτες (Α, Β, Γ, Δ) πρέπει να χρησιμοποιήσουμε;
Α) το δείκτη Α με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 8,3-10,0
Β) το δείκτη Β με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 6,0-7,6
Γ) το δείκτη Γ με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 3,9-5,7
Δ) το δείκτη Δ με όρια μεταβολής χρώματος, pH = 9,1-11,2

6. Ογκομετρούμε υδατικό διάλυμα CH_3COOH (με σταθερά ιοντισμού K_a) με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M, παρουσία δείκτη φαινολοφθαλεΐνης (περιοχή αλλαγής χρώματος 8,2-10, από άχρωμο σε κόκκινο), μέχρις ότου εμφανιστεί κόκκινο χρώμα στο διάλυμα (τελικό σημείο). Στο σημείο αυτό το pH θα είναι:
Α) ίσο με pK_a Β) πολύ κοντά στην τιμή 7
Γ) 10 ή λίγο μεγαλύτερο Δ) 13

7. Ποιος είναι ο καλύτερος δείκτης για την ογκομέτρηση που αποδίδεται από την καμπύλη που ακολουθεί;

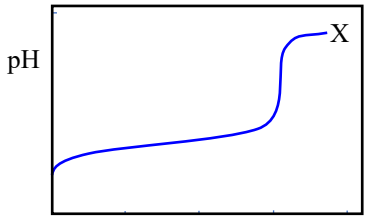


Α) Μπλε της θυμόλης (1,2 - 2,8)
Β) Ισοπικραμικό οξύ (4 - 5,6)
Γ) Μπλε της βρωμοθυμόλης (6 - 7,6)
Δ) Ερυθρό της κρεζόλης (7,2 - 8,8)

8. 25 mL ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης *c* ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M. Επίσης, 25 mL ισχυρού οξέος ΗΒ της ίδιας συγκέντρωσης (*c*) ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο διάλυμα. Τι κοινό θα παρουσιάζουν οι καμπύλες ογκομέτρησης των δύο οξέων ΗΑ και ΗΒ;
Α) Το pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο
Β) Τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο
Γ) Το pH του διαλύματος όταν προστεθεί ο μισός όγκος του πρότυπου διαλύματος σε σχέση με αυτόν που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο
Δ) Το αρχικό pH πριν την έναρξη των ογκομετρήσεων

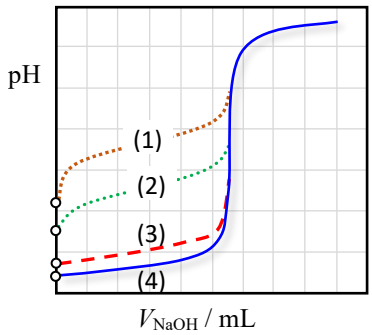
9. Υδατικό διάλυμα HCl ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH παρουσία κατάλληλου δείκτη ΗΔ,. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης αυτής αυξάνεται η συγκέντρωση:
Α) των ιόντων Cl^- Β) των ιόντων H_3O^+
Γ) της όξινης μορφής (ΗΔ) Δ) της βασικής μορφής ($Δ^-$)

10. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται η καμπύλη ογκομέτρησης που προκύπτει με την ογκομέτρηση 25 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M.



Το περιέχει το ογκομετρούμενο διάλυμα στο σημείο Χ;
Α) Μόνο CH_3COOH(aq) Β) Μόνο CH_3COONa(aq)
Γ) CH_3COONa(aq), NaOH(aq) Δ) Μόνο NaOH(aq)

11. Ογκομετρούμε τέσσερα διαφορετικά διαλύματα που περιέχουν τα οξέα ΗΑ, ΗΒ, ΗΓ και ΗΔ ίσου όγκου με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH. Λαμβάνουμε έτσι, αντίστοιχα, τις καμπύλες (1), (2), (3) και (4).



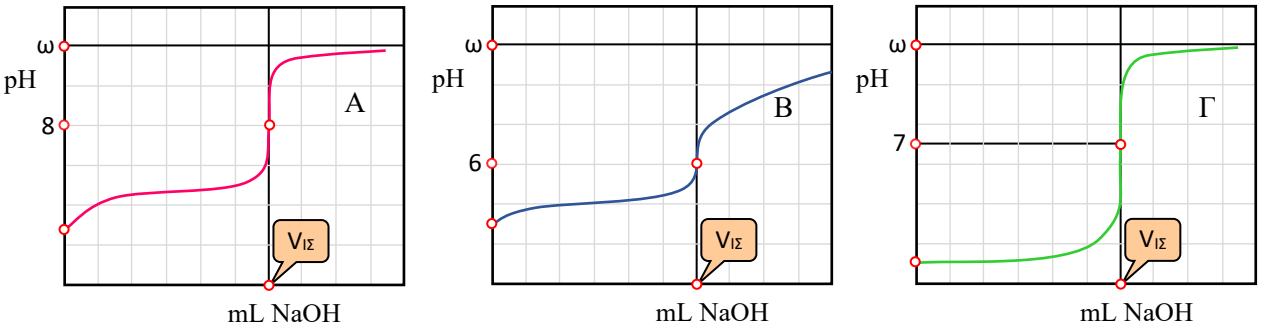
Για τις ογκομετρήσεις αυτές ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν ισχύει;
Α) Το πιο ισχυρό είναι το οξύ ΗΔ
Β) Σε όλες τις περιπτώσεις στο ισοδύναμο σημείο ισχύει pH = 7
Γ) Σε όλες τις περιπτώσεις το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι το ίδιο
Δ) Για τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων ισχύει: $c_1 < c_2 < c_3 < c_4$

12. Δύο φιάλες Α και Β περιέχουν δύο διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης. Στη φιάλη Α περιέχονται 25 mL διαλύματος NaOH και στη φιάλη Β περιέχονται 25 mL διαλύματος NH_3. Τα δύο διαλύματα ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M. Τι από τα παρακάτω ισχύει;
Α) Τα δύο διαλύματα Α και Β έχουν το ίδιο αρχικό pH
Β) Τα δύο διαλύματα απαιτούν τον ίδιο όγκο του πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο
Γ) Στο ισοδύναμο σημείο και των δύο ογκομετρήσεων ισχύει: pH = 7
Δ) Στο ισοδύναμο σημείο και των δύο ογκομετρήσεων ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$

---

13. Διαθέτουμε 2 υδατικά διαλύματα Δ1 και Δ2 εκ των οποίων το πρώτο περιέχει ασθενές μονοπρωτικό οξύ ΗΒ και το Δ2 το ισχυρό μονοπρωτικό οξύ ΗΑ. Τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια τιμή pH ίση με 2. Ίσοι όγκοι των διαλυμάτων Δ1 και Δ2 ογκομετρούνται με το ίδιο πρότυπο υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης c M, καταναλώνοντας μέχρι το τελικό σημείο όγκους V_1 και V_2 αντίστοιχα από το πρότυπο διάλυμα. Για τους όγκους V_1 και V_2 ισχύει:
i. $V_1 > V_2$ ii. $V_1 = V_2$ iii. $V_1 < V_2$
Να επιλέξετε την ορθή απάντηση. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. Τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25$ °C.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

14. Δίνονται οι παρακάτω καμπύλες τιτλοδότησης μονοπρωτικού οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH 10^{-3} M:



α) Να εξηγήσετε ποια από τις τρεις καμπύλες είναι λανθασμένη.
β) Να εξηγήσετε ποια από τις τρεις καμπύλες αντιστοιχεί στην τιτλοδότηση ενός ασθενούς οξέος.
γ) Να υπολογίστε την τιμή του ω στους 25 °C. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

15. Σε διάλυμα με pH = 6 προστίθενται σταγόνες του δείκτη πράσινο της βρωμοκρεσόλης (ΗΔ). Στο διάλυμα αυτό ισχύει: $[\Delta^-]/[H\Delta] = 12$.
α) Ποια η τιμή της σταθεράς ιοντισμού $K_a(H\Delta)$ του δείκτη;
β) Σταγόνες του παραπάνω δείκτη προστίθενται σε διάλυμα (Δ) NH_4Cl 0,2 M. Να υπολογίσετε το λόγο των συγκεντρώσεων της βασικής μορφής προς την όξινη μορφή του δείκτη στο διάλυμα (Δ).
Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για την NH_3, $K_b = 2 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

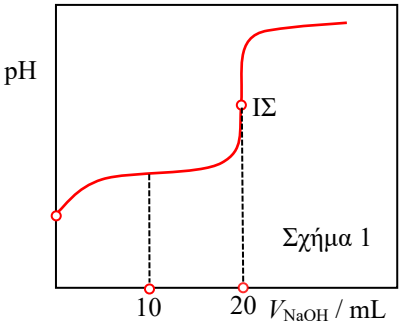
.....

.....

.....

16. ΘΕΜΑ Γ. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα (Υ1 και Υ2) ίσων συγκεντρώσεων και όγκου 20 mL το καθένα. Το διάλυμα Υ1 περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ ($K_a = 10^{-6}$).
Το διάλυμα Υ2 περιέχει την ασθενή βάση Β ($K_b = 10^{-6}$).

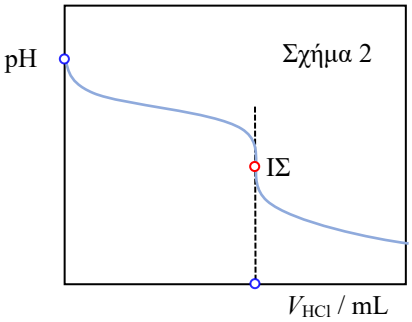
Γ1. Το διάλυμα Υ1 ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα NaOH 0,2 M. Η καμπύλη ογκομέτρησης του Υ1 δίνεται στο σχήμα 1.



Σχήμα 1

α) Να υπολογίσετε την αρχική συγκέντρωση του ΗΑ στο διάλυμα Υ1.
β) Να υπολογίσετε την τιμή του pH του ογκομετρούμενου διαλύματος, όταν έχουν προστεθεί 10 mL από το πρότυπο διάλυμα.

Γ2. Το διάλυμα Υ2 ογκομετρείται από πρότυπο διάλυμα HCl 0,2 M. Η καμπύλη ογκομέτρησης δίνεται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2

α) Να υπολογίσετε τον όγκο του προτύπου διαλύματος που καταναλώθηκε μέχρι το ισοδύναμο σημείο.
β) Να υπολογίσετε την τιμή του pH του διαλύματος στο ισοδύναμο σημείο.

Γ3. Δίνονται οι ακόλουθοι δείκτες:
i. κίτρινο της αλιζαρίνης με $pK_a = 11$
ii. πορφυρό της βρωμοκρεσόλης με $pK_a = 6,4$
iii. ηλιανθίνη με $pK_a = 3,5$.
Να αιτιολογήσετε ποιος από τους παραπάνω δείκτες είναι καταλληλότερος για την ογκομέτρηση καθενός από τα διαλύματα Υ1 και Υ2.

Γ4. Αναμιγνύουμε ίσους όγκους από τα αρχικά διαλύματα Υ1 και Υ2. Θα προκύψει διάλυμα όξινο, βασικό ή ουδέτερο; Να δικαιολογήσετε την απάντησή σας.

Γ5. Με αποκλειστικό κριτήριο ότι η αντίδραση αυτοϊοντισμού του νερού είναι ενδόθερμη διαδικασία, να εξηγήσετε πώς μεταβάλλεται η θερμοκρασία του διαλύματος κατά τη διάρκεια της ογκομέτρησης.

Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.
Δίνεται $K_w = 10^{-14}$. Καθόλη τη διάρκεια των πειραμάτων οι τιμές K_a, K_b και K_w να θεωρήσετε ότι δεν μεταβάλλονται. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

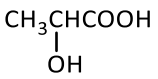
.....

.....

.....

.....

17. Το γαλακτικό οξύ με τον ακόλουθο συντακτικό τύπο,



απαντάται σε πολλά τρόφιμα. Η %w/w περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ είναι ένας δείκτης ποιότητας των τροφίμων. Από ένα γιαούρτι λαμβάνουμε δείγμα 10 g τα οποία διαλύονται σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα όγκου 30 mL (διάλυμα Δ1). Στη συνέχεια ογκομετρούμε το Δ1 με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,05 M. Για το τελικό σημείο απαιτήθηκαν 20 mL προτύπου διαλύματος.

α) Να υπολογίσετε το pH στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης (το οποίο θεωρούμε και ως ισοδύναμο σημείο).

β) Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του γιαουρτιού σε γαλακτικό οξύ.

Για το γαλακτικό οξύ, $K_a = 2 \cdot 10^{-4}$. $K_w = 10^{-14}$ στους 25 °C. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.
Για το γαλακτικό οξύ, $M_r = 90$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]





8
Προβλήματα Διερευνήσεων
Επαναληπτικά Προβλήματα

1. Ανάμιξη διαλυμάτων με διαφορετικές διαλυμένες ουσίες

Όταν αναμιγνύουμε ένα διάλυμα που περιέχει μία διαλυμένη ουσία με ένα άλλο διάλυμα που περιέχει μία άλλη διαλυμένη ουσία διακρίνουμε 2 βασικές περιπτώσεις:

Προσοχή: Η σχέση της ανάμιξης $c_1 \cdot V_1 + c_2 \cdot V_2 = c_{τελ} \cdot V_{τελ}$ δεν ισχύει αν οι διαλυμένες ουσίες στα δύο αρχικά διαλύματα είναι διαφορετικές.

Περίπτωση 1. Οι δύο ουσίες δεν αντιδρούν. Εκτελούμε συνήθως τα εξής βήματα:

i. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων ουσιών στο τελικό διάλυμα (π.χ. με τύπους αραίωσης διαλυμάτων ή με βάση τον ορισμό της συγκέντρωσης).

ii. Αναγνωρίζουμε την περίπτωση που έχουμε (Ε.Κ.Ι., ρυθμιστικό διάλυμα, διάλυμα άλατος, διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη). Και φυσικά από εκεί και πέρα στους ιοντισμούς ή τις διαστάσεις θα εργαστούμε όπως πάντα με συγκεντρώσεις.

Στα κεφάλαια 2-4 συναντήσαμε τις εξής βασικές περιπτώσεις προβλημάτων:

- Διαλύματα ισχυρών οξέων ή ισχυρών βάσεων (κεφάλαιο 2)
- Διαλύματα ασθενών οξέων ή ασθενών βάσεων (κεφάλαιο 3)
- Διαλύματα αλάτων - Αντίδραση εξουδετέρωσης (κεφάλαιο 4).

Από το κεφάλαιο των αλάτων και μετά αντιμετωπίσαμε περιπτώσεις στις οποίες αναμιγνύουμε διαλύματα διαφορετικών διαλυμένων ουσιών. Στο κεφάλαιο αυτό θα συνοψίσουμε τις παραπάνω περιπτώσεις.

Περίπτωση 2. Οι δύο διαλυμένες ουσίες αντιδρούν, με αντίδραση εξουδετέρωσης, διπλής αντικατάστασης ή άλλη αντίδραση. Εκτελούμε συνήθως τα εξής βήματα:

i. Γράφουμε την εξίσωση της αντίδρασης και υπολογίζουμε ή συμβολίζουμε τις αρχικές ποσότητες σε mol.

ii. Εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς σε mol.

iii. Υπολογίζουμε τις συγκεντρώσεις των σωμάτων που μένουν μετά την αντίδραση διαιρώντας με τον όγκο του τελικού διαλύματος.

iv. Αναγνωρίζουμε την περίπτωση που έχουμε (επίδραση κοινού ιόντος, ρυθμιστικό διάλυμα, διάλυμα άλατος, διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη). Από εκεί και πέρα στους ιοντισμούς ή τις διαστάσεις θα εργαστούμε, όπως πάντα, με συγκεντρώσεις.

Βασικές περιπτώσεις αντιδράσεων

α) Αντιδράσεις εξουδετέρωσης

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

$RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$ (R: $C_\nu H_{2\nu+1}-$, $\nu \geq 0$)

$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$

$RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOONH_4$ (R: $C_\nu H_{2\nu+1}-$, $\nu \geq 0$)

$(COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow (COONa)_2 + H_2O$

$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

$2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

$CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

$RNH_2 + HCl \rightarrow RNH_3Cl$ (R: $C_\nu H_{2\nu+1}-$, $\nu \geq 1$)

$B + HNO_3 \rightarrow BHNO_3$

$CH_3COOH + CH_3NH_2 \rightarrow CH_3COO^-(CH_3NH_3^+)$

β) Αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης

$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

$NaA + HCl \rightarrow HA + NaCl$ (HA: ασθενές οξύ)

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + CaCl_2$

$RNH_3Cl + NaOH \rightarrow RNH_2 + H_2O + NaCl$ (R: $C_\nu H_{2\nu+1}-$, $\nu \geq 1$)

2. Προβλήματα στα οποία απαιτείται διερεύνηση με βάση το pH

Υπάρχουν περιπτώσεις ανάμιξης διαλυμάτων κατά τις οποίες υπάρχει αντίδραση μεταξύ των διαλυμένων ουσιών (εξουδετέρωση, διπλή αντικατάσταση κτλ.), αλλά κάποια από τις δύο αρχικές ποσότητες δεν είναι γνωστή. Για να την υπολογίσουμε κάνουμε διερεύνηση με βάση τη δοσμένη τιμή του pH του τελικού διαλύματος. Για να μην εξαντληθούμε από τις διάφορες περιπτώσεις θα δούμε μόνο δύο βασικά παραδείγματα.

Κάποια από τις δύο ουσίες που αντιδρούν μπορεί να προστεθεί σε αέρια ή σε στερεή μορφή σε διάλυμα της άλλης, οπότε η μεταβολή όγκου του διαλύματος θεωρείται αμελητέα.

Παράδειγμα 1: Η «εύκολη» περίπτωση !

Σε διάλυμα CH_3COOH 0,1 M, όγκου 100 mL, προσθέτουμε NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου και το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 5. Ποια η ποσότητα του NaOH(s) σε mol που προσθέσαμε; θ = 25 °C. $K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Έστω *n* mol η ποσότητα του NaOH που προσθέσαμε.

$n(CH_3COOH) = 0{,}1 \cdot 0{,}1 = 0{,}01$ mol

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,01	*n*		

Περίπτωση 1: *n* = 0,01 mol. Στην περίπτωση αυτή θα έχουμε πλήρη εξουδετέρωση, οπότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει μόνο το άλας (CH_3COONa) και βέβαια το pH θα είναι βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων CH_3COO^-. Καθώς το τελικό διάλυμα έχει pH = 5, η περίπτωση αυτή απορρίπτεται.

Καθώς δε γνωρίζουμε ποιο από τα αντιδρώντα είναι το περιοριστικό, κάνουμε διερεύνηση με βάση τη γνωστή τιμή pH για το τελικό διάλυμα.

Περίπτωση 2: *n* > 0,01 mol. Η βάση είναι σε περίσσεια, οπότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει το άλας CH_3COONa καθώς και την περίσσεια της βάσης, οπότε το pH θα είναι και πάλι βασικό (δεν ισχύει). Δεν απομένει, λοιπόν, παρά η περίπτωση 3 που ακολουθεί.

Περίπτωση 3: *n* < 0,01 mol, δηλαδή να έχουμε περίσσεια του ασθενούς οξέος (σχηματισμός ρυθμιστικού διαλύματος):

mol	CH_3COOH	+ $NaOH$	→ CH_3COONa	+ H_2O
Αρχικά	0,01	*n*	–	
Μεταβολές	$-n$	$-n$	*n*	
Τελικά	$0{,}01 - n$	–	*n*	

Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις των δύο συστατικών και εργαζόμαστε κατά τα γνωστά (με Ε.Κ.Ι. ή τη γνωστή σχέση των ρυθμιστικών).

Στο προηγούμενο παράδειγμα τα πράγματα ήταν σχετικά εύκολα, καθώς η τιμή του pH στο τελικό διάλυμα απέκλειε τις δύο από τις τρεις περιπτώσεις στη διερεύνηση, οπότε ακολουθούμε υποχρεωτικά την τρίτη. Τι θα συνέβαινε, όμως, αν δεν μπορούσαμε να βγάλουμε άκρη με την πρώτη «ματιά»;

Παράδειγμα 2: Η «δύσκολη» περίπτωση !

Σε διάλυμα NH_4Cl 0,1 M όγκου 110 mL, προσθέτουμε ποσότητα NaOH(s), χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Αν γνωρίζουμε ότι το διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 10, ποια η ποσότητα του NaOH(s) που προσθέσαμε; θ = 25 °C. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$.

$n(NH_4Cl) = 0{,}1 \cdot 0{,}11 = 0{,}011$ mol

mol	NH_4Cl	+	$NaOH$	→	NH_3	+	$NaCl$	+	H_2O
Αρχικά	0,011		*n*						

Περίπτωση 1: $n = 0{,}011$ mol. Στην περίπτωση αυτή έχουμε πλήρη αντίδραση, οπότε στο τελικό διάλυμα θα υπάρχει μόνο NH_3 (το NaCl δεν συμμετέχει στον καθορισμό του pH του διαλύματος) και βέβαια το pH θα είναι βασικό.
Περίπτωση 2: $n > 0{,}011$ mol. Στην περίπτωση αυτή το NaOH είναι σε περίσσεια, οπότε το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3, καθώς και την περίσσεια του NaOH, οπότε το pH θα είναι και πάλι βασικό.
Περίπτωση 3: $n < 0{,}011$ mol. Στην περίπτωση αυτή το τελικό διάλυμα θα περιέχει την περίσσεια του NH_4Cl και τη σχηματιζόμενη NH_3 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Έστω $n = 0{,}011$ mol (πλήρης αντίδραση).

mol	NH_4Cl	+	$NaOH$	→	NH_3	+	$NaCl$	+	H_2O
Αρχικά	0,011		0,011		–				
Μεταβολές	− 0,011		− 0,011		0,011				
Τελικά	–		–		0,011				

$$c(NH_3) = \frac{0{,}011}{0{,}11} = 0{,}1 \text{ M}$$

Υπολογίζουμε το pH στην «υποθετική» αυτή περίπτωση:

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	0,1 – x				x		x

Θεωρώντας την προσέγγιση $0{,}1 - x \approx 0{,}1$, έχουμε κατά τα γνωστά:

$$K_b = 10^{-5} = \frac{[NH_4^+] \cdot [OH^-]}{[NH_3]} \Rightarrow [OH^-] = x = 10^{-3} \Rightarrow pOH = 3 \Rightarrow pH = 11$$

Δεν είναι απαραίτητο να μπορούμε να υπολογίζουμε την ακριβή τιμή του pH. Αρκεί να μπορούμε να δούμε αν είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο του 11.

Δηλαδή, αν προσθέσουμε 0,011 mol NaOH(s) θα προκύψει διάλυμα με pH μεγαλύτερο από αυτό που θέλουμε (11 > 10). Επομένως, θα πρέπει να ισχύει: ω < 0,011 mol. Δηλαδή, ισχύει η περίπτωση 3:

mol	NH_4Cl	+	$NaOH$	→	NH_3	+	$NaCl$	+	H_2O
Αρχικά	0,011		ω		–				
Μεταβολές	− ω		− ω		ω				
Τελικά	0,011 − ω		–		ω				

Από τη γνωστή σχέση για το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει, έχουμε:

$$[OH^-] = K_b \cdot \frac{c_\beta}{c_o} \Rightarrow 10^{-4} = 10^{-5} \cdot \frac{c_\beta}{c_o} \Rightarrow c_\beta = 10 \cdot c_o$$

$$\frac{\omega}{0,11} = 10 \cdot \frac{0,011 - \omega}{0,11} \Rightarrow \omega = 0,01 \text{ mol}$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΩΝ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα NH_3 0,2 M **με ένα άλλο διάλυμα** HCl 0,2 M**, ώστε να προκύψει διάλυμα με:**
α) pH = 9 **β)** pH = 5 **γ)** pH = 1 **δ)** pH = 12
Η σταθερά ιοντισμού της NH_3 **έχει τιμή** $K_b = 10^{-5}$**.** $K_w = 10^{-14}$**.** $\theta = 25\ ^oC$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω V_1 ο όγκος του διαλύματος της NH_3 και V_2 ο όγκος του διαλύματος του HCl. Τα mol της NH_3 και του HCl θα είναι:

$$n(NH_3) = n_1 = 0,2 \cdot V_1 \text{ mol} \quad \text{και} \quad n(HCl) = n_2 = 0,2 \cdot V_2 \text{ mol}$$

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_2$		–

i. Αν $n_1 = n_2$, τότε στο τελικό διάλυμα θα έχουμε μόνο το NH_4Cl και το pH θα είναι μικρότερο του 7 (απορρίπτεται).
ii. Αν $n_1 < n_2$, τότε στο τελικό διάλυμα θα έχουμε την περίσσεια του HCl καθώς και την ποσότητα του σχηματιζόμενου NH_4Cl. Και στην περίπτωση αυτή, pH < 7 (απορρίπτεται).
iii. Επομένως, $n_1 > n_2$ (σχηματισμός ρυθμιστικού διαλύματος):

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_2$		–
Μεταβολές	$-0,2 \cdot V_2$		$-0,2 \cdot V_2$		$0,2 \cdot V_2$
Τελικά	$0,2 \cdot (V_1 - V_2)$		–		$0,2 \cdot V_2$

Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει περιέχει NH_3 και NH_4Cl σε συγκεντρώσεις:

$$c_\beta = \frac{0,2 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1 + V_2} \quad (1) \qquad c_o = \frac{0,2 \cdot V_2}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

Με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch και τις (1) και (2), έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}, \quad 9 = 9 + \log\frac{0,2 \cdot (V_1 - V_2)}{0,2 \cdot V_2}$$

$0,2 \cdot (V_1 - V_2) = 0,2 \cdot V_2$, $V_1 - V_2 = V_2$ και επομένως, $\frac{V_1}{V_2} = 2$

β) Υπολογίζουμε το pH του διαλύματος στην περίπτωση που $n_1 = n_2$ (και άρα $V_1 = V_2$):

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_1$		–
Μεταβολές	$-0,2 \cdot V_1$		$-0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_1$
Τελικά	–		–		$0,2 \cdot V_1$

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο NH_4Cl σε συγκέντρωση:

$$c = \frac{0,2 \cdot V_1}{2V_1} = 0,1\,M$$

Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν: $[NH_4^+] = 0,1$ M και $[Cl^-] = 0,1$ M. Το ιόν NH_4^+ υδρολύεται σύμφωνα με την εξίσωση:

	NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
Ισορροπία	$0,1 - x$				x		x

Η σταθερά ιοντισμού K_a του ιόντος NH_4^+ είναι ίση με 10^{-9} (γιατί;), οπότε θεωρώντας τη γνωστή προσέγγιση, έχουμε:

$$[H_3O^+]^2 = 10^{-10} \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-5} \Rightarrow pH = 5$$

Επομένως, για να προκύψει διάλυμα με pH = 5 θα πρέπει τα δύο διαλύματα να αναμιχθούν με αναλογία όγκων 1 : 1. Γιατί, αν $V_1 > V_2$ (και άρα $n_1 > n_2$) θα ίσχυε pH > 5, ενώ αν $V_1 < V_2$ (και άρα $n_1 < n_2$) θα ίσχυε pH < 5.

γ) Στην περίπτωση αυτή θα ισχύει: $n_1 < n_2$.

mol	NH_3	+	HCl	→	NH_4Cl
Αρχικά	$0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_2$		–
Μεταβολές	$-0,2 \cdot V_1$		$-0,2 \cdot V_1$		$0,2 \cdot V_1$
Τελικά	–		$0,2 \cdot (V_2 - V_1)$		$0,2 \cdot V_1$

Στο τελικό διάλυμα, λοιπόν, θα υπάρχει η περίσσεια του HCl καθώς και το σχηματιζόμενου NH_4Cl. Αν οι συγκεντρώσεις τους είναι c_1 και c_2, αντίστοιχα, θα ισχύει:

$$c_1 = \frac{0,2 \cdot (V_2 - V_1)}{V_1 + V_2} \quad (1) \qquad c_2 = \frac{0,2 \cdot V_1}{V_1 + V_2} \quad (2)$$

mol/L

	NH_4Cl	→	NH_4^+	+	Cl^-
	c_2		c_2		c_2

mol/L

	HCl	+	H_2O	→	Cl^-	+	H_3O^+
	c_1				c_1		c_1

mol/L

NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
$c_2 - y$				y		y

$$[H_3O^+] = c_1 + y \approx c_1 = 0,1\ M\ (pH = 1)$$

$$\frac{0,2 \cdot (V_2 - V_1)}{V_1 + V_2} = 0,1 \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{3}$$

δ) Υπολογίζουμε το αρχικό pH του διαλύματος NH_3 0,2 M.

mol/L

NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
0,2 – y ≈ 0,2				y		y

$K_b = 10^{-5} = y^2/0{,}2 \Rightarrow y^2 = 2\cdot10^{-6} \Rightarrow [OH^-] = \sqrt{2}\cdot10^{-3}$ M

Η συγκέντρωση αυτή των ιόντων $[OH^-]$ δίνει pH < 12 το οποίο με την προσθήκη του διαλύματος HCl θα γίνει μικρότερο. Επομένως, δεν είναι δυνατόν με την προσθήκη αυτή να παραχθεί διάλυμα με pH = 12.

Είδαμε ότι, όταν έχουμε ένα διάλυμα ασθενούς οξέος και πρέπει να υπολογίσουμε την ποσότητα βάσης, π.χ. NaOH, ώστε το pH να πάρει μία ορισμένη τιμή, κάνουμε διερεύνηση. Αν μπορούν να ισχύουν περισσότερες από μία περιπτώσεις, λύνουμε την περίπτωση της πλήρους αντίδρασης. Τι θα γίνει αν το pH βγει ακριβώς αυτό που θέλουμε; Θα εξετάσουμε και τις άλλες περιπτώσεις; Δεν είναι απαραίτητο… Και να γιατί!

2. Ένα διάλυμα του ασθενούς οξέος HA**, έχει συγκέντρωση** 0,1 M **και όγκο** 1 L**. Να υπολογιστεί η ποσότητα του** NaOH(s) **(σε mol) που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει** pH = 10**.**
K_a(HA) = 10^{-7}**. Η θερμοκρασία των δύο διαλυμάτων είναι** $\theta = 25\ ^oC$**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

Με την προσθήκη του στερεού NaOH(s) η συγκέντρωση των ιόντων OH^- αυξάνεται, οπότε οι ισορροπίες που περιέχουν OH^- μετατοπίζονται προς την κατεύθυνση που τείνει να εξουδετερώσει την μεταβολή (αρχή Le Chatelier). Καθώς η μεταβολή δεν εξουδετερώνεται πλήρως, η $[OH^-]$ παραμένει μεγαλύτερη. Επομένως το pH είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση της συγκέντρωσης του NaOH, άρα υπάρχει μία και μοναδική τιμή της συγκέντρωσης του NaOH για ένα συγκεκριμένο pH.

Κατά την προσθήκη του NaOH αρχικά έχουμε περίσσεια HA έως ότου γίνει η πλήρης εξουδετέρωση και κατόπιν περάσουμε σε περίσσεια NaOH. Επομένως το pH του διαλύματος κατά την πλήρη εξουδετέρωση είναι μεγαλύτερο από το pH του διαλύματος με περίσσεια HA και μικρότερο από το pH του διαλύματος με περίσσεια NaOH.

Έστω ότι έχουμε προσθέσει την απαιτούμενη για την εξουδετέρωση ποσότητα NaOH (0,1 mol).

mol

	HA	+	NaOH	→	NaA	+ H_2O
Αρχικά	0,1		0,1		–	
Μεταβολές	– 0,1		– 0,1		0,1	
Τελικά	–		–		0,1	

mol/L

NaA	→	Na^+	+	A^-
0,1 M				0,1 M

mol/L

	A^-	+	H_2O	⇌	HA	+	OH^-
Ισορροπία	0,1 – x				x		x

Θεωρούμε την προσέγγιση: 0,1 – x ≈ 0,1 M.

$$K_b = \frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]} = \frac{x^2}{0,1} = 10^{-7} \Rightarrow [OH^-] = x = 10^{-4}$$

pOH = 4 ⇒ pH = 10.

Η παραπάνω ποσότητα του NaOH (0,1 mol) που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση θα είναι και η ζητούμενη, αφού το pH του διαλύματος είναι 10 και η λύση είναι μοναδική (δηλαδή, δεν είναι απαραίτητο να ελέγξουμε τις περιπτώσεις της περίσσειας ΗΑ ή NaOH). Πρέπει να τονίσουμε ότι αν βάλουμε μεγαλύτερη ποσότητα NaOH, το pH θα είναι μεγαλύτερο, ενώ αν βάλουμε μικρότερη το pH θα βγει μικρότερο!

Σημείωση: Βέβαια επειδή η τιμή του pH προέκυψε με προσέγγιση ίσως και να έχουμε μια «ελαχιστότατη» περίσσεια ΗΑ ή NaOH, που δεν αλλάζει όμως σημαντικά το τελικό αποτέλεσμα.

3. Σε δύο διαφορετικά δοχεία περιέχονται τα παρακάτω διαλύματα στους 25 °C**.**

$Δ_1$: NaOH 1 M **$Δ_2$:** NH_4Cl 1 M

α) Να υπολογίσετε το pH **των δύο παραπάνω διαλυμάτων.**
β) 50 mL **του διαλύματος** $Δ_1$ **αραιώνονται με προσθήκη νερού, έως τελικού όγκου** 200 mL **(διάλυμα** $Δ_3$**).** 100 mL **του διαλύματος** $Δ_2$ **αραιώνονται με προσθήκη νερού, έως τελικού όγκου** 800 mL **(διάλυμα** $Δ_4$**). Τα διαλύματα** $Δ_3$ **και** $Δ_4$ **αναμιγνύονται σχηματίζοντας το διάλυμα** $Δ_5$**. Ποιο είναι το** pH **του** $Δ_5$**;**
γ) 0,15 mol NaOH(s) **διαλύονται στο διάλυμα** $Δ_5$ **χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, σχηματίζοντας διάλυμα** $Δ_6$**. Ποιο είναι το** pH **του διαλύματος** $Δ_6$**;**
Να ληφθούν υπόψη οι γνωστές προσεγγίσεις που επιτρέπονται από τα δεδομένα του προβλήματος. $K_w = 10^{-14}$**,** $K_b(NH_3) = 10^{-5}$**.** $\theta = 25$ °C**.**

ΛΥΣΗ

α) *mol/L*

NaOH	→	Na^+	+	OH^-
1		1		1

pOH = −log1 = 0, pH = 14

mol/L $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
1 M 1 M 1 M

mol/L

NH_4^+	+	H_2O	⇌	NH_3	+	H_3O^+
1 – x ≈ 1				x		x

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_a του ιόντος NH_4^+ και θεωρούμε την προσέγγιση.

$$K_a = \frac{K_w}{K_b} = 10^{-9}$$

$K_a = [H_3O^+]^2 = 10^{-9}$, $[H_3O^+] = 10^{-4,5}$, pH = 4,5

β) Τα 50 mL του $Δ_1$ (αλλά και τα 200 mL του $Δ_3$) θα περιέχουν: 1·0,05 = 0,05 mol NaOH. Τα 100 mL του διαλύματος $Δ_2$ (αλλά και τα 800 mL του $Δ_4$) θα περιέχουν: 1·0,1 = 0,1 mol NH_4Cl. Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων, έχουμε την αντίδραση που ακολουθεί.

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,1		0,05				
Μεταβολές	−0,05		−0,05		0,05		
Τελικά	0,05		–		0,05		

Το τελικό διάλυμα περιέχει NH_4Cl 0,05 M και NH_3 0,05 M και είναι ρυθμιστικό. Έτσι, με βάση την εξίσωση Henderson - Hasselbalch, έχουμε:

$$pH = pK_a + \log\frac{c_\beta}{c_o} = 9 + 0 = 9$$

γ) Με τη διάλυση της επιπλέον ποσότητας NaOH στο Δ_5, έχουμε την αντίδραση:

mol	NH_4Cl	+	NaOH	→	NH_3	+ H_2O	+ NaCl
Αρχικά	0,05		0,15		0,05		
Μεταβολές	− 0,05		− 0,05		0,05		
Τελικά	–		0,1		0,1		

Επομένως, το Δ_6 θα περιέχει NaOH 0,1 M και NH_3 0,1 M (επίδραση κοινού ιόντος):

mol/L	NaOH	→	Na^+	+	OH^-
	0,1		0,1		0,1

mol/L	NH_3	+	H_2O	⇌	NH_4^+	+	OH^-
Ισορροπία	0,1 – ω				ω		0,1 + ω

Στο διάλυμα αυτό θα ισχύει:

$$[OH^-] = 0{,}1 + \omega \approx 0{,}1\ M \Rightarrow pOH = \log 0{,}1 = 1 \Rightarrow pH = 13.$$

4. Υδατικό διάλυμα έχει όγκο 500 mL **και περιέχει δύο ασθενή οξέα, το** HA **σε συγκέντρωση** 0,4 M **και το** HB **σε συγκέντρωση** 0,2 M**. Ποιος όγκος διαλύματος** NaOH 0,6 M **πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό ώστε το** pH **του διαλύματος που θα προκύψει να είναι:**

α) pH = 11,5**.**

β) pH = 13**.**

Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού: $K_a(HA) = 2{,}5\cdot10^{-10}$ **και** $K_a(HB) = 5\cdot10^{-10}$**. Η θερμοκρασία των διαλυμάτων είναι ίση με** 25 °C**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.**

ΛΥΣΗ

α) Με την προσθήκη του διαλύματος NaOH μπορούν να συμβούν οι εξής περιπτώσεις:

1. Το NaOH δεν επαρκεί για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων.
2. Το NaOH επαρκεί ακριβώς για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων.
3. Το NaOH είναι σε περίσσεια (εξουδετερώνει και τα δύο οξέα και περισσεύει).

Εξετάζουμε την περίπτωση 2.

mol	**HA**	+ **NaOH**	→ **NaA**	+ **H_2O**
Αρχικά	0,2	$0,6 \cdot V$	–	
Μεταβολές	−0,2	−0,2	0,2	
	—	$0,6V - 0,2$	0,2	

mol	**HB**	+ **NaOH**	→ **NaB**	+ **H_2O**
Αρχικά	0,1	$0,6 \cdot V - 0,2$	–	
Μεταβολές	−0,1	−0,1	0,1	
	—	$0,6V - 0,3$	0,1	

Για την πλήρη εξουδετέρωση και των δύο οξέων θα ισχύει: $0,6V - 0,3 = 0 \Rightarrow V = 0,5$ L. Επομένως το τελικό διάλυμα θα έχει όγκο ίσο με 1 L και θα περιέχει το άλας NaA σε συγκέντρωση 0,2 M και το άλας NaB σε συγκέντρωση 0,1 M.

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $\qquad$ $NaB \rightarrow Na^+ + B^-$

0,2 M $\qquad$ 0,2 M $\qquad$ 0,1 M $\qquad$ 0,1 M

mol/L	**A^-** + **H_2O** ⇌ **HA** + **OH^-**
	$0,2 - x \approx 0,2$ M $\qquad$ x $\qquad$ x
mol/L	**B^-** + **H_2O** ⇌ **HB** + **OH^-**
	$0,1 - y \approx 0,1$ M $\qquad$ y $\qquad$ y

Στην ιοντική ισορροπία θα έχουμε:

$$[A^-] \approx 0,2 \text{ M}, [HA] = x, [OH^-] = x + y, [B^-] \approx 0,1 \text{ M}, [HB] = y$$

$$K_b(A^-) = \frac{10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{-5} \qquad K_b(B^-) = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-10}} = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$4 \cdot 10^{-5} = \frac{[HA] \cdot [OH^-]}{[A^-]} = \frac{x(x+y)}{0,2}, \quad x(x+y) = 8 \cdot 10^{-6} \quad (1)$$

$$2 \cdot 10^{-5} = \frac{[HB] \cdot [OH^-]}{[B^-]} = \frac{y(x+y)}{0,1}, \quad y(x+y) = 2 \cdot 10^{-6} \quad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) με πρόσθεση κατά μέλη προκύπτει:

$$(x + y)^2 = 10^{-5}, \; x + y = 10^{-2,5}, \; pOH = 2,5 \text{ , } pH = 11,5$$

Επομένως, για να προκύψει pH = 11,5 θα πρέπει να προσθέσουμε 500 mL διαλύματος NaOH 0,6 M, καθώς αν προσθέσουμε περισσότερο θα έχουμε pH > 11,5, ενώ αν προσθέσουμε λιγότερο θα έχουμε pH < 11,5.

β) Έστω ότι πρέπει να προσθέσουμε V(L) διαλύματος NaOH 0,6 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 13. Με βάση το προηγούμενο ερώτημα, το NaOH θα πρέπει να είναι σε περίσσεια.

mol	**HA**	**+ NaOH**	**→ NaA**	**+ H_2O**
Αρχικά	0,2	$0,6\cdot V$	–	
Μεταβολές	−0,2	−0,2	0,2	
	—	$0,6V-0,2$	0,2	

mol	**HB**	**+ NaOH**	**→ NaB**	**+ H_2O**
Αρχικά	0,1	$0,6\cdot V-0,2$	–	
Μεταβολές	−0,1	−0,1	0,1	
	—	$0,6V-0,3$	0,1	

Το τελικό διάλυμα θα περιέχει το άλας NaA, το άλας NaB και την περίσσεια του NaOH.
Οι συγκεντρώσεις των τριών συστατικών θα είναι, αντίστοιχα:

$$c_1=\frac{0,2}{0,5+V} \qquad c_2=\frac{0,1}{0,5+V} \qquad c_3=\frac{0,6V-0,3}{0,5+V}$$

$$\underset{c_1}{NaA} \rightarrow Na^+ + \underset{c_1}{A^-}$$

$$\underset{c_2}{NaB} \rightarrow Na^+ + \underset{c_2}{B^-}$$

$$\underset{c_3}{NaOH} \rightarrow Na^+ + \underset{c_3}{OH^-}$$

mol/L	**A^- + H_2O ⇌ HA + OH^-**			
	$c_1-\omega\approx c_1$		ω	ω
mol/L	**B^- + H_2O ⇌ HB + OH^-**			
	$c_2-\varphi\approx c_2$		φ	φ

Στην ιοντική ισορροπία θα έχουμε:

$$[OH^-]=c_3+\omega+\phi\approx c_3$$

$$pH=13 \Rightarrow [OH^-]=0,1\ M$$

$$c_3=\frac{0,6V-0,3}{0,5+V}=0,1 \Rightarrow V=0,7\ \text{L ή } 700\ \text{mL}.$$

ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΜΕ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ =25 °C (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά).

8.1. Πόσα mol NaOH(s) πρέπει να προστεθούν σε 100 mL διαλύματος CH_3COOH 0,1 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5; Με την προσθήκη του NaOH(s) δε μεταβάλλεται αισθητά ο όγκος του διαλύματος. Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. θ = 25 °C.

8.2. Πόσα mol αερίου HI πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL διαλύματος NH_3 0,1 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9; Με την προσθήκη του HI δε μεταβάλλεται αισθητά ο όγκος του διαλύματος. θ = 25 °C. $K_b(NH_3) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.3. 0,01 mol NH_4I(s) διαλύονται σε H_2O και σχηματίζεται διάλυμα Υ1 όγκου 100 mL. Πόσα mol στερεού NaOH πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα Υ1, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε να προκύψει διάλυμα Υ2 με pH = 9;
$K_b(NH_3) = 10^{-5}$. Τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8.4. 2 mol CH_3COOH διαλύονται σε νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Χ όγκου 20 L.
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Χ.
β) Με πόσα L νερού πρέπει να αραιωθούν 200 mL του διαλύματος Χ για να μεταβληθεί το pH κατά 0,5; Ποια η σχέση των βαθμών ιοντισμού του CH_3COOH (α_1/α_2) πριν και μετά την αραίωση;
γ) Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμιχθούν το διάλυμα Χ με διάλυμα NaOH 0,2 M, για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
Για το CH_3COOH: $K_a = 10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

8.5. Διαθέτουμε τρία διαλύματα. Ένα διάλυμα HCOOH 0,1 M (διάλυμα Χ), ένα διάλυμα HCOONa 0,1 M (διάλυμα Υ) και ένα διάλυμα NaOH 0,1 M (διάλυμα Ζ).
α) Να υπολογιστεί το pH των διαλυμάτων Χ, Υ και Ζ.
β) Πόσα L διαλύματος Υ πρέπει να προσθέσουμε σε 500 mL διαλύματος Χ, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5;
γ) Πόσα L διαλύματος Ζ πρέπει να προσθέσουμε σε 500 mL διαλύματος Χ, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5;
Για το HCOOH, $K_a = 10^{-4}$. Όλα τα διαλύματα θερμοκρασία θ = 25 °C. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.6. Υδατικό διάλυμα οξέος ΗΑ (διάλυμα Δ_1) έχει $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-2}$ M και όγκο 300 mL. Σε 100 mL από το διάλυμα αυτό προσθέτουμε ποσότητα άλατος NaA(s), χωρίς μεταβολή όγκου, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_2) που έχει επίσης $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-2}$ M.
α) i. Να εξηγήσετε γιατί το οξύ ΗΑ είναι ισχυρό και να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος Δ_1.
ii. Ποσότητα από το διάλυμα Δ_1 όγκου 100 mL αραιώνεται με νερό, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 200 mL. Ποια μεταβολή θα παρουσιάσει ο βαθμός ιοντισμού α του ΗΑ; Ποιο το pH του διαλύματος Δ_3;
β) Άλλα 100 mL από το διάλυμα Δ_1 προστίθενται σε 100 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΒ 0,2 M, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Δ_4, καθώς και ο βαθμός ιοντισμού α του ΗΒ στο διάλυμα αυτό.
γ) Τα 200 mL του Δ_3 αναμιγνύονται με 100 mL διαλύματος του άλατος NaB 0,04 M. Ποιο το pH του διαλύματος που προκύπτει;
Η σταθερά ιοντισμού του ΗΒ έχει τιμή $K_a = 10^{-5}$. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. θ = 25 °C. $K_w = 10^{-14}$.

8.7. Υδατικό διάλυμα NH_3 παρουσιάζει pH ίσο με 11 και βαθμό ιοντισμού α = 0,01.
α) Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλύματος; και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της NH_3.
β) Πόσα mL αερίου HCl (μετρημένα σε STP) πρέπει να διαλύσουμε σε 500 mL του διαλύματος αυτού, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9; Με τη διάλυση του HCl δεν παρατηρήθηκε μεταβολή όγκου του διαλύματος.
γ) Στο παραπάνω ρυθμιστικό διάλυμα προσθέτουμε 50 mL διαλύματος HCl 0,5 M και αραιώνουμε σε τελικό όγκο 5 L. Να υπολογιστεί το pH του αραιωμένου διαλύματος.
Τα διαλύματα έχουν θερμοκρασία θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.8. Δίνονται δύο υδατικά διαλύματα Δ_1 και Δ_2.
Διάλυμα Δ_1: HCl 1 M.
Διάλυμα Δ_2: ασθενής βάση Β 0,5 M με pH = 11,5.
α) Να υπολογίσετε i. το pH του διαλύματος Δ_1 και ii. τη σταθερά ιοντισμού της βάσης Β.
β) Αναμειγνύουμε 100 mL του διαλύματος Δ_1 με 200 mL του διαλύματος Δ_2 και αραιώνουμε με νερό, ώστε να προκύπτει διάλυμα Δ_3 όγκου 500 mL. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_3.
γ) Αναμειγνύουμε 200 mL του διαλύματος Δ_1 με 600 mL του διαλύματος Δ_2, οπότε προκύπτει διάλυμα Δ_4 όγκου 800 mL. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Δ_4.
Σε όλα τα διαλύματα ισχύει θ = 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

8.9. Πόσα mol HCl πρέπει να προστεθούν σε 100 mL διαλύματος CH_3COONa 0,1 M, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, ώστε να προκύψει διάλυμα με:
α) pH = 5 β) pH = 3 γ) pH = 1.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. θ = 25 °C. Για την απλούστευση των υπολογισμών να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.10. Διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα διάλυμα NH_4Cl 0,2 M (διάλυμα Δ_1) και ένα διάλυμα NaOH 0,2 M (διάλυμα Δ_2). Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε τα διαλύματα Δ_1 και Δ_2 ώστε να προκύψει διάλυμα (Δ_3) με:
α) pH = 10. β) pH = 12. γ) pH = 14.
Για την NH_3, $K_b = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.11. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμίξουμε ένα διάλυμα CH_3COOH 0,2 M με ένα διάλυμα NaOH 0,2 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με:
α) pH = 5.
β) pH = 9.
γ) pH = 13.
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$. $K_w = 10^{-14}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.12. Στερεό δείγμα μάζας 0,25 g περιέχει HgO(s) καθώς και άλλες αδρανείς ύλες. Το δείγμα αντιδρά με περίσσεια ιόντων I^- σύμφωνα με την αντίδραση:

$$HgO(s) + 4I^-(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow HgI_4^{2-}(aq) + 2OH^-(aq)$$

Το διάλυμα που προκύπτει ογκομετρείται με πρότυπο διαλύματος HCl(aq) 0,1 M και μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτήθηκαν 20 mL. Να υπολογιστεί η %w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε HgO ($M_r = 217$).

8.13. Υδατικό διάλυμα ασθενούς οξέος HA (Δ_1) όγκου 200 mL έχει pH = 3 .
α) Σε 100 mL του διαλύματος Δ_1 προστίθεται νερό μέχρι να προκύψει διάλυμα (Δ_2) δεκαπλάσιου όγκου. Να υπολογίσετε το λόγο α_2/α_1, όπου α_2 και α_1 ο βαθμός ιοντισμού του HA στα διαλύματα Δ_2 και Δ_1 αντίστοιχα.
β) Στα υπόλοιπα 100 mL του Δ_1 προστίθενται 100 mL διαλύματος NaOH 0,1 M και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1 L (διάλυμα Δ_3). Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
γ) Αναμιγνύονται τα διαλύματα Δ_2 και Δ_3. Να υπολογίσετε το pH του νέου διαλύματος.
$K_a(HA) = 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις γνωστές προσεγγίσεις. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

8.14. Διαθέτουμε δύο υδατικά διαλύματα CH_3NH_2, το Δ_1 και το Δ_2. Το Δ_1 έχει συγκέντρωση 1 M και pH = 12. Για το διάλυμα Δ_2 ισχύει: $[OH^-] = 10^8 \cdot [H_3O^+]$.
α) i. Να υπολογίσετε την K_b της CH_3NH_2. ii. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση της μεθυλαμίνης στο διάλυμα Δ_2.
β) Όγκος V_1 του διαλύματος Δ_1 αναμιγνύεται με όγκο V_2 του διαλύματος Δ_2 και προκύπτει διάλυμα Δ_3 με pH = 11,5.
i. Να υπολογίσετε την αναλογία όγκων V_1/V_2. ii. Να υπολογίσετε τις συγκεντρώσεις όλων των ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα Δ_3.
γ) Να υπολογίσετε τα mol HCl(g) που πρέπει να προστεθούν σε 100 mL του διαλύματος Δ_1 (χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος) ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 5.
Για όλα τα διαλύματα ισχύει $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8.15. Διαθέτουμε δύο διαλύματα HCOOH, τα Δ_1 και Δ_2. Το διάλυμα Δ_1 έχει συγκέντρωση 1 M και pH = 2. Το διάλυμα Δ_2 έχει pH = 3.
α) Να υπολογίσετε i. τη σταθερά K_a του HCOOH και ii. τη συγκέντρωση του HCOOH στο διάλυμα Δ_2.
β) Όγκος V_1 του διαλύματος Δ_1 αναμιγνύεται με όγκο V_2 του διαλύματος Δ_2 και προκύπτει διάλυμα Δ_3 με pH = 2,5. Να υπολογίσετε την αναλογία όγκων $V_1:V_2$.
γ) Να υπολογίσετε τα mol NaOH(s) που πρέπει να προστεθούν σε 100 mL του διαλύματος Δ_1 (χωρίς μεταβολή όγκου) ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25°C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για τη λύση του προβλήματος να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις.

8.16. Διάλυμα του ασθενούς οξέος HA (διάλυμα Δ_1) έχει συγκέντρωση c. Για την εξουδετέρωση 20 mL από το Δ_1 απαιτήθηκαν 60 mL διαλύματος NaOH 0,1 M.
α) i. Ποια η συγκέντρωση c του Δ_1;
ii. Πόσα mL νερού πρέπει να προστεθούν στο διάλυμα της εξουδετέρωσης, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9;
β) i. Σε άλλα 20 mL του Δ_1 προστίθενται 20 mL διαλύματος NaOH 0,1 M. Ποιο το pH του διαλύματος που θα προκύψει;
ii. Πόσα mL διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προστεθούν σε άλλα 20 mL του Δ_1, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 7;
γ) Σε άλλα 100 mL του Δ_1 προστίθενται 500 mL διαλύματος NaOH 0,06 M. Ποιο το pH του διαλύματος που προέκυψε;
$K_a(HA) = 5 \cdot 10^{-6}$. $\theta = 25$ °C. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.17. Διάλυμα (Δ1), περιέχει το ασθενές οξύ HA και έχει pH = 3. Άλλο διάλυμα (Δ2) περιέχει το ασθενές οξύ HB 1 M στο οποίο το HB παρουσιάζει ποσοστό ιοντισμού 1%.
α) i. Να υπολογίσετε το ποσοστό ιοντισμού του HA και τη σταθερά ιοντισμού του HB. ii. Να συγκρίνετε την ισχύ των οξέων HA και HB.
β) Πόσα mL του διαλύματος Δ1 πρέπει να αραιωθούν για να παρασκευαστούν 20 L διαλύματος με pH = 5; Ποιο το ποσοστό ιοντισμού του HA στο αραιωμένου διάλυμα;
γ) Πόσα mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ 0,05 M πρέπει να προστεθούν σε 110 mL του διαλύματος Δ2, ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5;
$K_a(HA) = 10^{-5}$. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.

……

……

……

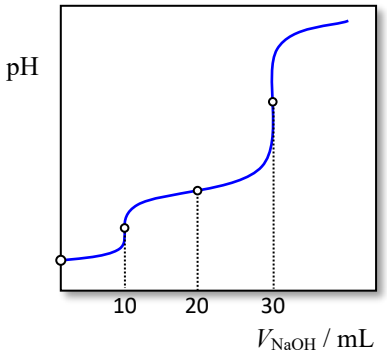
……

……

……

8.18. Σε 100 mL διαλύματος οξέος ΗΑ με pH = 3 (Δ_1) διαλύουμε 0,01 mol άλατος NaA και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Δ_2) με pH = 3. Σε 100 mL διαλύματος οξέος ΗΒ με pH = 3 (Δ_3) διαλύουμε 0,01 mol άλατος NaB και παίρνουμε 100 mL διαλύματος (Δ_4) με pH = 5.
α) Να συγκριθεί η ισχύς των οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) 50 mL του Δ_3 απαιτούν για την πλήρη εξουδετέρωσή τους 25 mL διαλύματος Δ_5 που περιέχει NaOH 0,20 M. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση του Δ_3 και η σταθερά ιοντισμού K_a του ΗΒ.
γ) Πόσα mL διαλύματος Δ_5 πρέπει να προσθέσουμε σε 100 mL Δ_3 για να μεταβληθεί το pH του Δ_3 κατά 2;
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C. [Π.Μ.Δ.Χ.]

8.19. Υδατικό διάλυμα περιέχει HCl και CH_3COOH σε άγνωστες συγκεντρώσεις. Ποσότητα από το διάλυμα αυτό όγκου 10 mL ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M και λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί:



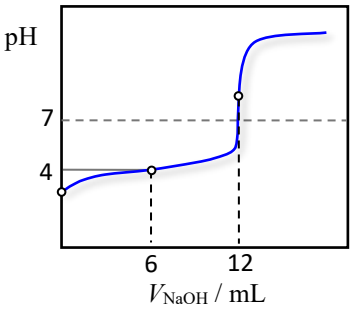
α) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις των δύο οξέων στο αρχικό διάλυμα.
β) Ποιο το pH στο αρχικό διάλυμα των δύο οξέων;
γ) Ποιες οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα που προκύπτει με την προσθήκη 20 mL από το πρότυπο διάλυμα;
$\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Για το CH_3COOH, $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.20. Η ένωση $M(OH)_x$ είναι υδροξείδιο μετάλλου Μ και λειτουργεί ως ισχυρή βάση κατά Arrhenius (x ακέραιος αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος με το 1). Διαθέτουμε 100 mL διαλύματος $M(OH)_x$, σε συγκέντρωση 0,02 M και το αναμειγνύουμε με 100 mL διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,02 M οπότε προκύπτει διάλυμα όγκου 200 mL με pH = 12. Να προσδιοριστεί η τιμή του x.
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. Τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.21. Σε ορισμένη ποσότητα νερού διαλύονται 0,025 mol του υδροξειδίου $M(OH)_2$ (ισχυρή βάση, Μ: μέταλλο) και 0,2 mol NH_3 και το διάλυμα αραιώνεται σε όγκο 500 mL (διάλυμα Δ_1).
α) Να υπολογιστούν: i. η τιμή του pH του Δ_1 στους 25 °C και ii. ο βαθμός ιοντισμού της NH_3.
β) Στο διάλυμα διαβιβάζονται 0,15 mol αερίου HCl, χωρίς μεταβολή όγκου, και προκύπτει τελικά διάλυμα Δ_2. Να υπολογιστεί η τιμή του pH του Δ_2 στους 25°C.
γ) Το διάλυμα Δ_2 εξουδετερώνεται πλήρως με διάλυμα HCl 0,5 M και στη συνέχεια αραιώνεται με νερό μέχρι τελικού όγκου 2 L.
i. Ποιος ο όγκος του διαλύματος HCl που απαιτήθηκε για την εξουδετέρωση;
ii. Ποιος από τους παρακάτω δείκτες αλλάζει χρώμα πιο κοντά στο σημείο της πλήρους εξουδετέρωσης;
Δίνονται οι σταθερές ιοντισμού των παρακάτω δεικτών: φαινολοφθαλεΐνη, $pK_a = 9,5$, ερυθρό της κρεσόλης, $pK_a = 8,4$, ερυθρό του μεθυλίου, $pK_a = 5$. Να θεωρήσετε ότι όλοι οι δείκτες αλλάζουν χρώμα σε μία περιοχή pH δύο μονάδων.
Για την NH_3, $pK_b(NH_3) = 5$. Τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις.

8.22. Πόσα mL διαλύματος $Ba(OH)_2$ συγκέντρωσης 0,02 M πρέπει να αναμείξουμε με 100 mL διαλύματος NH_4Cl συγκέντρωσης 0,02 M, ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;
Για την NH_3: $K_b = 10^{-5}$. Τα διαλύματα έχουν $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Ισχύουν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

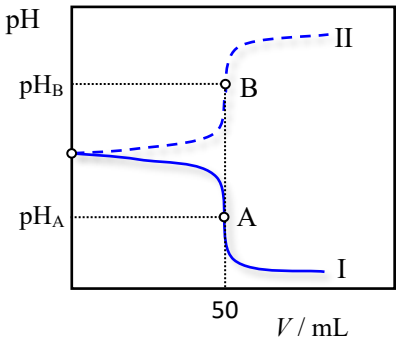
8.23. Το φρέσκο γάλα δεν περιέχει γαλακτικό οξύ. Με την πάροδο του χρόνου, όμως, το γάλα αλλοιώνεται, καθώς το σάκχαρο λακτόζη που υπάρχει σε αυτό μετατρέπεται σε γαλακτικό οξύ (μονοπρωτικό οξύ που στη συνέχεια θα αναφέρεται ως ΗΑ). Το μέγιστο αποδεκτό όριο γαλακτικού οξέος στο γάλα είναι 1,8 g/L. Θα προσδιορίσουμε ογκομετρικά την περιεκτικότητα ενός «ύποπτου» δείγματος γάλακτος σε γαλακτικό οξύ, θεωρώντας ότι το γαλακτικό οξύ είναι το μόνο οξύ που υπάρχει στο γάλα. Για το σκοπό αυτό, ογκομετρούνται 20 mL γάλακτος χρησιμοποιώντας ως πρότυπο διάλυμα NaOH $5 \cdot 10^{-2}$ M. Η καμπύλη στο σχήμα μας δίνει το pH ως συνάρτηση του όγκου του πρότυπου διαλύματος.



α) i. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης που γίνεται στην ογκομέτρηση. ii. Ποιος όγκος πρότυπου διαλύματος αντιστοιχεί στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης; iii. Το γαλακτικό οξύ (ΗΑ) είναι ασθενές ή ισχυρό; Αιτιολογήστε την απάντησή σας με βάση τα δεδομένα της καμπύλης αντίδρασης. iv. Ποια η τιμή της σταθεράς K_a του γαλακτικού οξέος (ΗΑ) που προκύπτει με βάση την παραπάνω καμπύλη;
β) i. Ποια η περιεκτικότητα του γάλακτος σε γαλακτικό οξύ (σε $g \cdot L^{-1}$); ii. Να εκτιμήσετε την ποιότητα του δείγματος με τη θεώρηση ότι στο φρέσκο γάλα η περιεκτικότητα σε γαλακτικό οξύ δεν πρέπει να υπερβαίνει την τιμή 1,8 $g \cdot L^{-1}$.
Για το γαλακτικό οξύ: $M_r = 90$.

8.24. Διαθέτουμε διάλυμα (Δ_1) ασθενούς οξέος ΗΑ συγκέντρωσης 0,2 Μ με pH = 3,5. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε διάλυμα άλλου ασθενούς οξέος ΗΒ συγκέντρωσης 0,2 Μ, ίσου όγκου με το διάλυμα Δ_1, οπότε προκύπτει νέο διάλυμα (Δ_2) στο οποίο ισχύει: $[H_3O^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ Μ.
α) Να υπολογιστούν οι τιμές των σταθερών ιοντισμού των οξέων ΗΑ και ΗΒ.
β) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του Δ_2, ώστε το pH του διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 4;
γ) Πόσα mL H_2O πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του Δ_2, ώστε ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ να διπλασιαστεί;
δ) Πόσα mol $Ba(OH)_2$(s) πρέπει να προσθέσουμε σε 200 mL του Δ_2, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το pH του διαλύματος που θα προκύψει να είναι ίσο με 12;
Να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. Η θερμοκρασία όλων των διαλυμάτων είναι 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

8.25. Διάλυμα (Δ) περιέχει το ασθενές οξύ ΗΑ και το άλας του NaA σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα. 50 mL από το διάλυμα Δ ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 Μ. Άλλα 50 mL από το διάλυμα Δ ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 Μ. Λαμβάνονται έτσι οι δύο καμπύλες ογκομέτρησης Ι και ΙΙ που εμφανίζονται στο διπλανό σχήμα. Να αποδειχθεί ότι για τα pH στα ισοδύναμα σημεία Α και Β των δύο ογκομετρήσεων θα ισχύει: $pH_B - pH_A = 6$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$.



8.26. Δίνονται τα υδατικά διαλύματα:
Διάλυμα Υ1: ΗΑ 1 Μ ($K_a = 10^{-6}$).
Διάλυμα Υ2: ΗΑ 0,01 Μ ($K_a = 10^{-6}$).
Διάλυμα Υ3: $M(OH)_x$ 0,005 Μ (ισχυρή βάση κατά Arrhenius).
Δ1. α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος Υ1.
β) Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ στο διάλυμα Υ1.
γ) Να υπολογιστούν οι συγκεντρώσεις όλων των ιόντων στο διάλυμα Υ1.
δ) Ποιος όγκος H_2O πρέπει να προστεθεί σε 150 mL του διαλύματος Υ1, έτσι ώστε ο βαθμός ιοντισμού του νέου διαλύματος να είναι δεκαπλάσιος από τον βαθμό ιοντισμού του Υ1;
Δ2. Σε 100 mL του διαλύματος Υ2 προστίθενται 50 mL του διαλύματος Υ3. Το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει έχει pH = 6.
α) Να υπολογιστεί η τιμή του x για τη βάση $M(OH)_x$.
β) Να βρείτε τον όγκο του διαλύματος Υ3 που απαιτείται για την πλήρη εξουδετέρωση 50 mL του διαλύματος Υ2.
γ) Το διάλυμα που προκύπτει από την πλήρη εξουδετέρωση 100 mL του διαλύματος Υ2 με την απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος Υ3, αραιώνεται με H_2O μέχρι όγκου 1000 mL. Να υπολογίσετε το pH του αραιωμένου διαλύματος.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8.27. Δίνονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα:
Διάλυμα Υ1: HCl 0,1 Μ.
Διάλυμα Υ2: CH_3COONa 0,1 Μ με pH = 9.
Δ1. α) Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ1.
β) Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_a του CH_3COOH.
Δ2. Αναμειγνύονται 100 mL του διαλύματος Υ1 με 100 mL του διαλύματος Υ2 και το διάλυμα που προκύπτει αραιώνεται μέχρι τελικού όγκου 1 L, οπότε προκύπτει διάλυμα Υ3.
Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Υ3.
Δ3. Με ποια αναλογία όγκων πρέπει να αναμειχθεί το διάλυμα Υ1 με το διάλυμα Υ2 , ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα Υ4 με pH = 5;
Δ4. Σε 100 mL του διαλύματος Υ4 προστίθενται 100 mL υδατικού διαλύματος NaCl. Ποια θα είναι η επίδραση της παραπάνω προσθήκης στην τιμή του pH του διαλύματος Υ4 (αυξάνεται, μειώνεται ή παραμένει σταθερή); Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25$ °C. $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8.28. ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗ Η αμμωνία (NH_3) παρασκευάζεται σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση που περιγράφεται από την εξίσωση: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$.

Σε δοχείο όγκου 8 L, σε θερμοκρασία θ_1 εισάγονται 5 mol N_2 και 11 mol H_2. Στην κατάσταση χημικής ισορροπίας διαπιστώνεται ότι η ποσότητα της αμμωνίας είναι 2 mol.

Δ1. α) Να υπολογίσετε την απόδοση (με μορφή κλασματικού αριθμού) της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας.

β) Να υπολογίσετε την σταθερά χημικής ισορροπίας K_c της αντίδρασης σύνθεσης της αμμωνίας στη θερμοκρασία θ_1.

γ) Αν η θερμοκρασία του μίγματος ισορροπίας γίνει θ_2, όπου $\theta_2 > \theta_1$, τότε τα συνολικά mol του μίγματος ισορροπίας γίνονται 15. Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση σχηματισμού της NH_3 ως ενδόθερμη ή εξώθερμη. Να αιτιολογήσετε την απάντηση σας.

Δ2. Από το παραπάνω μίγμα ισορροπίας λαμβάνονται 0,02 mol NH_3, τα οποία διαλύονται σε νερό, οπότε σχηματίζεται διάλυμα Υ1, όγκου 200 mL, με pH = 11. Να υπολογίσετε τη σταθερά ιοντισμού K_b της NH_3.

Δ3. Πόσα mol HCl πρέπει να προσθέσουμε στο διάλυμα Υ1, ώστε να δημιουργηθεί διάλυμα Υ2 ίδιου όγκου, το pH του οποίου θα διαφέρει από το pH του Υ1 κατά δύο μονάδες;

Δ4. Στο διάλυμα Υ2 προστίθενται μερικές σταγόνες του δείκτη ερυθρό της φαινόλης με $pK_a = 8$. Ο ιοντισμός του δείκτη παριστάνεται από την εξίσωση: $H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$.

α) Να υπολογίσετε το λόγο $[\Delta^-] / [H\Delta]$.

β) Αν η όξινη μορφή του δείκτη έχει χρώμα κίτρινο και η βασική μορφή έχει χρώμα κόκκινο, τι χρώμα θα αποκτήσει το διάλυμα Υ2 μετά την προσθήκη του δείκτη;

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Όλα τα διαλύματα είναι υδατικά. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία $\theta = 25$ °C, εκτός αν καθορίζεται διαφορετικά στην εκφώνηση. $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του θέματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

8.29. ΟΛΟ ΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ ! Δίνονται ποσότητες από τα εξής διαλύματα Α, Β, Γ, Δ και Ε που περιγράφονται στη συνέχεια.

− Διάλυμα Α: ΗΑ (ασθενές οξύ) 0,1 M, $K_a(HA) = 10^{-5}$.

− Διάλυμα Β: HCl 0,2 M.

− Διάλυμα Γ: NaOH 0,2 M (πρότυπο διάλυμα).

− Διάλυμα Δ: CH_3NH_3Cl 0,2 M.

− Διάλυμα Ε: CH_3NH_2 0,2 M, $K_b(CH_3NH_2) = 10^{-4}$.

α) Να γράψετε την εξίσωση ιοντισμού του ασθενούς οξέος ΗΑ και να εξηγήσετε το ρόλο όλων των σωματιδίων που εμπλέκονται, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry.

β) Να υπολογίσετε:

i. Το pH του διαλύματος Α. ii. Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του διαλύματος Α, ώστε το pH να μεταβληθεί κατά 1.

iii. Τον όγκο του νερού που πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του διαλύματος Γ, ώστε το τελικό pH να γίνει ίσο με 13.

γ) Να υπολογιστεί το pH των δύο διαλυμάτων που προκύπτουν ύστερα από τις εξής αναμίξεις:

i. 100 mL διαλύματος Δ με 100 mL διαλύματος Γ.

ii. 100 mL διαλύματος Ε με 50 mL διαλύματος Β.

δ) Σε 25 mL του διαλύματος Β προστίθενται 25 mL νερό. Το διάλυμα που προκύπτει ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα το Γ. Να προσδιοριστούν:

i. Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο.

ii. Το pH στο ισοδύναμο σημείο.

ε) 50 mL του διαλύματος Α ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα το διάλυμα Γ και παρουσία δείκτη ΗΔ για τον οποίο ισχύει: $K_a(H\Delta) = 10^{-8}$.

i. Πόσα mL του Γ απαιτούνται μέχρι το ισοδύναμο σημείο;

ii. Ποιο το pH του ογκομετρούμενου διαλύματος, όταν σε αυτό έχουν προστεθεί 12,5 mL του διαλύματος Γ;

iii. Να εξηγήσετε αν ο δείκτης ΗΔ είναι κατάλληλος ή όχι για την ογκομέτρηση αυτή.

Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C, όπου $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Χημεία και… τέρατα: «Η… απόλυτη λύση!»

Είδαμε ότι αν σε διάλυμα ασθενούς οξέος προσθέσουμε άγνωστη ποσότητα βάσης, π.χ. NaOH, ώστε να προκύψει συγκεκριμένη τιμή pH, κάνουμε διερεύνηση. Αν με βάση τη διερεύνηση αυτή δεν προκύψει μία μόνο παραδεκτή περίπτωση, εξετάζουμε αρχικά την περίπτωση της πλήρους αντίδρασης (βλέπε λυμένα παραδείγματα στην ενότητα αυτή).

Ας δούμε, εδώ, την απόλυτη λύση: Χωρίς διερεύνηση, χωρίς αρχικές προσεγγίσεις. Απολαύστε τη!

Άσκηση: Διάλυμα του ασθενούς οξέος HA **έχει συγκέντρωση** 0,1 M **και όγκο** 1 L**. Να υπολογιστεί η ποσότητα του** NaOH(s) **(σε mol) που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα αυτό, χωρίς μεταβολή όγκου, ώστε το τελικό διάλυμα να έχει** pH = 10**.** K_a(HA) = 10^{-7}**. Η θερμοκρασία των δύο διαλυμάτων είναι** θ = 25 °C**, όπου** $K_w = 10^{-14}$**.**

Έστω ότι προστίθεται n mol NaOH. Γράφουμε απλώς τη διάσταση του NaOH και τον ιοντισμό του HA:

mol/L	**NaOH**	→	**Na^+**	+	**OH^-**
	n		n		n

mol/L	**HA**	+	**H_2O**	→	**H_3O^+**	+	**A^-**
	0,1 – y				y		y

Εδώ έχουμε την εξουδετέρωση: Τα H_3O^+ από το HA αντιδρούν με τα OH^- από το NaOH (πρακτικά μονόδρομη αντίδραση):

mol/L	**H_3O^+**	+	**OH^-**	→	**$2H_2O$**
	ω		ω		

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\cdot[A^-]}{[HA]},\ 10^{-7} = \frac{10^{-10}\cdot y}{0{,}1-y},\quad y = \frac{100}{1001}\ \text{mol}$$

Στο τελικό διάλυμα θα ισχύει: $[H_3O^+] = 10^{-10} = y - \omega$ και $[OH^-] = n - \omega$.

$$\omega = \left(\frac{100}{1001} - 10^{-10}\right)\text{mol}$$

$$n = \left(\frac{100}{1001} + 10^{-4} - 10^{-10}\right)\text{mol}$$

Επομένως: $n \approx 0{,}1$ mol.

Σημείωση: Επειδή $n > 0{,}1$, το NaOH είναι σε μικρή (ασήμαντη) περίσσεια.

Περισσότερες ασκήσεις με διερεύνηση… χωρίς διερεύνηση, στο site μας: *chemistrytopics.xyz*



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1)
ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α4 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Το βενζόλιο (C_6H_6) είναι αρωματική ένωση που χρησιμοποιείται ως διαλύτης, αλλά δεν εμφανίζει ούτε όξινη ούτε βασική συμπεριφορά κατά Brönsted - Lowry. Σε ένα διάλυμα του βενζοϊκού οξέος (C_6H_5COOH) σε βενζόλιο, το βενζοϊκό οξύ:
Α) ιοντίζεται πλήρως Β) ιοντίζεται μερικά Γ) δεν ιοντίζεται καθόλου
Δ) εμφανίζει βασική συμπεριφορά κατά Brönsted - Lowry [4 μόρια]

Α2. Σε 1 L διαλύματος HCl 0,1 M προστίθεται 0,1 mol HBr, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Το διάλυμα που θα προκύψει θα έχει:
Α) pH = 1 Β) pH = 2 Γ) pH < 1 Δ) 1 < pH < 2 [4 μόρια]

Α3. Το μεθανικό οξύ, HCOOH, έχει $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$, ενώ το αιθανικό οξύ, CH_3COOH, έχει $K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$.
Αν διαθέτουμε δύο διαλύματα, ένα CH_3COOH 0,1 M (διάλυμα Α) και ένα άλλο HCOOH 0,1 M (διάλυμα Β) ποιο από τα δύο διαλύματα έχει το μεγαλύτερο pH;
Α) Το διάλυμα Β, γιατί το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH
Β) Το διάλυμα Α, γιατί το HCOOH είναι ισχυρότερο οξύ από το CH_3COOH
Γ) Το διάλυμα Β, γιατί το CH_3COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το HCOOH
Δ) Το διάλυμα Α, γιατί το CH_3COOH είναι ισχυρότερο οξύ από το HCOOH [4 μόρια]

Α4. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2) είναι ασθενής βάση με $K_b = 10^{-4}$ στους 25 °C. Ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι σωστή για ένα διάλυμα CH_3NH_2 στους 25 °C;
Α) Η $[H_3O^+]$ αυξάνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα υπό σταθερή θερμοκρασία
Β) Ο βαθμός ιοντισμού της CH_3NH_2 μειώνεται όσο περισσότερο αραιώνεται το διάλυμα
Γ) Σε ένα διάλυμα CH_3NH_2 0,1 M ο βαθμός ιοντισμού του είναι μεγαλύτερος από 0,1
Δ) Η σταθερά ιοντισμού του K_b μειώνεται, όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του διαλύματος [4 μόρια]

Α5. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*
α) Σε θερμοκρασία 25 °C, τα υδατικά διαλύματα του NH_4Cl έχουν pH μικρότερο από τα υδατικά διαλύματα του NaCl.
β) Απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα HCl για την εξουδετέρωση διαλύματος NH_3 με pH = 12 παρά για την εξουδετέρωση διαλύματος NaOH με το ίδιο pH.
γ) Το ουδέτερο pH αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.
δ) Η μεθανόλη, CH_3OH, με τιμή $K_a < 10^{-14}$, δεν αντιδρά με το H_2O (δεν ιοντίζεται).
ε) Διάλυμα που περιέχει H_2S και Na_2S είναι ρυθμιστικό. [5 μόρια]

Α6. Τι είναι το φαινόμενο της επίδρασης κοινού ιόντος; Να αναφερθεί ένα παράδειγμα αναφέροντας και τις επιπτώσεις που έχει το φαινόμενο αυτό. [4 μόρια]

Θέμα Β

Β1. Διάλυμα HCl(aq) και διάλυμα CH_3COOH(aq) έχουν αρχικά το ίδιο pH. Αραιώνουμε το διάλυμα HCl(aq) 10 φορές και προκύπτει διάλυμα με pH = x. Αραιώνουμε το διάλυμα CH_3COOH(aq) επίσης 10 φορές και προκύπτει διάλυμα με pH = y.

α) Ποια η σχέση μεταξύ x και y;

1. x = y 2. x > y 3. x < y

β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. [5 μόρια]

Β2. Δίνονται τα παρακάτω οργανικά οξέα,

$ClCH_2COOH$, $Cl_2CHCOOH$, CH_3COOH, CH_3CH_2COOH,

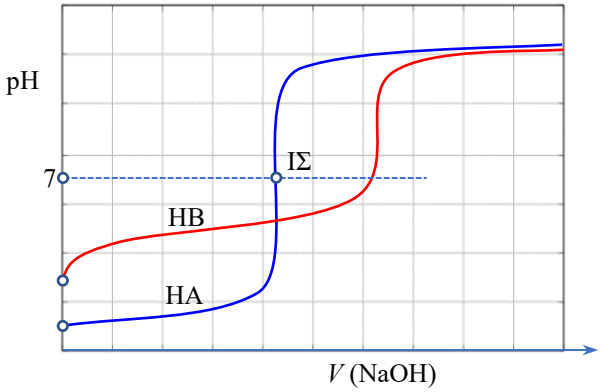
καθώς και οι τιμές σταθερών ιοντισμού (K_a):

$1{,}8\cdot10^{-5}$ $1{,}3\cdot10^{-5}$ $5{,}1\cdot10^{-3}$ $1{,}4\cdot10^{-3}$

α) Να επιλέξετε την τιμή της σταθεράς K_a που αντιστοιχεί σε καθένα από τα 4 οξέα.

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας με βάση τη μοριακή δομή των οξέων. Δίνεται ότι το −Cl προκαλεί −I επαγωγικό φαινόμενο ενώ το $-CH_3$ προκαλεί +I επαγωγικό φαινόμενο. [7 μόρια]

Β3. Στο διάγραμμα που ακολουθεί εμφανίζονται οι καμπύλες τιτλοδότησης δύο διαλυμάτων μονοπρωτικών οξέων HA και HB ίσων όγκων με το ίδιο πρότυπο διάλυμα NaOH συγκέντρωσης *c*. Στο διάγραμμα αυτό εμφανίζεται και το ισοδύναμο σημείο σε μία από τις δύο τιτλοδοτήσεις.



Να συγκρίνετε:

α) Τη συγκέντρωση των διαλυμάτων των δύο οξέων HA και HB (c_1 και c_2, αντίστοιχα).

β) Την ισχύ των δύο οξέων.

Να αιτιολογήσετε τις απαντήσεις σας. [8 μόρια]

Β4. Δίνεται η ιοντική ισορροπία: $NH_4^+(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$, $\Delta H > 0$

α) Ποια από τις παρακάτω μεταβολές θα προκαλέσει αύξηση στη $[H_3O^+]$ ενός διαλύματος NH_4Cl 0,1 M;

I. Αραίωση του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία.

II. Αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος από τους 25 ºC στους 35 ºC

Α) Μόνο η μεταβολή I Β) Μόνο η μεταβολή II

Γ) Και οι δύο μεταβολές I και II Δ) Καμία από τις μεταβολές I και II

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας. [5 μόρια]

Θέμα Γ

Γ1. Σε ποσότητα νερού διαλύονται ποσότητες από τα άλατα NaCl και Na_2SO_4. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων Na^+ και SO_4^{2-} είναι, αντίστοιχα, 0,05 mol/L και 0,01 mol/L. Ποια θα είναι η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- στο διάλυμα αυτό; [5 μόρια]

Γ2. Η σταθερά ιοντισμού του HCOOH είναι $K_a = 2\cdot10^{-4}$. Ποια είναι η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας που ακολουθεί; Στην έκφραση της σταθεράς K_c να μην συμπεριληφθεί η (σταθερή) συγκέντρωση του H_2O.

$$HCOOH(aq) + OH^-(aq) \rightleftharpoons HCOO^-(aq) + H_2O(\ell)$$

Δίνεται: $K_w = 10^{-14}$. [5 μόρια]

Γ3. 0,1 mol αέριου οξειδίου του αζώτου (N_xO_y) αντιδρά ακριβώς με 0,35 mol H_2 σε κατάλληλες συνθήκες, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$N_xO_y(g) + \frac{3x+2y}{2}H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$$

Από την αντίδραση αυτή προκύπτουν 3,6 g H_2O. Όλη η ποσότητα της παραγόμενης NH_3 διαλύεται πλήρως σε νερό και προκύπτει διάλυμα (Υ1) όγκου 2 L με pH = 11.

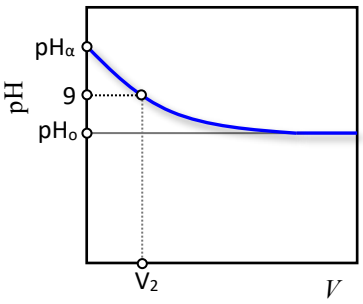
α) Να δείξετε ότι το οξείδιο είναι το NO_2.

β) Να υπολογιστεί ο βαθμός ιοντισμού της NH_3 στο διάλυμα καθώς και η σταθερά ιοντισμού της K_b.

$\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. [9 μόρια]

Γ4. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος που προκύπτει με την ανάμιξη 200 mL διαλύματος CH_3COOH 0,2 M με 200 mL HCl 0,2 M (τελικός όγκος 400 mL). Για το CH_3COOH, $K_{a1} = 10^{-5}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις. $\theta = 25\ ^oC$. $K_w = 10^{-14}$. [6 μόρια]

Θέμα Δ



Διάλυμα (Δ_1) περιέχει NH_3 1 M και NH_4Cl 0,2 M. Σε ποσότητα από το διάλυμα αυτό όγκου 100 mL προσθέτουμε συνεχώς ένα άλλο διάλυμα (Δ_2) που περιέχει NH_3 0,1 M και NH_4Cl 2 M. Η γραφική παράσταση του pH του διαλύματος που προκύπτει σαν συνάρτηση του όγκου V του διαλύματος Δ_2 απεικονίζεται στο διπλανό διάγραμμα.

Δ1. Να υπολογιστούν:

α) Το pH του διαλύματος Δ_1 (pH_α).

β) Ο όγκος V_2 του διαλύματος Δ_2 που έχει προστεθεί στο Δ_1 για να προκύψει διάλυμα με pH = 9.

γ) Η οριακή τιμή του pH (pH_o) του διαλύματος που προκύπτει με την συνεχή προσθήκη διαλύματος Δ_2 στο διάλυμα Δ_1.

Δ2. Ποιος όγκος διαλύματος HCl 0,1 M πρέπει να προστεθεί σε 100 mL του Δ_1 ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 9;

Δ3. Ποιος όγκος διαλύματος NaOH 0,1 M πρέπει να προστεθεί σε άλλα 100 mL του Δ_1 ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12;

Για την NH_3, $K_b = 2\cdot10^{-5}$. Όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε $\theta = 25\ ^oC$, όπου $K_w = 10^{-14}$. Να χρησιμοποιηθούν οι γνωστές προσεγγίσεις. [25 μόρια]



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2)
ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α4 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Η συζυγής βάση και το συζυγές οξύ του ιόντος HSO_4^- είναι, αντίστοιχα:
Α) H_3O^+ και OH^- Β) H_3O^+ και SO_4^{2-} Γ) H_2SO_4 και OH^- Δ) SO_4^{2-} και H_2SO_4

Α2. Για ένα υδατικό διάλυμα με pH = 9, ισχύει ότι:
Α) $[H_3O^+] = 10^4 \cdot [OH^-]$ Β) $[H_3O^+] = 10^{-4} \cdot [OH^-]$
Γ) $[H_3O^+] = 10^2 \cdot [OH^-]$ Δ) $[H_3O^+] = 10^{-2} \cdot [OH^-]$

Α3. Το σμάλτο των δοντιών αποτελείται από υδροξυαπατίτη, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, που είναι ουσία ελάχιστα διαλυτή στο σάλιο, σύμφωνα με την ισορροπία:
$Ca_5(PO_4)_3(OH)(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$
Η μείωση του pH του σάλιου με την κατανάλωση όξινων φρούτων και ποτών μετατοπίζει την παραπάνω ισορροπία:
Α) προς τα αριστερά και επομένως ευνοεί την υγεία των δοντιών
Β) προς τα αριστερά και επομένως ευνοεί την καταστροφή του σμάλτου
Γ) προς τα δεξιά και επομένως ευνοεί την υγεία των δοντιών
Δ) προς τα δεξιά και επομένως ευνοεί την καταστροφή του σμάλτου

Α4. Κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης ενός ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα NaOH, ο δείκτης που θα χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να αλλάζει χρώμα:
Α) σε pH μικρότερα από 7
Β) γύρω από τη περιοχή pH ίσο με το pK_a του ασθενούς οξέος
Γ) σε pH μεγαλύτερα από 7
Δ) σε pH κοντά με εκείνο του πρότυπου διαλύματος

Α5. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.*
α) Ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμο φαινόμενο και επομένως, η τιμή της σταθεράς του γινομένου των ιόντων του, K_w, αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
β) Ο βαθμός ιοντισμού μιας ασθενούς βάσης αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος υπό σταθερή θερμοκρασία.
γ) Στα υδατικά τους διαλύματα, το KOH διίσταται ενώ το HBr ιοντίζεται.
δ) Αν δύο υδατικά διαλύματα $Δ_1$ και $Δ_2$ ίδιας θερμοκρασίας περιέχουν αντίστοιχα NH_3 και CH_3NH_2 της ίδιας συγκέντρωσης c και το $Δ_1$ έχει pH = 11, ενώ το $Δ_2$ έχει pH = 11,5, τότε στην ίδια θερμοκρασία θα ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_a(CH_3NH_3^+)$.
ε) Προσθήκη στερεού KOH σε διάλυμα NH_3, χωρίς μεταβολή του όγκου και της θερμοκρασίας του διαλύματος, προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης του NH_4^+.

Θέμα Β

Β1. Διαθέτουμε τα εξής δύο διαλύματα των ασθενών οξέων ΗΑ και ΗΒ:
Διάλυμα Α: ΗΑ 0,1 Μ, όγκου 100 mL
Διάλυμα Β: ΗΒ 0,01 Μ όγκου 1 L.
Στα δύο διαλύματα τα οξέα ΗΑ και ΗΒ παρουσιάζουν το ίδιο βαθμό ιοντισμού α.
α) Να συγκρίνετε την ισχύ των δύο οξέων.
β) Να συγκρίνετε τα pH των δύο διαλυμάτων Α και Β.

Β2. Δίνονται τρία υδατικά διαλύματα NH_3, HCl, NH_4Cl.
α) Πώς μπορείτε να παρασκευάσετε ρυθμιστικό διάλυμα με δυο διαφορετικούς τρόπους, χρησιμοποιώντας δύο μόνο από τα διαλύματα κάθε φορά. Σε όποιες περιπτώσεις απαιτείται να αναγραφούν οι κατάλληλες χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα ώστε να προκύψει το ρυθμιστικό διάλυμα.
β) Να γράψετε τη σχέση που εκφράζει την $[OH^-]$ του ρυθμιστικού διαλύματος σε συνάρτηση με τη σταθερά K_b της βάσης και τις συγκεντρώσεις (c_o, c_β) των ουσιών του διαλύματος.

Β3. Για ένα πρωτολυτικό δείκτη ΗΔ ισχύουν τα εξής:
i. Όταν $[HΔ] > 10\cdot[Δ^-]$, τότε επικρατεί το όξινο χρώμα του δείκτη.
ii. Όταν $[Δ^-] > 10\cdot[HΔ]$, τότε επικρατεί το βασικό χρώμα του δείκτη.
α) Για το δείκτη αυτό να δείξετε ότι: $\frac{[HΔ]}{[Δ^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(HΔ)}$
β) Για τον ίδιο δείκτη να αποδείξετε ότι η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι 2 μονάδες της κλίμακας του pH.

Β4. Να εξηγήσετε γιατί η σταθερά ιοντισμού (K_a) στα υδραλογόνα ακολουθεί τη σειρά: $K_a(HCl) < K_a(HBr) < K_a(HI)$, ενώ στα οξέα του τύπου HOX (X: αλογόνο) ακολουθεί τη σειρά: $K_a(HOCl) > K_a(HOBr) > K_a(HOI)$.

Θέμα Γ

Γ1. Σε τρία δοχεία περιέχονται τα παρακάτω υδατικά διαλύματα, τα οποία όλα έχουν την ίδια συγκέντρωση (c).
$Δ_1$: Διάλυμα HCl με pH = 0.
$Δ_2$: Διάλυμα ασθενούς οξέος ΗΑ με pH = 3.
$Δ_3$: Διάλυμα άλατος ΚΑ.
α) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση των διαλυμάτων $Δ_1$, $Δ_2$ και $Δ_3$ και το pH του διαλύματος $Δ_3$.
β) Αναμιγνύουμε 100 mL από το διάλυμα $Δ_2$ και 100 mL από το διάλυμα $Δ_3$, οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_4$. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_4$.
γ) Στο διάλυμα $Δ_4$ προσθέτουμε 50 mL από το διάλυμα $Δ_1$. Να υπολογιστεί η συγκέντρωση όλων των ιόντων στο διάλυμα που προκύπτει.
Δίνεται ότι όλα τα διαλύματα βρίσκονται σε θερμοκρασία 25 °C, $K_w = 10^{-14}$. Τα δεδομένα του προβλήματος επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

Γ2. Η κωδεΐνη χρησιμοποιείται συχνά σε φάρμακα συμπεριλαμβανομένων και των αντιβηχικών. Λειτουργεί ως ασθενής μονοπρωτική βάση (συμβολισμός B) με σταθερά ιοντισμού $K_b = 10^{-8}$. Ποσότητα υδατικού διαλύματος κωδεΐνης όγκου 120 mL έχει pH = 9 στους 25 °C και περιέχει 0,36 g κωδεΐνης. Να υπολογιστεί η σχετική μοριακή μάζα της κωδεΐνης. Να θεωρήσετε τις κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C, όπου $K_w = 10^{-14}$.

Θέμα Δ

Δ1. Διάλυμα Δ όγκου 50 mL έχει pH = 5 και περιέχει το ασθενές οξύ HA σε συγκέντρωση c_1 και το άλας του NaA σε συγκέντρωση 0,1 M. Το διάλυμα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,1 M οπότε μέχρι το ισοδύναμο σημείο καταναλώθηκαν 50 mL του πρότυπου διαλύματος.
Να υπολογιστούν:
α) Η συγκέντρωση του HA (c_1) και η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a του HA.
β) Το pH στο ισοδύναμο σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης.
γ) Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που είχε προστεθεί όταν pH = 6.
δ) Ο όγκος του πρότυπου διαλύματος που πρέπει να προστεθεί ώστε να προκύψει διάλυμα με pH = 12.
Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις. $\theta = 25$ °C.

Δ2. Ποσότητα οξέος του τύπου $HClO_x$ μάζας 10,05 g διαλύεται σε νερό και σχηματίζει διάλυμα όγκου 500 mL. 25 mL από το διάλυμα απαιτούν για την εξουδετέρωση 50 mL διαλύματος KOH 0,1 M. Να προσδιοριστεί ο τύπος του οξέος (η τιμή του x). Ποιο το pH του διαλύματος της ογκομέτρησης στο ισοδύναμο σημείο; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. $\theta = 25$ °C. Σχετικές ατομικές μάζες, H:1, Cl:35,5, O:16.



ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3)
ΧΗΜΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΊΑ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1 - Α5 να γράψετε τον αριθμό της ερώτησης και δίπλα το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Σε δοχείο εισάγουμε 2 mol H_2 και 1 mol I_2. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας:

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g),$$

η ποσότητα του HI θα είναι:

Α) ίση με 1 mol

Β) ίση με 2 mol

Γ) μικρότερη από 2 mol

Δ) μεγαλύτερη από 2 mol αλλά μικρότερη από 4 mol

Α2. Σε ένα υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία που ακολουθεί:

$$CrO_3(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons CrO_4^{2-}(aq) + H_2O(\ell)$$

Αν στο διάλυμα αυτό διαλύσουμε ποσότητα NaOH(s), πώς θα μεταβληθεί η ποσότητα του $CrO_3(s)$;

Α) Δεν θα μεταβληθεί καθώς η ισορροπία δεν μετατοπίζεται

Β) Δεν θα μεταβληθεί καθώς η ισορροπία οδεύει προς τα δεξιά αλλά η ποσότητα του στερεού δεν αλλάζει

Γ) Θα μειωθεί

Δ) Θα αυξηθεί

Α3. Ποιο από τα παρακάτω ιόντα ή μόρια είναι η συζυγής βάση του ιόντος $H_2PO_4^-$;

Α) OH^- Β) H_2O Γ) HPO_4^{2-} Δ) H_3PO_4

Α4. Στο χημικά καθαρό νερό στους 5 °C ισχύει: $[OH^-] = 4\cdot10^{-8}$ M. Η σταθερά K_w και το pH του νερού στους 5 °C θα έχουν τιμές, αντίστοιχα:

Α) 10^{-14} και 7 Β) 10^{-14} και 6,6 Γ) $1{,}6\cdot10^{-15}$ και 7,4 Δ) $1{,}6\cdot10^{-15}$ και 7

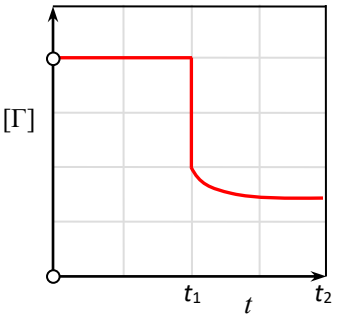
Α5. Στα υδατικά τους διαλύματα το υδροκυάνιο, HCN, λειτουργεί ως ασθενές οξύ ($K_a = 10^{-10}$), ενώ η αμμωνία, NH_3, ως ασθενής βάση ($K_b = 10^{-5}$). Σύμφωνα με τα δεδομένα αυτά, ένα διάλυμα του άλατος NH_4CN, στους 25 °C, θα έχει pH:

Α) όξινο, βασικό ή ουδέτερο, ανάλογα με τη συγκέντρωσή του

Β) όξινο Γ) ουδέτερο Δ) βασικό

Θέμα Β

Β1. Σε δοχείο έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons \lambda\Gamma(g)$, όπου λ ακέραιος συντελεστής. Τη στιγμή t_1 ο όγκος του δοχείου διπλασιάζεται υπό σταθερή θερμοκρασία και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται νέα χημική ισορροπία. Η συγκέντρωση του Γ(g) ως συνάρτηση του χρόνου εμφανίζεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.

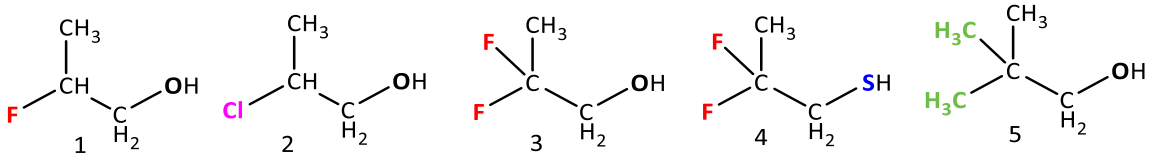


α) Ποια μπορεί να είναι τιμή του συντελεστή λ;

Α) λ = 1 Β) λ = 2 Γ) λ = 3 Δ) Οποιαδήποτε τιμή

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β2. Να ταξινομήσετε τα παρακάτω οξέα κατά σειρά αυξανόμενης οξύτητας. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



Το O και το S ανήκουν στην 16η ομάδα και στη 2η και 3η περίοδο, αντίστοιχα. Το F παρουσιάζει ισχυρότερο −I επαγωγικό φαινόμενο από το Cl.

Β3. Η λεγόμενη σκληρότητα του νερού οφείλεται στην υψηλή περιεκτικότητα σε ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} και δημιουργεί προβλήματα στους σωλήνες ύδρευσης, λόγω εναπόθεσης αλάτων στο εσωτερικό τους. Η εναπόθεση αλάτων ασβεστίου σχετίζεται με την ισορροπία, $Ca^{2+}(aq) + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$ και επιδεινώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού. Για το λόγο αυτό είναι πιο έντονη στους βραστήρες νερού.

α) Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η αντίδραση προς τα δεξιά είναι:

Α) εξώθερμη και επομένως έχει $\Delta H > 0$ Β) ενδόθερμη και επομένως έχει $\Delta H > 0$

Γ) εξώθερμη και επομένως έχει $\Delta H < 0$ Δ) ενδόθερμη και επομένως έχει $\Delta H < 0$

β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

Β4. Για το διπρωτικό οξύ H_2A δίνεται η ισορροπία (1):

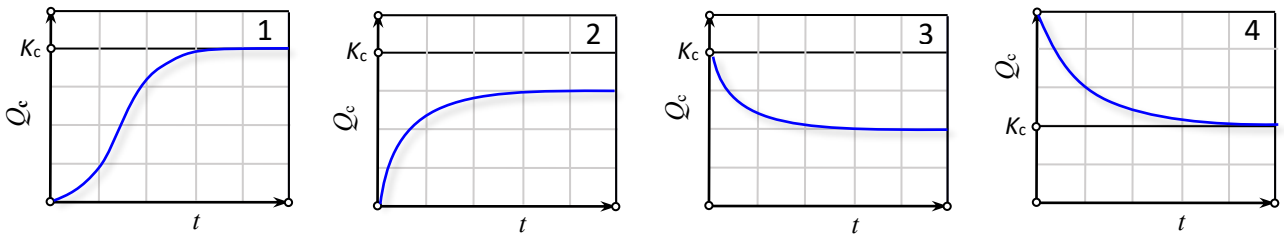
$$H_2A(aq) + 2H_2O(\ell) \rightleftharpoons 2H_3O^+(aq) + A^{2-}(aq) \quad (1)$$

Αν οι διαδοχικές σταθερές ιοντισμού του H_2A έχουν τιμές 10^{-3} (K_{a1}) και $2\cdot10^{-6}$ (K_{a2}), ποια η τιμή της σταθεράς ισορροπίας (1); Στη σταθερά (K_c) της ισορροπίας (1) δεν εμφανίζεται η $[H_2O]$ η οποία θεωρείται σταθερή.

Β5. Σε δοχείο σταθερού όγκου που βρίσκεται σε σταθερή θερμοκρασία εισάγονται ποσότητες $SO_2(g)$ και $O_2(g)$ και με την πάροδο του χρόνου αποκαθίσταται η ισορροπία:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

α) Ποιο από τα διαγράμματα που ακολουθούν αποδίδει τη μεταβολή του πηλίκου αντίδρασης από την έναρξη της αντίδρασης μέχρι την αποκατάσταση της ισορροπίας;



β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Θέμα Γ

Γ1. Υδατικό διάλυμα όγκου 250 mL περιέχει τη διαλυμένη ουσία Α(aq) σε συγκέντρωση 0,12 M. Το διάλυμα αυτό αναμιγνύεται με ένα άλλο διάλυμα όγκου 250 mL που περιέχει τη διαλυμένη ουσία Β(aq) σε συγκέντρωση 0,12 M, οπότε αμέσως μετά την ανάμιξη αρχίζει η αντίδραση με την εξίσωση που ακολουθεί.

$$2A(aq) + B(aq) \rightleftharpoons \Gamma(s) + 2\Delta(aq),\ \Delta H > 0$$

Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας βρέθηκε ότι: [Δ(aq)] = 0,04 M.

α) Να υπολογιστεί η απόδοση της αντίδρασης καθώς και η σταθερά K_c της ισορροπίας στη θερμοκρασία του πειράματος.

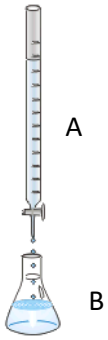
β) Αυξάνουμε τη θερμοκρασία του διαλύματος της ισορροπίας. Να εξετάσετε πώς θα μεταβληθούν (αύξηση, μείωση, καμία μεταβολή):

i. Η ποσότητα (mol) του Γ(s).

ii. Η σταθερά K_c της ισορροπίας.

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

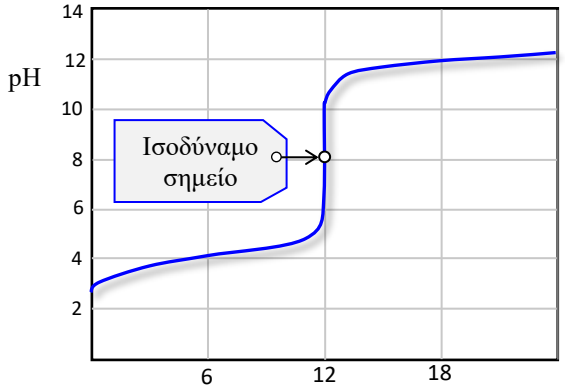
γ) Αυξάνουμε την εξωτερική πίεση του διαλύματος. Να εξετάσετε αν θα μεταβληθεί και πώς η θέση της χημικής ισορροπίας.



Γ2. Το γαλακτικό οξύ, ένα οργανικό οξύ που υπάρχει στο γάλα, έχει τύπο $CH_3CH(OH)COOH$ και σχετική μοριακή μάζα $M_r = 90$. Για να είναι κατάλληλο το γάλα δεν πρέπει το γαλακτικό οξύ να είναι σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ M. Δείγμα όγκου 20 mL από ένα γάλα ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 0,05 M με τη χρήση της συσκευής που απεικονίζεται στο διπλανό σχήμα.

α) Να χαρακτηρίσετε την ογκομέτρηση ως οξυμετρία ή αλκαλιμετρία και να ονομάσετε τα γυάλινα σκεύη Α και Β. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης που συμβαίνει κατά τη διαδικασία της ογκομέτρησης.

Κατά την παραπάνω ογκομέτρηση λαμβάνεται η καμπύλη ογκομέτρησης που ακολουθεί.



β) Να δώσετε τον ορισμό του ισοδύναμου σημείο και να γράψετε τον όγκο του πρότυπου διαλύματος που απαιτείται μέχρι το ισοδύναμο σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης.

γ) Από την καμπύλη ογκομέτρησης να προσδιορίσετε γραφικά (χωρίς υπολογισμούς) την τιμή της σταθεράς K_a του γαλακτικού οξέος.

δ) Να προσδιορίσετε την περιεκτικότητα του γάλατος (σε g/L) σε γαλακτικό οξύ και να εξηγήσετε αν είναι κατάλληλο ή όχι.

ε) Επαναλαμβάνουμε την παραπάνω ογκομέτρηση αφού αραιώσουμε την ποσότητα του γάλατος με νερό ώστε ο τελικός όγκος να γίνει 50 mL. Αυτή τη φορά προσδιορίζουμε το τελικό σημείο της ογκομέτρησης με τη βοήθεια δείκτη. Ποιος από τους δείκτες που ακολουθούν είναι ο καταλληλότερος για την περίπτωση αυτή;

Δείκτης	Περιοχή pH χρωματικής αλλαγής	Χρωματική αλλαγή
Ηλιανθίνη	3,1 - 4,0	κόκκινο - κίτρινο
Ναφθολοφθαλεΐνη	7,5 – 8,6	ροζ - πράσινο
Φαινολοφθαλεΐνη	8,2 - 10	άχρωμο - κόκκινο

Ποιο το χρώμα του (καταλληλότερου) δείκτη: i. Στην έναρξη της ογκομέτρησης και ii. στο τελικό σημείο;

Θέμα Δ

Δ1. Σε 40 mL διαλύματος NaOH 1 M (διάλυμα $Δ_1$) προσθέτονται 110 mL H_2O, οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_2$. Σε όλη την ποσότητα του $Δ_2$ προσθέτουμε συγχρόνως 25 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΑ 0,8 M (διάλυμα $Δ_3$) και 25 mL διαλύματος ασθενούς οξέος ΗΒ 0,8 M (διάλυμα $Δ_4$), οπότε προκύπτει διάλυμα $Δ_5$.
α) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_1$, καθώς και το pH του διαλύματος $Δ_4$.
β) Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος $Δ_5$.
γ) Στο διάλυμα $Δ_5$ προσθέτουμε 0,06 mol HCl, χωρίς μεταβολή όγκου του διαλύματος. Να υπολογιστεί το pH του διαλύματος μετά την προσθήκη του HCl.
Δίνονται: $K_a(\text{HA}) = 5 \cdot 10^{-5}$, $K_a(\text{HB}) = 1{,}25 \cdot 10^{-5}$, $\theta = 25\ ^{o}\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$. Σε όλες τις περιπτώσεις να θεωρηθούν οι κατάλληλες προσεγγίσεις.

Δ2. Σε διάλυμα ΗΑ συγκέντρωσης $c = 0{,}1$ M βρέθηκε ότι στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει: $[\text{HA}] = 4 \cdot [\text{A}^-]$. Να υπολογίσετε το ποσοστό ιοντισμού του οξέος ΗΑ καθώς και την τιμή της σταθεράς ιοντισμού του.

Οξειδοαναγωγή







9 Οξειδοαναγωγή

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Αρχικοί ορισμοί οξείδωσης και αναγωγής

Ο όρος **οξείδωση** οφείλεται σε ένα μεγάλο Γάλλο χημικό του 18ου αιώνα, τον Antoine Lavoisier (1743-1794) και αρχικά σήμαινε την ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο.

I. Πριν από τη διατύπωση των θεωριών για τη δομή του ατόμου και την εξήγηση των χημικών δεσμών με βάση τον κανόνα της οκτάδας, οι αντιδράσεις οξείδωσης και οι αντιδράσεις αναγωγής αντιμετωπίζονταν ως δύο ξεχωριστές κατηγορίες αντιδράσεων. Σύμφωνα με τις αρχικές θεωρήσεις:

Οξείδωση είναι η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μια χημική ένωση.
Αναγωγή είναι η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μια χημική ένωση.

Στην αντίδραση, $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$, ο σίδηρος ανάγεται επειδή αποβάλλει οξυγόνο. Παράλληλα όμως το υδρογόνο οξειδώνεται γιατί προσλαμβάνει οξυγόνο.

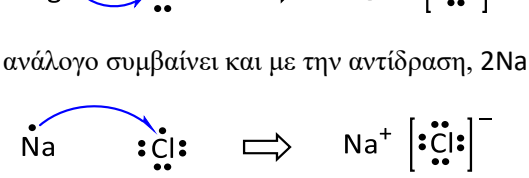
Παραδείγματα

Κατά την αντίδραση καύσης, $C + O_2 \rightarrow CO_2$, λέμε ότι ο άνθρακας οξειδώνεται σε CO_2. Επίσης, στην αντίδραση, $Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O$, λέμε ότι ο σίδηρος ανάγεται σε μεταλλικό σίδηρο.

II. Ας δούμε με βάση την ηλεκτρονική θεωρία εξήγησης των χημικών δεσμών, την αντίδραση της οξείδωσης του μαγνησίου: $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$ (σύμφωνα με τον 1ο ορισμό το Mg οξειδώνεται γιατί ενώνεται με το O). Κατά το σχηματισμό του MgO, το άτομο του Mg αποβάλλει τα δύο ηλεκτρόνια της εξωτερικής του στιβάδας, τα οποία προσλαμβάνει το άτομο του O, ώστε και για τα δύο άτομα να ισχύει ο κανόνας της οκτάδας:

$_{12}Mg$: K^2, L^8, M^2
$_{8}O$: K^2, L^6
$_{11}Na$: K^2, L^8, M^1
$_{17}Cl$: K^2, L^8, M^7

Κανόνας της οκτάδας:
Τα άτομα έχουν την τάση να συμπληρώσουν τη στιβάδα σθένους τους με οκτώ ηλεκτρόνια (εκτός αν είναι η στιβάδα K, που συμπληρώνεται με δύο ηλεκτρόνια), ώστε να αποκτήσουν τη δομή ευγενούς αερίου.



Κάτι ανάλογο συμβαίνει και με την αντίδραση, $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$:

Στην προηγούμενη αντίδραση δεν συμμετέχει το οξυγόνο, αλλά ένα άλλο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, το Cl, που έχει επίσης την τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Επίσης, αντί για το Mg συμμετέχει το Na, ένα επίσης ηλεκτροθετικό στοιχείο, που και αυτό έχει την τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Με βάση τα προηγούμενα παραδείγματα αναπτύχθηκε ένας άλλος ορισμός για τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής, στον οποίο μάλιστα τα δύο φαινόμενα συνυπάρχουν στην ίδια αντίδραση:

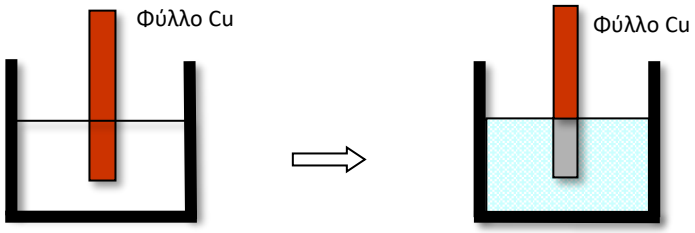
Οξείδωση είναι η αποβολή ηλεκτρονίων από άτομο ή ιόν.
Αναγωγή είναι η πρόσληψη ηλεκτρονίων από άτομο ή ιόν.

Έτσι, στην αντίδραση, $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$, λέμε ότι το Mg οξειδώνεται γιατί αποβάλλει ηλεκτρόνια, ενώ το O ανάγεται γιατί προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Και βέβαια, <u>όπου υπάρχει οξείδωση θα πρέπει να υπάρχει αναγωγή</u> και άρα θα πρέπει να μιλάμε για οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και όχι για αντιδράσεις οξείδωσης ή αναγωγής, ξεχωριστά.

οξείδωση: $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$
αναγωγή: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$

Για να γίνει οξείδωση δεν είναι απαραίτητο το οξυγόνο, αλλά ένα οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως π.χ. το F, που έχει τάση να προσλαμβάνει ηλεκτρόνια. Επίσης, για την αναγωγή ενός σώματος δεν είναι απαραίτητη η παρουσία του υδρογόνου, αλλά ενός οποιουδήποτε ηλεκτροθετικού στοιχείου π.χ. του Na, που έχει τάση να αποβάλλει ηλεκτρόνια.

Πείραμα. Σε ένα (άχρωμο) υδατικό διάλυμα $AgNO_3$ βυθίζουμε μέρος μικρού φύλλου από Cu. Θα παρατηρήσουμε ότι με την πάροδο του χρόνου το βυθισμένο τμήμα του φύλλου παίρνει ένα ασημί χρώμα, λόγω της επικάλυψής του από στρώμα μεταλλικού Ag. Ταυτόχρονα, το διάλυμα από άχρωμο γίνεται γαλάζιο (λόγω των ιόντων Cu^{2+} που σε υδατικό διάλυμα έχουν γαλάζιο χρώμα):



Εξισώσεις διάστασης:
$AgNO_3 \rightarrow Ag^+ + NO_3^-$
$Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2NO_3^-$

Το όλο φαινόμενο περιγράφεται από την εξίσωση,

$$2AgNO_3 + Cu \rightarrow 2Ag + Cu(NO_3)_2$$

ή καλύτερα, λόγω της μετατροπής των αλάτων σε ιόντα (διάσταση):

$$2Ag^+ + 2NO_3^- + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+} + 2NO_3^-$$

Και πιο απλά: $2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$

Αν πραγματοποιούσαμε την αντίστροφη αντίδραση, βυθίζοντας ένα φύλλο Ag σε υδατικό διάλυμα $Cu(NO_3)_2$ δεν θα παρατηρούσαμε καμία μεταβολή!

Σύμφωνα με την τελευταία εξίσωση, ένα άτομο Cu μετατρέπεται σε ιόν Cu^{2+}, αποβάλλοντας δύο ηλεκτρόνια, ενώ ταυτόχρονα τα δύο ιόντα Ag^+ προσλαμβάνουν από ένα ηλεκτρόνιο και μετατρέπονται σε δύο άτομα Ag. Λέμε ότι ο Cu οξειδώνεται, ενώ ο Ag ανάγεται.

Παρά την διεύρυνση στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής που προκάλεσε ο προηγούμενος ορισμός, υπάρχουν και άλλες αντιδράσεις που παρουσιάζουν τα χαρακτηριστικά των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, αλλά δε μπορούν να συμπεριληφθούν στον ορισμό αυτό. Και αυτό συμβαίνει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταξύ μορίων στις οποίες δεν υπάρχει εμφανής μεταφορά ηλεκτρονίων. Έστω, π.χ. οι αντιδράσεις:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Σύμφωνα με τον 1ο ορισμό περί οξείδωσης και αναγωγής η 1η από τις διπλανές αντιδράσεις χαρακτηρίζεται ως αναγωγή του Cl καθόσον ενώνεται με το H, ενώ η 2η ως οξείδωση του C καθόσον ο C ενώνεται με το O.

Στις αντιδράσεις αυτές σχηματίζονται οι ομοιοπολικές ενώσεις HCl και CO_2 και επομένως δεν παρατηρείται άμεση μεταφορά ηλεκτρονίων (αποβολή ή πρόσληψη) αλλά απλή μετατόπιση φορτίων, λόγω των πολωμένων ομοιοπολικών δεσμών στις μοριακές ενώσεις που σχηματίζονται. Για το λόγο αυτό, έχει αναπτυχθεί ένας νέος ορισμός για τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, με βάση τον αριθμό οξείδωσης (ΑΟ).

2. Αριθμός οξείδωσης (ΑΟ)

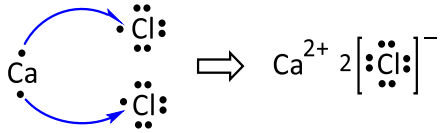
Ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου σε μία ένωση είναι μία εκτίμηση για το πώς έχει τροποποιηθεί το ηλεκτρονιακό νέφος γύρω από το στοιχείο στην ένωση, σε σχέση με την στοιχειακή του μορφή. Με τη θεώρηση αυτή ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου στην καθαρή του μορφή είναι 0.

Ο αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) ή κατάσταση οξείδωσης ενός ατόμου είναι μια συμβατική έννοια που όμως διευκολύνει σημαντικά τη μελέτη των αντιδράσεων οξειδοαναγωγής.

Ορισμός του ΑΟ στις ιοντικές ενώσεις

Αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) ενός ατόμου (ιόντος) σε μια ιοντική (ετεροπολική) ένωση είναι το πραγματικό φορτίο του ιόντος στην ένωση αυτή.

Παραδείγματα
Το χλωριούχο ασβέστιο είναι μία ιοντική ένωση που σχηματίζεται ως εξής:



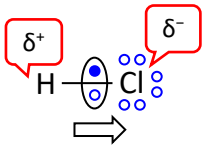
Στην ένωση αυτή ισχύει: ΑΟ (Ca) = +2, ΑΟ (Cl) = −1. Επίσης, στην ιοντική ένωση οξείδιο του μαγνησίου, MgO ($Mg^{2+}O^{2-}$) ο ΑΟ του Mg είναι +2 και ο ΑΟ του O είναι −2.

Ορισμός του ΑΟ στις ομοιοπολικές ενώσεις

Σειρά ηλεκτραρνητικότητας (σύμβολο χ) κατά Pauling:
F > O > (Cl, N) > Br > I > C > … > H … (μέταλλα)

Αριθμός οξείδωσης (ΑΟ) ενός ατόμου σε ομοιοπολική ένωση, ονομάζεται το **φαινομενικό** φορτίο που θα αποκτήσει το άτομο, αν τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων που σχηματίζει το άτομο αυτό με άλλα άτομα αποδοθούν αυθαίρετα στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο (το άτομο που τα έλκει περισσότερο).

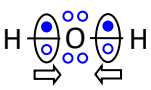
Σύμφωνα με τον ορισμό, λοιπόν, ο ΑΟ του Cl στο HCl είναι −1 γιατί με τη μετακίνηση του κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων προς το Cl, «προσλαμβάνει» ένα ηλεκτρόνιο (το άλλο ηλεκτρόνιο του ζεύγους ήταν δικό του!), ενώ ο ΑΟ του H είναι +1, γιατί χάνει ένα ηλεκτρόνιο:



Το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το H



Ας δούμε και το παράδειγμα του H_2O:



Το O είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το H

Στην ένωση αυτή, το άτομο του Ο σχηματίζει δύο απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο άτομα Η. Αποδίδοντας τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του Ο, αυτό φαίνεται να προσλαμβάνει 2 ηλεκτρόνια και επομένως ο ΑΟ του είναι −2. Επίσης, κάθε άτομο Η «χάνει» ένα ηλεκτρόνιο, οπότε ο ΑΟ του είναι +1.

Για την εύρεση του ΑΟ ενός ατόμου σε μία ομοιοπολική ένωση, οι διπλοί και οι τριπλοί δεσμοί υπολογίζονται ξεχωριστά. Έτσι, π.χ. στο μόριο του CO_2 (O=C=O), ο ΑΟ του C είναι +4, ενώ ο ΑΟ του Ο είναι −2.

Στα μόρια των στοιχείων, π.χ. του Cl_2 (Cl−Cl) δεν υπάρχει, προφανώς, διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα δύο άτομα, οπότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων δεν μπορεί να αποδοθεί σε κανένα από αυτά. Επομένως, στην περίπτωση αυτή: ΑΟ (Cl) = 0.

3. Κανόνες εύρεσης του αριθμού οξείδωσης

Ο αριθμός οξείδωσης ενός στοιχείου μπορεί να διαφέρει στις διάφορες ενώσεις που σχηματίζει το στοιχείο. Υπάρχουν, όμως, κάποιοι κανόνες που διευκολύνουν την εύρεσή του:

- Όλα τα ελεύθερα στοιχεία (και ανεξάρτητα από την ατομικότητά τους) έχουν ΑΟ ίσο με το 0. Π.χ. Na, Cl_2, P_4 κτλ.
- Το φθόριο (F) έχει σε όλες τις ενώσεις του ΑΟ = −1, γιατί είναι το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο.
- Το οξυγόνο (Ο) στις ενώσεις του έχει ΑΟ = −2, εκτός από την ένωση OF_2, στην οποία έχει +2 και στα υπεροξείδια, π.χ. το H_2O_2, όπου έχει ΑΟ = −1.

H — O — O — H

- Ο ΑΟ του υδρογόνου (Η) είναι +1, όταν ενώνεται με αμέταλλα, π.χ. HCl και −1 όταν ενώνεται με μέταλλα π.χ. στην ένωση CaH_2 (υδρίδιο του ασβεστίου).
- **Τα μέταλλα στις ενώσεις τους έχουν θετικό ΑΟ**. Τα αλκάλια (π.χ. Li, Na, K) έχουν ΑΟ = +1 ενώ οι αλκαλικές γαίες (π.χ. Mg, Ca, Ba) έχουν ΑΟ = +2. Τα στοιχεία μετάπτωσης παρουσιάζουν, γενικά, πολλούς ΑΟ, ανάλογα με την ένωση στην οποία συμμετέχουν. Π.χ. στις ενώσεις FeO και Fe_2O_3 ο Fe παρουσιάζει ΑΟ +2 και +3, αντίστοιχα.
- Τα αμέταλλα, όταν ενώνονται με μέταλλα, παρουσιάζουν αρνητικό ΑΟ. (π.χ. στην ένωση K_2S το S έχει ΑΟ = −2), ενώ όταν ενώνονται με αμέταλλα μπορούν να έχουν είτε θετικό είτε αρνητικό ΑΟ. Π.χ. το Cl στην ένωση Cl_2O έχει ΑΟ = +1, ενώ στην ένωση PCl_3 έχει ΑΟ = −1. Γενικά, τα περισσότερα αμέταλλα εμφανίζουν πολλούς αριθμούς οξείδωσης, όταν όμως σχηματίζουν ενώσεις αποκλειστικά με ένα μέταλλο έχουν αρνητικούς ΑΟ.

Στο H_2O_2 κάθε άτομο οξυγόνου σχηματίζει δύο ομοιοπολικούς δεσμούς. Στο δεσμό με το άλλο άτομο Ο δεν υπάρχει διαφορά ηλεκτραρνητικότητας, οπότε το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων δεν μπορεί να αποδοθεί σε κανένα από τα δύο άτομα Ο. Επομένως, ΑΟ (Ο) = −1.

ΚΥΡΙΟΤΕΡΑ ΠΟΛΥΑΤΟΜΙΚΑ ΙΟΝΤΑ

NO_3^-: νιτρικό
SO_4^{2-}: θειικό
CO_3^{2-}: ανθρακικό
PO_4^{3-}: φωσφορικό
OH^-: υδροξείδιο
CN^-: κυάνιο
NH_4^+: αμμώνιο
HSO_4^-: όξινο θειικό
HCO_3^-: όξινο ανθρακικό

ΠΙΝΑΚΑΣ ΒΑΣΙΚΩΝ (ΚΟΙΝΩΝ) ΑΡΙΘΜΩΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ

ΜΕΤΑΛΛΑ	ΑΜΕΤΑΛΛΑ
Li, Na, K, Ag : +1	**F :** −1
Mg, Ca, Ba, Zn : +2	**Cl, Br, I :** −1 (όταν ενώνονται με μέταλλα)
Al : +3	**H :** +1 (εκτός αν ενώνεται με μέταλλα, οπότε έχει
Fe : +2 ή +3	ΑΟ = −1)
Cu : +1 ή +2	**O :** −2 (εκτός από τις ενώσεις OF_2 και H_2O_2, στις
Sn : +2 ή +4	οποίες έχει ΑΟ = +2 και −1, αντίστοιχα)

Αλγεβρικός υπολογισμός του ΑΟ

Σε μια ένωση, το αλγεβρικό άθροισμα των ΑΟ όλων των ατόμων είναι ίσο με το μηδέν, ενώ το άθροισμα των ΑΟ των ατόμων σε ένα πολυατομικό ιόν ισούται με το φορτίο του ιόντος.

Παραδείγματα

α) Για να υπολογίσουμε αλγεβρικά τον ΑΟ του C (έστω x) στην ένωση $Na_2\mathbf{C}O_3$ θεωρούμε ότι ο ΑΟ του Na είναι ίσος με +1 και του O είναι −2 (βλ. προηγούμενο πίνακα). Επομένως, με βάση τον αλγεβρικό υπολογισμό, έχουμε:

$$2(+1) + x + 3(-2) = 0 \Rightarrow x = 4$$

β) Υπολογισμός του ΑΟ του Cr στην ένωση $K_2\mathbf{Cr}_2O_7$:

$$2(+1) + 2x + 7(-2) = 0 \Rightarrow x = 6$$

γ) Υπολογισμός του ΑΟ του P στην ένωση $Ca_3(\mathbf{P}O_4)_2$:

$$3(+2) + 2x + 2\cdot 4(-2) = 0 \Rightarrow x = 5$$

δ) Υπολογισμός του ΑΟ του N στο ιόν $\mathbf{N}H_4^+$: $x + 4(+1) = 1 \Rightarrow x = -3$

ε) Υπολογισμός του ΑΟ του Fe στην ένωση $Na_3[\mathbf{Fe}(CN)_6]$. Η ένωση είναι ιοντική και αποτελείται από 3 κατιόντα Na^+ και ένα ανιόν $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Το ανιόν αποτελείται από 6 ιόντα CN^- και ένα ιόν Fe, συνδεδεμένα μεταξύ τους. Ο ΑΟ του Fe στο ανιόν $[Fe(CN)_6]^{3-}$ υπολογίζεται ως εξής: $x + 6(-1) = -3 \Rightarrow x = +3$.

Εφαρμογή 1

*Να υπολογίσετε αλγεβρικά τον ΑΟ των στοιχείων με **έντονα** γράμματα στις εξής ενώσεις και ιόντα:* $H_2\mathbf{S}O_4$, $Al\mathbf{P}O_4$, $\mathbf{S}O_2$, $\mathbf{Cr}_2O_7^{2-}$, $\mathbf{Cr}O_4^{2-}$ *και* $\mathbf{P}H_4^+$.

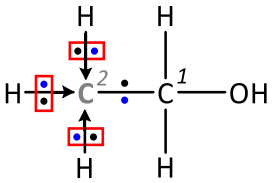
ΑΠΑΝΤΗΣΗ: +6, +5, +4, +6, +6 και −3. Επιβεβαιώστε!

4. Ο αριθμός οξείδωσης των ατόμων C στις οργανικές ενώσεις

Γενικά, ο ΑΟ του C στις οργανικές ενώσεις παρουσιάζει μεγάλη μεταβλητότητα, από –4 έως +4. Όταν η οργανική ένωση διαθέτει ένα μόνο άτομο C ή δύο άτομα C με τον ίδιο ΑΟ, ο ΑΟ του μπορεί να υπολογιστεί αλγεβρικά, κατά τα γνωστά:

$\mathbf{C}H_4$: $x + 4 = 0 \Rightarrow x = -4$
$\mathbf{C}H_3OH$: $x + 4(+1) - 2 = 0 \Rightarrow x = -2$
$H\mathbf{C}HO$: $2(+1) + x - 2 = 0 \Rightarrow x = 0$
$H\mathbf{C}OOH$: $2 + x + 2(-2) = 0 \Rightarrow x = +2$
$\mathbf{C}HCl_3$: $x + 1 + 3(-1) = 0 \Rightarrow x = +2$
$(\mathbf{C}OOH)_2$: $2x + 4(-2) + 2(+1) = 0 \Rightarrow x = +3$

Στις οργανικές ενώσεις, όμως, που περιέχουν δύο ή περισσότερα άτομα C, οι ΑΟ τους μπορεί να είναι διαφορετικοί. Στις περιπτώσεις αυτές, ο ΑΟ ενός ατόμου C υπολογίζεται σύμφωνα με τον ορισμό του ΑΟ στις ομοιοπολικές ενώσεις και με βάση το συντακτικό τύπο της ένωσης. Για παράδειγμα, στην ένωση CH_3CH_2OH (αιθανόλη) ο ΑΟ του C(2) υπολογίζεται ως εξής:

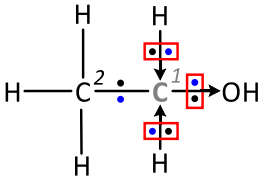


Σειρά ηλεκτραρνητικότητας:
O > C > H

Ο C(2) σχηματίζει 3 δεσμούς με αντίστοιχα άτομα Η και ένα δεσμό με το άλλο άτομο C(1). Τα ηλεκτρόνια που αντιστοιχούν στους δεσμούς C−H αποδίδονται στο πιο ηλεκτραρνητικό άτομο του C με αποτέλεσμα το άτομο αυτό να φαίνεται να προσλαμβάνει 3 ηλεκτρόνια και να αποκτά φαινομενικό φορτίο −3. Να σημειωθεί ότι ο δεσμός C(1)−C(2) είναι μεταξύ ίδιων ατόμων και δεν συμμετέχει στον υπολογισμό του ΑΟ.

Άρα, ο ΑΟ του C(2) είναι −3.

Στην ίδια ένωση ο ΑΟ του C(1) υπολογίζεται ως εξής:

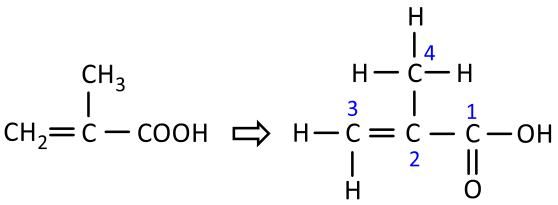


Η ερώτηση της ημέρας: Ποιος είναι ο αριθμός οξείδωσης του Ο στη διπλανή οργανική ένωση;

Δηλαδή ο ΑΟ του C(1) είναι −1, καθόσον προσλαμβάνει 2 ηλεκτρόνια από τους δύο δεσμούς C(1) − H και αποβάλει ένα ηλεκτρόνιο προς το άτομο Ο που είναι ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο.

Εφαρμογή 2

Να υπολογίσετε τον ΑΟ των ατόμων C στην οργανική ένωση που ακολουθεί (μεθυλοπροπενικό οξύ):



ΑΠΑΝΤΗΣΗ: C(1): +3, C(2): 0, C(3): −2, C(4): −3.

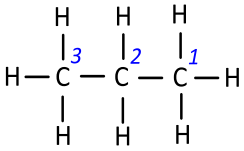
Εφαρμογή 3

Να υπολογίσετε τον ΑΟ των ατόμων C στην ένωση C_3H_8 (προπάνιο) με την αλγεβρική μέθοδο. Να εξηγήσετε γιατί το αποτέλεσμα δεν είναι αποδεκτό.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Σύμφωνα με τον αλγεβρικό υπολογισμό του ΑΟ, έχουμε:

$\mathbf{C}_3H_8$: $3x + 8 = 0$, $x = -8/3$

Με βάση, λοιπόν, τον αλγεβρικό υπολογισμό, προκύπτει ότι ο ΑΟ των ατόμων C είναι κλασματικός αριθμός, καθώς όλα τα άτομα άνθρακα στο μόριο του C_3H_8 δεν έχουν τον ίδιο ΑΟ. Από το συντακτικό τύπο,



υπολογίζουμε ότι ο ΑΟ των C(1) και C(3) είναι ίσος με −3, ενώ ο ΑΟ του C(2) είναι ίσος με −2. Η τιμή −8/3 αντιστοιχεί απλώς στο μέσο όρο των ΑΟ των τριών ατόμων C και προκύπτει ως εξής:

$$\frac{2\cdot(-3)+(-2)}{3}=-\frac{8}{3}$$

Η κλασματική αυτή τιμή δεν έχει πρακτική σημασία. Αυτό που έχει σημασία είναι οι ΑΟ των ατόμων C της οργανικής ένωσης, ξεχωριστά.

5. Σύγχρονος (3ος) ορισμός των οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων

Αντιδράσεις οξειδοαναγωγής είναι οι αντιδράσεις στις οποίες μεταβάλλεται ο ΑΟ τουλάχιστον δύο ατόμων ή ιόντων. Η μεταβολή αυτή του ΑΟ πραγματοποιείται, είτε μέσω μεταβίβασης ηλεκτρονίων (ιοντικός δεσμός), είτε μέσω μετατόπισης κοινού ζεύγους ηλεκτρονίων ομοιοπολικού δεσμού προς το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο. Έτσι, ο (3ος) ορισμός που καλύπτει όλες τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είναι ο εξής:

Οξείδωση είναι η αύξηση του ΑΟ ατόμου ή ιόντος σε μία αντίδραση.
Αναγωγή είναι η μείωση του ΑΟ ατόμου ή ιόντος σε μία αντίδραση.

Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση ένα σώμα (ένωση, στοιχείο ή και ιόν) λέμε ότι οξειδώνεται όταν αυξάνεται ο ΑΟ σε ένα από τα άτομα που το απαρτίζουν. Το σώμα που προκαλεί την οξείδωση αυτή λέγεται **οξειδωτικό μέσο**. Κατ' αντιστοιχία, ένα σώμα λέμε ότι ανάγεται όταν επέρχεται ελάττωση του ΑΟ σε ένα από τα άτομα που το απαρτίζουν. Το σώμα που προκαλεί την αναγωγή αυτή λέγεται **αναγωγικό μέσο**.

Τα φαινόμενα οξείδωσης και αναγωγής είναι αλληλένδετα. Σε μία αντίδραση οξειδοαναγωγής το σώμα που οξειδώνεται προκαλεί την αναγωγή ενός άλλου σώματος, δηλαδή συμπεριφέρεται ως αναγωγικό μέσο. Αντιθέτως, το σώμα που ανάγεται προκαλεί την οξείδωση ενός άλλου σώματος, δηλαδή συμπεριφέρεται ως οξειδωτικό μέσο.

Μπέρδεμα; Όχι ιδιαίτερα, αν δούμε τα κατάλληλα παραδείγματα.

Η διπλανή αντίδραση παριστάνεται πιο απλά ως εξής:

$Zn + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2$

(τα ιόντα Cl^- που συνυπάρχουν δε συμμετέχουν στην αντίδραση).

Ας δούμε μία αντίδραση, που ήδη ξέρουμε, για να εφαρμόσουμε όσα μάθαμε, μια αντίδραση απλής αντικατάστασης:

$$\overset{0}{Zn} + 2\overset{+1}{H}Cl \rightarrow \overset{+2}{Zn}Cl_2 + \overset{0}{H_2}$$

Στην οξειδοαναγωγική αυτή αντίδραση, ο Zn οξειδώνεται, καθώς ο ΑΟ του αυξάνεται από 0 σε +2, ενώ το H (στο HCl) ανάγεται από +1 σε 0 (στο H_2). Ο Zn είναι αναγωγικό σώμα γιατί προκαλεί την αναγωγή του υδρογόνου. Το HCl είναι οξειδωτικό σώμα γιατί προκαλεί την οξείδωση του Zn.

Εφαρμογή 4

Παρατηρήστε την αντίδραση: $3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O$.
α) *Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση αυτή είναι αντίδραση οξειδοαναγωγής.*
β) *Ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται;*
γ) *Ποιο είναι το οξειδωτικό σώμα και ποιο το αναγωγικό;*

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Παρατηρούμε ότι ο ΑΟ του S στο H_2S είναι –2, ενώ στα προϊόντα σχηματίζεται το στοιχείο S του οποίου ο ΑΟ είναι 0. Επίσης, στο HNO_3 το N έχει ΑΟ = +5, ενώ στα προϊόντα σχηματίζεται το NO στο οποίο το N εμφανίζει ΑΟ = +2.

β) Το N στην παραπάνω αντίδραση ανάγεται καθώς ο ΑΟ του μειώνεται από +5 σε +2. Αντίθετα, το S οξειδώνεται γιατί ο ΑΟ του αυξάνεται από −2 σε 0.

γ) Το HNO_3 λέμε ότι είναι οξειδωτικό σώμα γιατί προκαλεί την οξείδωση του S στο H_2S. Το H_2S είναι το αναγωγικό σώμα καθώς προκαλεί την αναγωγή του N στο HNO_3.

6. Πότε μία αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική;

Είπαμε ότι οξειδοαναγωγικές είναι οι αντιδράσεις στις οποίες συμβαίνει μεταβολή του ΑΟ σε κάποιο ή κάποια από τα στοιχεία που συμμετέχουν στην αντίδραση. Σε κάποια άτομα ή ιόντα έχουμε αύξηση του ΑΟ και σε κάποια ελάττωση του ΑΟ.

Πάντως, υπάρχουν αντιδράσεις στις οποίες δεν μεταβάλλεται ο ΑΟ σε κανένα από τα στοιχεία που συμμετέχουν. Οι αντιδράσεις αυτές ονομάζονται **μεταθετικές ή μη οξειδοαναγωγικές**. Τέτοιες είναι π.χ. οι αντιδράσεις εξουδετέρωσης και οι αντιδράσεις διπλής αντικατάστασης, ενώ αντίθετα οι αντιδράσεις απλής αντικατάστασης είναι οξειδοαναγωγικές.

Οι αντιδράσεις σχηματισμού μιας ένωσης από τα συστατικά της στοιχεία είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Π.χ. η αντίδραση $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, είναι οξειδοαναγωγική αντίδραση, καθώς το Η οξειδώνεται (από 0 σε +1), ενώ το Ο ανάγεται (από 0 σε −2). Οι αντιδράσεις αποσύνθεσης είναι επίσης αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Π.χ. η αντίδραση: $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$, είναι οξειδοαναγωγική. Στην αντίδραση αυτή το Ν οξειδώνεται από −3 σε 0, ενώ το Η ανάγεται από +1 σε 0.

Οι αντιδράσεις διάσπασης, στις οποίες μια ένωση διασπάται σε άλλες απλούστερες ενώσεις ή και στοιχεία, μπορεί να είναι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ή όχι. Π.χ. η διάσπαση του χλωρικού καλίου, $KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ είναι οξειδοαναγωγική αντίδραση:

$$\overset{+1\ +5\ -2}{2K\mathbf{Cl}O_3} \rightarrow \overset{+1\ -1}{2K\mathbf{Cl}} + \overset{0}{3\mathbf{O}_2}$$

Στην αντίδραση αυτή, το Cl ανάγεται από +5 σε −1, ενώ το Ο οξειδώνεται από −2 σε 0. Αντίθετα, η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου, $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$, δεν είναι οξειδοαναγωγική αντίδραση:

$$\overset{+2\ +4\ -2}{CaCO_3} \rightarrow \overset{+2\ -2}{CaO} + \overset{+4\ -2}{CO_2}$$

Τα στοιχεία που συμμετέχουν στην προηγούμενη αντίδραση δεν μεταβάλλουν τον ΑΟ τους και επομένως η αντίδραση **δεν** είναι οξειδοαναγωγική.

7. Εύρεση συντελεστών (ισοστάθμιση μάζας) σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση - Μέθοδος αριθμού οξείδωσης

Έστω ότι έχουμε τα αντιδρώντα και τα προϊόντα μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης και θέλουμε να βάλουμε τους συντελεστές, δηλαδή να κάνουμε ισοστάθμιση μάζας. Γενικά, σε μια πολύπλοκη αντίδραση οξειδοαναγωγής, π.χ. με 5 ή και περισσότερα αντιδρώντα και προϊόντα σώματα, δεν είναι μια απλή υπόθεση. Συνήθως, εκτελούμε τη διαδικασία που ακολουθεί:

1. Έστω η οξειδοαναγωγική αντίδραση:

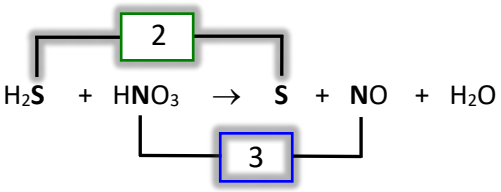
$$H_2S + HNO_3 \rightarrow S + NO + H_2O$$

Αρχικά, επισημαίνουμε το στοιχείο που οξειδώνεται και το στοιχείο του ανάγεται. Το S από ΑΟ = −2 που έχει στο H_2S πηγαίνει σε 0 (στο S), ενώ το N από +5 που έχει στο HNO_3 πηγαίνει σε +2 (στο NO). Στα άλλα στοιχεία δεν υπάρχουν μεταβολές στους ΑΟ.

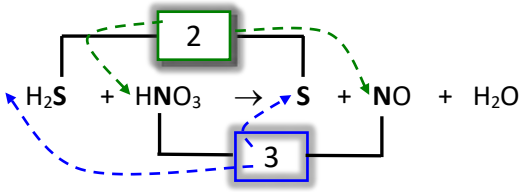
$$\overset{-2}{H_2\mathbf{S}} + \overset{+5}{H\mathbf{N}O_3} \rightarrow \overset{0}{\mathbf{S}} + \overset{+2}{\mathbf{N}O} + H_2O$$

Η διπλανή διαδικασία εξασφαλίζει ότι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αποβάλλονται από το σώμα που οξειδώνεται (αναγωγικό σώμα) ισούται με τον αριθμό ηλεκτρονίων που προσλαμβάνει το σώμα που ανάγεται (οξειδωτικό μέσο).

2. Σημειώνουμε τις **μεταβολές** στους ΑΟ. Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι μεταβολές στους ΑΟ είναι κατά 2 στο S και κατά 3 στο N (κατ΄ απόλυτη τιμή):



3. Στη συνέχεια εφαρμόζουμε τον εξής κανόνα: Η μεταβολή του ΑΟ του S (2) πηγαίνει συντελεστής στο N, ενώ η μεταβολή του ΑΟ του N (3) πηγαίνει συντελεστής στο S:



$$3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + H_2O$$





Επίδραση πυκνού διαλύματος HNO_3 σε Cu. Παρατηρείται η έκλυση NO_2 (καφέ αέριο).

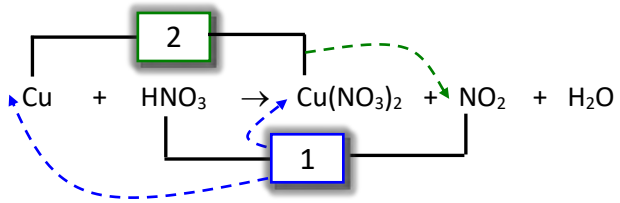
4. Συμπληρώνουμε τους συντελεστές που λείπουν, κατά τα γνωστά:

$$\mathbf{3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O}$$

Προσοχή θα πρέπει να λαμβάνεται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες ένα στοιχείο εμφανίζεται στα προϊόντα και με τον αρχικό του ΑΟ. Π.χ. στην οξειδοαναγωγική αντίδραση,

$$\overset{0}{\mathbf{Cu}} + \overset{+5}{H\mathbf{N}O_3} \rightarrow \overset{+2\ +5}{\mathbf{Cu}(NO_3)_2} + \overset{+4}{\mathbf{N}O_2} + H_2O$$

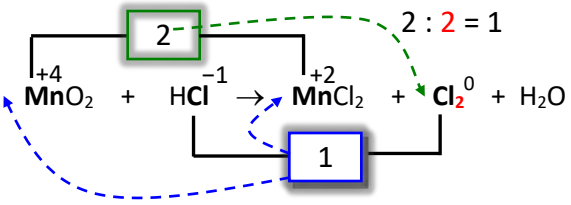
το στοιχείο N ανάγεται από +5 (στο HNO_3) σε +4 (στο NO_2). Παράλληλα, όμως, εμφανίζεται στο 2ο μέλος της εξίσωσης και με τον αρχικό του ΑΟ (+5), στο προϊόν $Cu(NO_3)_2$. Στην περίπτωση αυτή, θα βάλουμε συντελεστή στο HNO_3 αφού έχουμε βάλει συντελεστές σε όλες τις ενώσεις του 2ου μέλους, όπου εμφανίζεται το N:



$1Cu + HNO_3 \rightarrow 1Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + H_2O$

$\mathbf{Cu + 4HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O}$

Προσοχή επίσης θα πρέπει να λαμβάνεται σε περιπτώσεις κατά τις οποίες το στοιχείο που οξειδώνεται ή ανάγεται εμφανίζεται **με δείκτη** διάφορο του 1 (συνήθως 2). Π.χ.:



η μεταβολή του ΑΟ του Mn **διαιρείται με το δείκτη 2** του Cl_2 πριν πάει συντελεστής:

$1MnO_2 + HCl \rightarrow 1MnCl_2 + 1Cl_2 + H_2O$

$MnO_2 + \mathbf{4}HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + \mathbf{2}H_2O$

Παρατήρηση: Αν προκύπτουν κλασματικοί συντελεστές, διπλασιάζουμε τις μεταβολές των ΑΟ, ώστε οι συντελεστές να γίνουν (οι μικρότεροι δυνατοί) ακέραιοι.

Η παραπάνω μέθοδος εύρεσης των συντελεστών μιας οξειδοαναγωγικής αντίδρασης αναφέρεται ως **μέθοδος του αριθμού οξείδωσης** και εξασφαλίζει ότι «η συνολική μεταβολή του ΑΟ του οξειδωτικού ισούται με τη συνολική μεταβολή του ΑΟ του αναγωγικού».

8. Μερικά οξειδωτικά και αναγωγικά σώματα

Σε πολλές περιπτώσεις οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων η συμπεριφορά των οξειδωτικών ή των αναγωγικών σωμάτων είναι η ίδια, ανεξάρτητα από το αναγωγικό ή το οξειδωτικό μέσο με το οποίο αλληλοεπιδρούν.

Παραδείγματα οξειδωτικών μέσων

1) $KMnO_4$ (υπερμαγγανικό κάλιο) παρουσία οξέος, π.χ. HCl, H_2SO_4 κτλ. Στις αντιδράσεις αυτές το Mn ανάγεται από +7 σε +2, σχηματίζοντας άλατα με το ανιόν του οξέος ($MnCl_2$, $MnSO_4$ κτλ.). Το K δεν μεταβάλλει τον ΑΟ και εμφανίζεται στα προϊόντα με τη μορφή άλατος (KCl, K_2SO_4 κτλ.). Παράλληλα, επέρχεται αποχρωματισμός του ιώδους διαλύματος του $KMnO_4$, καθώς τα άλατα του Mn^{2+} είναι άχρωμα.

2) $K_2Cr_2O_7$ (διχρωμικό κάλιο) παρουσία οξέος, π.χ. HCl, H_2SO_4 κτλ. Στις αντιδράσεις αυτές το Cr ανάγεται από +6 σε +3, σχηματίζοντας άλατα του τύπου $CrCl_3$, $Cr_2(SO_4)_3$ κτλ. Το K δεν μεταβάλλει τον ΑΟ και σχηματίζει άλατα, KCl, K_2SO_4 κτλ. Παράλληλα, επέρχεται μεταβολή χρώματος του διαλύματος από πορτοκαλί ($K_2Cr_2O_7$) σε πράσινο (τα άλατα του Cr^{3+} σχηματίζουν πράσινα διαλύματα).

3) Οξείδια μετάλλων, π.χ. CuO. Παρουσία αναγωγικού ο Cu ανάγεται από +2 σε 0.

Παραδείγματα αναγωγικών μέσων

1) Το μονοξείδιο του άνθρακα, CO, το οποίο παρουσία οξειδωτικού μετατρέπεται σε CO_2. Στην αντίδραση αυτή, ο C οξειδώνεται από +2 σε +4.
2) Η αμμωνία, NH_3, η οποία παρουσία οξειδωτικού μετατρέπεται, συνήθως, σε αέριο N_2. Στην αντίδραση αυτή, το N οξειδώνεται από −3 σε 0.
3) Άλατα του Fe^{2+}, τα οποία παρουσία οξειδωτικού οξειδώνονται σε άλατα του Fe^{3+}.

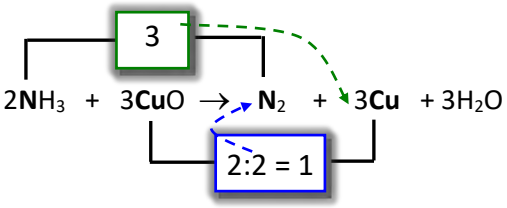
Η περίπτωση της χλωρασβέστου ($CaOCl_2$). Είναι ιοντική ένωση και αποτελείται από τα ιόντα Ca^{2+}, Cl^- και ClO^-. Έτσι, το Ca έχει ΑΟ = +2, το ένα από τα δύο Cl έχει ΑΟ = −1 ενώ το Cl στο ιόν ClO^- έχει ΑΟ = +1. Λειτουργεί ως οξειδωτικό αναγόμενη προς $CaCl_2$ και επομένως το ένα από τα δύο Cl ανάγεται από +1 σε −1 (μεταβολή του ΑΟ κατά 2).

Η περίπτωση του H_2O_2. Είδαμε ότι στην ένωση αυτή το οξυγόνο έχει ΑΟ = −1. Παρουσία οξειδωτικού η ένωση αυτή λειτουργεί ως αναγωγικό και οξειδώνεται σε O_2 (ΑΟ = 0) ενώ παρουσία αναγωγικού λειτουργεί ως οξειδωτικό και ανάγεται σε H_2O στο οποίο το O έχει ΑΟ = −2. Παρόμοια δράση παρουσιάζουν και άλλες ενώσεις, όπως το SO_2.

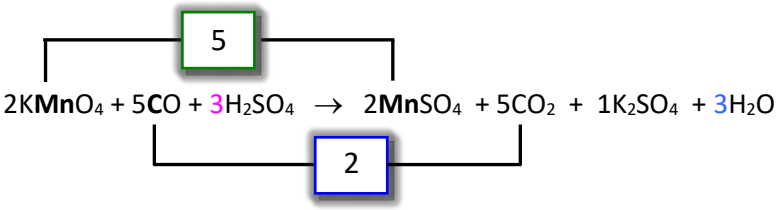
9. Παραδείγματα ισοστάθμισης μάζας σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

1) Οξείδωση της NH_3 από CuO

Στην NH_3 το N οξειδώνεται από −3 σε 0 (N_2). Για το λόγο αυτό, η NH_3 λειτουργεί ως αναγωγικό σώμα!



2) Οξείδωση CO από διάλυμα $KMnO_4$, παρουσία H_2SO_4

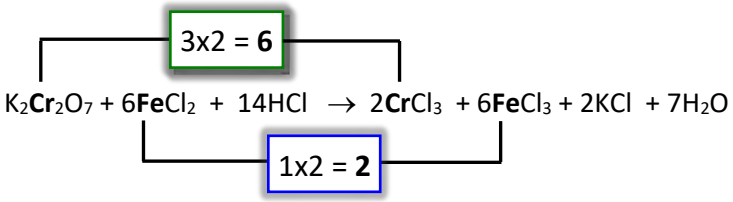


Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής στο H_2SO_4 μπαίνει αφού έχουμε βάλει συντελεστές σε όλες τις ενώσεις που περιέχουν S, ενώ ο συντελεστής στο H_2O μπαίνει στο τέλος. Να σημειωθεί πάλι ότι το διάλυμα του $KMnO_4$ είναι ιώδες (μωβ) και όταν εκτελεί την οξειδωτική του δράση αποχρωματίζεται καθώς τα ιόντα Mn^{2+} είναι άχρωμα.

3) Οξείδωση $FeCl_2$ από διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, παρουσία HCl

Στην περίπτωση αυτή, οι μεταβολές των ΑΟ θα πρέπει να διπλασιαστούν ώστε να μην προκύψει κλασματικός συντελεστής (στο $K_2Cr_2O_7$):

Στο $K_2Cr_2O_7$ ο συντελεστής που θα έμπαινε θα ήταν 1/2 (γιατί ο δείκτης στο Cr είναι 2). Για την αποφυγή κλασματικών συντελεστών διπλασιάζουμε τις μεταβολές των ΑΟ.



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Δίνονται οι αντιδράσεις 1, 2 **και** 3 **που ακολουθούν.**

1. $2Al(s) + 3Cu^{2+}(aq) \rightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Cu(s)$

2. $MgCO_3(s) \rightarrow MgO(s) + CO_2(g)$

3. $ClO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 6I^-(aq) \rightarrow Cl^-(aq) + 3H_2O(\ell) + 3I_2(s)$

Να εξετάσετε αν οι αντιδράσεις είναι οξειδοαναγωγικές ή όχι αναφέροντας ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο είναι το αναγωγικό σώμα καθώς και τις μεταβολές στους ΑΟ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

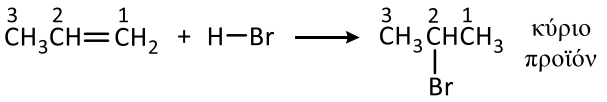
Αντίδραση 1. Οξειδοαναγωγική αντίδραση. Οξειδωτικό σώμα είναι το ιόν Cu^{2+} και αναγωγικό το Al. Ανάγεται ο χαλκός από +2 σε 0 και οξειδώνεται το αργίλιο από 0 σε +3.

Αντίδραση 2. Η αντίδραση δεν είναι οξειδοαναγωγική, καθώς κανένα από τα στοιχεία που συμμετέχουν δεν μεταβάλλει τον ΑΟ του.

Αντίδραση 3. Οξειδοαναγωγική αντίδραση. Οξειδωτικό σώμα είναι το ιόν ClO_3^- και αναγωγικό το ιόν I^-. Ανάγεται το χλώριο από +5 στο ιόν ClO_3^- σε −1 στο Cl^- και οξειδώνεται το ιώδιο από −1 στο I^- σε 0 στο I_2.

2. Να γράψετε το κύριο προϊόν της αντίδρασης προσθήκης HBr **στο προπένιο (**$CH_3CH{=}CH_2$**), σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov. Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως οξειδοαναγωγική, επισημαίνοντας ποιο στοιχείο οξειδώνεται και ποιο ανάγεται.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ



Στο προπένιο ο C(1) έχει ΑΟ = −2 και ο C(2) έχει ΑΟ = −1. Το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι το 2-βρωμοπροπάνιο, στο οποίο ο C(1) έχει ΑΟ = −3 και ο C(2) έχει ΑΟ = 0. Με άλλα λόγια, ο C(1) ανάγεται και ο C(2) οξειδώνεται.

3. Το $FeSO_4$ **αντιδρά με διάλυμα** $KMnO_4$ **οξινισμένο με** H_2SO_4 **σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη χημική εξίσωση που ακολουθεί.**

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

α) Να σημειώσετε τις μεταβολές στους ΑΟ στο στοιχείο που οξειδώνεται και στο στοιχείο που ανάγεται.
β) Να ισοσταθμίσετε την εξίσωση της αντίδρασης με τους κατάλληλους συντελεστές.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Οξειδώνεται ο Fe από +2 σε +3 (μεταβολή του ΑΟ κατά 1) και ανάγεται το Mn από +7 σε +2 (μεταβολή του ΑΟ κατά 5).

β) Για να μην προκύψουν κλασματικοί συντελεστές διπλασιάζουμε τις μεταβολές στους ΑΟ. Με βάση τη μέθοδο των μεταβολών του ΑΟ, έχουμε:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

4. Δίνεται η χημική μετατροπή που ακολουθεί (μη ισοσταθμισμένη).

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + Co \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Co^{2+} + 7H_2O$$

α) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική και να σημειώσετε το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα.
β) Να ισοσταθμίσετε την αντίδραση με τους μικρότερους ακέραιους συντελεστές.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το Cr (χρώμιο) ανάγεται από +6 σε +3 και το Co (κοβάλτιο) οξειδώνεται από 0 σε +2. Το $Cr_2O_7^{2-}$ είναι το οξειδωτικό σώμα και το Co το αναγωγικό.

β) Η μεταβολή του ΑΟ για το Cr είναι κατά 3 και το Co κατά 2. Επομένως:

$$Cr_2O_7^{2-} + H^+ + 3Co \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Co^{2+} + H_2O$$

Ισοσταθμίζουμε το O και στη συνέχεια και το H οπότε προκύπτει η τελική εξίσωση:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 3Co \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Co^{2+} + 7H_2O$$

5. Κράμα Ag **και** Zn **έχει μάζα** 3,89 g**. Όλη η ποσότητα του κράματος κατεργάζεται με διάλυμα** HCl**, οπότε αντιδρά πλήρως ο** Zn**, σύμφωνα με την εξίσωση,**

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2,$$

ενώ ο Ag **δεν αντιδρά. Από την αντίδραση προκύπτουν** 0,224 L **αερίου** H_2**, σε** STP**. Στη συνέχεια, ο** Ag **που υπάρχει στο κράμα αντιδρά πλήρως με διάλυμα** HNO_3**, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση:**

$$Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$$

α) Να υπολογιστεί η μάζα κάθε συστατικού στο κράμα Ag **και** Zn**.**
β) Ποιος ο όγκος του NO(g) **σε** STP **που προκύπτει από τη δεύτερη αντίδραση;**
Σχετικές ατομικές μάζες, Zn: 65**,** Ag:108**.**

ΛΥΣΗ

α) Η ποσότητα του H_2 είναι: $n = 0{,}224/22{,}4 = 0{,}01$ mol.

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$0{,}01 \qquad\qquad 0{,}01 \text{ mol}$$

Η μάζα του Zn είναι $0{,}01 \cdot 65 = 0{,}65$ g και η μάζα του Ag θα είναι: $3{,}89 - 0{,}65 = 3{,}24$ g.

β) $n(Ag) = 3{,}24/108 = 0{,}03$ mol.

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$
$$0{,}03 \text{ mol} \qquad\qquad 0{,}01 \text{ mol}$$

$V(NO) = 0{,}01 \cdot 22{,}4 = 0{,}224$ L.

6. 10 g **δείγματος θείου (**S**), που περιέχει και μικρή ποσότητα αδρανών προσμίξεων, καίγεται πλήρως προς** SO_2 **όλη η ποσότητα του οποίου αντιδρά στη συνέχεια πλήρως με διάλυμα** Cl_2**. Σχηματίζεται έτσι διάλυμα με δύο οξέα, το** HCl **και το** H_2SO_4**, για την πλήρη εξουδετέρωση των οποίων απαιτούνται** 600 mL **διαλύματος** NaOH 2 M**.**
α) Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις όλων των παραπάνω αντιδράσεων και να χαρακτηριστούν ως οξειδοαναγωγικές ή μεταθετικές.
β) Να υπολογιστεί η % w/w **περιεκτικότητα του δείγματος θείου σε καθαρό** S**. Για το** S**,** $A_r = 32$**.**

ΛΥΣΗ

α) $S + O_2 \rightarrow SO_2$: οξειδοαναγωγική.

$SO_2 + Cl_2 + \mathbf{2H_2O} \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$: οξειδοαναγωγική,

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$: μεταθετική (εξουδετέρωση),

$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$: μεταθετική (εξουδετέρωση).

Στη 2η αντίδραση απαιτείται για την ισοστάθμιση και H_2O στο 1ο μέλος.

β) Έστω x mol καθαρού S στο δείγμα των 10 g.

$S + O_2 \rightarrow SO_2$ $\qquad$ $SO_2 + Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2SO_4$

x mol $\quad$ x mol $\quad$ x mol $\quad$ 2x $\quad$ x

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ $\qquad$ $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

2x $\quad$ 2x $\quad$ x $\quad$ 2x

Η συνολική ποσότητα NaOH που απαιτείται για την εξουδετέρωση και των δύο οξέων είναι, επομένως, 4x mol. Επίσης, η ποσότητα του NaOH που περιέχεται στο διάλυμά του είναι: $n(\text{NaOH}) = c \cdot V = 2 \cdot 0{,}6 = 1{,}2$ mol. Επομένως, ισχύει: $4x = 1{,}2$, $x = 0{,}3$ mol

S ($A_r = 32$): $m = 0{,}3 \cdot 32 = 9{,}6$ g

Στα 10 g δείγματος έχουμε 9,6 g καθαρού S

Στα 100 g $\qquad$ x = ; 96 g

Άρα, η περιεκτικότητα του δείγματος σε καθαρό S είναι 96% w/w.

7. Με αραιό διάλυμα HNO_3 ο φωσφόρος μπορεί να οξειδωθεί είτε προς H_3PO_4 είτε προς H_3PO_3 σύμφωνα με τις παρακάτω μη ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις (I) και (II) που ακολουθούν.

$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_4 + NO$ **(I)**

$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + NO$ **(II)**

α) Να ισοσταθμίσετε τις χημικές εξισώσεις (I) και (II).

β) 0,05 mol **φωσφόρου αντιδρούν πλήρως με υδατικό διάλυμα HNO_3 σχηματίζοντας** 0,07 mol NO(g)**. Να εξηγήσετε γιατί ο φωσφόρος δεν οξειδώθηκε αποκλειστικά προς H_3PO_4.**

γ) i. Να προσδιορίσετε τον λόγο των mol του H_3PO_4 και του H_3PO_3 που σχηματίστηκαν.

ii. Να γράψετε την συνολική χημική εξίσωση της αντίδρασης που πραγματοποιήθηκε με τη αναλογία mol του H_3PO_4 και του H_3PO_3 που προσδιορίστηκε.

ΛΥΣΗ

α) $3P + 5HNO_3 + 2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$ (I)

$P + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3PO_3 + NO$ (II)

β) Αν όλη η ποσότητα του P σχημάτιζε αποκλειστικά H_3PO_4 σύμφωνα με την εξίσωση (I) θα σχηματίζονταν (0,25/3) mol NO(g) ≠ 0,07. Επομένως, ένα μέρος του P οξειδώνεται προς H_3PO_4 και ένα άλλο μέρος προς H_3PO_3.

γ) i. Έστω ότι αντιδρούν α mol P σύμφωνα με την (I) και β mol P σύμφωνα με την (II). Ισχύουν: α + β = 0,05 και (5α/3) + β = 0,07, οπότε: α = 0,03 και β = 0,02. Επομένως, α/β = 3/2.

ii. Πολλαπλασιάζοντας την εξίσωση (II) με το 2 και προσθέτοντας κατά μέλη, προκύπτει:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 5NO$$
$$2P + 2HNO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2H_3PO_3 + 2NO$$
$$5P + 7HNO_3 + 4H_2O \longrightarrow 3H_3PO_4 + 2H_3PO_3 + 7NO$$

8. Ο υδράργυρος (Hg) είναι πολύ τοξικό μέταλλο αρκετά διαδεδομένο στη φύση. Οι αριθμοί του οξείδωσης είναι +1 **και** +2.

α) Να ισοσταθμίσετε τις αντιδράσεις που ακολουθούν συμπληρώνοντας με την ένωση (X) που λείπει.

i. $Hg + K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow HgCl + CrCl_3 + X + H_2O$

ii. $Hg + K_2Cr_2O_7 + HCl \longrightarrow HgCl_2 + CrCl_3 + X + H_2O$

β) 25 mL **διαλύματος** $K_2Cr_2O_7$ 1/3 M **αντιδρούν πλήρως με** 0,05 mol **μεταλλικού υδραργύρου (**Hg**), παρουσία** HCl**, παράγοντας ένωση του τύπου** $HgCl_x$**, καθώς επίσης και** $CrCl_3$**,** KCl **και** H_2O**. Να υπολογιστεί η τιμή του** x.

γ) Αν η οξείδωση του Hg **γίνει σε διαφορετικές συνθήκες, ώστε να παράγεται μίγμα χλωριούχων ενώσεων μονοσθενούς (**HgCl**) και δισθενούς** Hg ($HgCl_2$) **και τα** 0,05 mol Hg **οξειδώνονται πλήρως από** 45 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1/3 M **παρουσία** HCl**, να υπολογιστεί το** % **ποσοστό του** Hg **που οξειδώνεται σε δισθενή** Hg**.**

Σημείωση: Ο χλωριούχος υδράργυρος (I) έχει τύπο Hg_2Cl_2 αλλά αυτό δεν μας ενδιαφέρει (και δεν μπορούμε να το ξέρουμε εξ' άλλου)!

ΛΥΣΗ

α) i. $6Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 6HgCl + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

ii. $3Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 3HgCl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

β) Το διάλυμα του $K_2Cr_2O_7$ περιέχει $n = 0{,}025/3$ mol $K_2Cr_2O_7$.

$$6Hg + xK_2Cr_2O_7 + 14xHCl \longrightarrow 6HgCl_x + 2xCrCl_3 + 2xKCl + 7xH_2O$$
$$0{,}05 \quad (x/6)\cdot 0{,}05$$

Ισχύει: $\frac{x}{6}\cdot 0{,}05 = \frac{0{,}025}{3}$

Επομένως: x = 1.

γ) Έστω ότι από τα 0,05 mol Hg, y mol οξειδώνονται σε δισθενή υδράργυρο ($HgCl_2$) και τα υπόλοιπα (0,05 – y) mol οξειδώνονται σε μονοσθενή (HgCl).

$$3Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 3HgCl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$$
$$y \qquad y/3$$

$$6Hg + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \longrightarrow 6HgCl + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$$
$$(0{,}05 - y) \quad (0{,}05 - y)/6$$

$$\frac{y}{3} + \frac{0{,}05 - y}{6} = \frac{0{,}045}{3},\ y = 0{,}04 \text{ mol}$$

Το ποσοστό του Hg που οξειδώνεται σε δισθενή είναι:

$$\frac{0{,}04}{0{,}05}\cdot 100 = 80\%$$

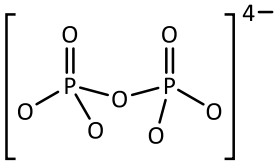
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

9.1. Στην αντίδραση, $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$:
Α) ο Cu προσλαμβάνει ηλεκτρόνια και άρα οξειδώνεται
Β) ο Cu αποβάλλει ηλεκτρόνια και άρα ανάγεται
Γ) ο Zn προσλαμβάνει ηλεκτρόνια και άρα οξειδώνεται
Δ) ο Zn αποβάλλει ηλεκτρόνια και άρα οξειδώνεται

9.2. Στις ομοιοπολικές ενώσεις ο ΑΟ κάθε ατόμου ισούται με:
Α) το ηλεκτρικό του φορτίο
Β) το φαινομενικό του φορτίο μετά την απόδοση των κοινών ηλεκτρονίων στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα
Γ) τον αριθμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής του στιβάδας
Δ) τον αριθμό των ηλεκτρονίων που συνεισφέρει το άτομο

9.3. Στην ιοντική ένωση NaCl το Cl έχει ΑΟ = −1 καθόσον:
Α) κατά τη δημιουργία του δεσμού αποβάλλει ένα e^-
Β) η ένωση είναι ιοντική και το Cl έχει πραγματικό φορτίο −1
Γ) είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το Na
Δ) το Cl εμφανίζει πάντα ΑΟ = −1

9.4. Το πυροφωσφορικό ιόν έχει τη διπλανή δομή. Ποιος ο αριθμός οξείδωσης του P στο ιόν αυτό;
Α) +5 Β) +4 Γ) +3 Δ) −4



9.5. Ποια από τις παρακάτω εκφράσεις δίνει τον αριθμό οξείδωσης του στοιχείου X σε ένα οξοοξύ με τύπο H_mXO_n;
Α) 2n – m Β) m – 2n Γ) m + 2n Δ) 2m – n

9.6. Ο ΑΟ του οξυγόνου στις χημικές ενώσεις CO_2, H_2O_2, OF_2 είναι, αντίστοιχα:
Α) −2, +2 και +2 Β) −2, +1 και +1
Γ) −2, −1 και +2 Δ) +2, −1 και −2 [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

9.7. Το ιόν $[Cu(CN)_4]^{2-}$ περιέχει ένα κατιόν χαλκού και 4 ανιόντα CN^-. Ποιος ο ΑΟ του χαλκού στο $[Cu(CN)_4]^{2-}$;
Α) +4 Β) −2 Γ) +1 Δ) +2

9.8. Ποιοι οι αριθμοί οξείδωσης του N στο άλας NH_4NO_3;
Α) −4 και −3 Β) −1 και +3 Γ) −3 και +3 Δ) −3 και +5

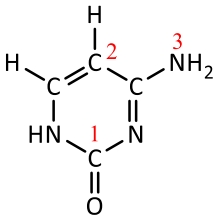
9.9. Σε ποια από τις παρακάτω ενώσεις ο ΑΟ του C είναι 0;
Α) CCl_4 Β) CO Γ) CH_4 Δ) CH_2Cl_2

9.10. Στην αντίδραση, $Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO$, τα άτομα του Cl:
Α) μόνο οξειδώνονται Β) μόνο ανάγονται
Γ) άλλα οξειδώνονται και άλλα ανάγονται
Δ) ούτε οξειδώνονται ούτε ανάγονται [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

9.11. Ποια από τις αντιδράσεις δεν είναι οξειδοαναγωγική;
Α) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ Β) $Br_2 + 2NaI \rightarrow 2NaBr + I_2$
Γ) $2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$ Δ) $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

9.12. Ποια από τις εξισώσεις που ακολουθούν παριστάνει σωστά μία οξείδωση;
Α) $Ag(s) + e^- \rightarrow Ag^+(aq)$ Β) $Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$
Γ) $Ag^+(aq) \rightarrow Ag(s) + e^-$ Δ) $Ag(s) \rightarrow Ag^+(aq) + e^-$

9.13. Το διπλανό μόριο είναι η κυτοσίνη, μία από τις βάσεις του DNA. Οι ΑΟ των ατόμων της κυτοσίνης που επισημαίνονται με τους αριθμούς 1, 2 και 3 είναι, αντίστοιχα:
Α) +4, −1, −3 Β) +4, 0, −3
Γ) −4, 0, −2
Δ) Κανένας από τους παραπάνω συνδυασμούς



9.14. Στην αντίδραση, $3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$:
Α) το N οξειδώνεται και το H ανάγεται
Β) το N οξειδώνεται και το O δρα ως οξειδωτικό
Γ) ορισμένα άτομα N οξειδώνονται ενώ άλλα ανάγονται
Δ) δεν παρατηρείται ούτε οξείδωση ούτε αναγωγή

9.15. Για την αντίδραση που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση, $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$, ποια από τις ακόλουθες προτάσεις είναι σωστή;
Α) Το Na δρα ως αναγωγικό Β) Το Cl_2 οξειδώνεται
Γ) Το Na ανάγεται Δ) Το Cl_2 δρα ως αναγωγικό
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

9.16. Θεωρείστε τις παρακάτω αντιδράσεις (1) και (2).
$H_2O_2 + 2HI \rightarrow I_2 + 2H_2O$ (1)
$HOCl + H_2O_2 \rightarrow H_3O^+ + Cl^- + O_2$ (2)
Στις αντιδράσεις αυτές το H_2O_2 λειτουργεί ως:
Α) οξειδωτικό και στις δύο περιπτώσεις
Β) οξειδωτικό στην (1) και ως αναγωγικό στη (2)
Γ) οξειδωτικό στη (2) και ως αναγωγικό στην (1)
Δ) αναγωγικό και στις δύο περιπτώσεις

9.17. 0,3 mol μεταλλικού Al οξειδώνονται πλήρως προς ιόντα Al^{3+}. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που αποβάλλει η παραπάνω ποσότητα του Al θα είναι ίσος με:
Α) 3 Β) $0,3/N_A$ Γ) N_A Δ) $0,9 \cdot N_A$
N_A (αριθμός Avogadro) = $6,022 \cdot 10^{23}$.

9.18. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή όχι (Λ).
α) Η αποβολή ηλεκτρονίων χαρακτηρίζεται ως αναγωγή.
β) Αριθμός οξείδωσης ενός ατόμου σε μια οποιαδήποτε ένωση, μοριακή ή ιοντική, ονομάζεται το πραγματικό φορτίο του ατόμου.
γ) Η αντίδραση: $N_2O_4(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ είναι αντίδραση διάσπασης και επομένως είναι οξειδοαναγωγική.
δ) Ο ΑΟ του Η στις ενώσεις του είναι +1 εκτός από τις ενώσεις του με μέταλλα στις οποίες ο ΑΟ του Η είναι −1.
ε) Στις αντιδράσεις, $S + O_2 \rightarrow SO_2$ και $H_2 + S \rightarrow H_2S$, το S λειτουργεί ως αναγωγικό και ως οξειδωτικό, αντίστοιχα.
στ) Σε κάθε οξείδωση παρατηρείται πραγματική αποβολή ηλεκτρονίων από το στοιχείο που οξειδώνεται.

ζ) Για να γίνει οξείδωση δεν είναι απαραίτητο το οξυγόνο αλλά οποιοδήποτε ηλεκτραρνητικό στοιχείο.
θ) Στην ένωση $CH_3-CH_2-O-CH_3$, τα άτομα άνθρακα από αριστερά προς τα δεξιά έχουν αριθμούς οξείδωσης −2, −1 και −3, αντίστοιχα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]
η) Στην αντίδραση, $Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$, το H_2 είναι αναγωγικό.
ι) Γενικά, τα μέταλλα, όταν συμμετέχουν ως αντιδρώντα με τη στοιχειακή τους μορφή, λειτουργούν ως αναγωγικά.
κ) Ένα χημικό στοιχείο έχει ΑΟ = 0 μόνο αν είναι στη στοιχειακή του μορφή.

9.19. α) Να υπολογίσετε αλγεβρικά τον ΑΟ του C στις παρακάτω ενώσεις: C_2H_6, HCHO, HCOOH και $(COOH)_2$.
β) Να γράψετε τους αριθμούς οξείδωσης όλων των ατόμων C στην ένωση 3-βουτινάλη: $HC\equiv C-CH_2CH=O$.

9.20. Το H_2O_2 αντιδρά με την ουσία Χ και προκύπτουν ως προϊόντα το S και το H_2O.
α) Ποια από τις παρακάτω μπορεί να είναι η ουσία Χ;
i. H_2SO_4 ii. H_2SO_3 iii. SO_3 iv. H_2S
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

9.21. Να εξηγήσετε αν η αντίδραση, $2HCH=O + NaOH \rightarrow HCOONa + CH_3OH$ είναι οξειδοαναγωγική ή όχι.

9.22. Στην αντίδραση που ακολουθεί ένα από τα αντιδρώντα σώματα έχει αντικατασταθεί με το γράμμα Χ.

$$3X + 2H_2O \rightarrow 4HNO_3 + 2NO$$

α) Ποιος ο χημικός τύπος της ένωσης Χ;
β) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική.

9.23. Η παραγωγή της ηλεκτρικής ενέργειας στις μπαταρίες τύπου Leclanché βασίζεται στην αντίδραση:

$$Zn + MnO_2 + NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + MnO(OH) + NH_3$$

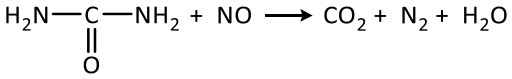
α) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική.
β) Να ισοσταθμίσετε την αντίδραση.

9.24. Δίνεται η χημική εξίσωση της αντίδρασης:

$$FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + HCl \rightarrow FeCl_3 + CrCl_3 + KCl + H_2O$$

α) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω χημική εξίσωση.
β) Να προσδιορίσετε ποιο σώμα είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό, αιτιολογώντας τις απαντήσεις σας.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

9.25. Η ουρία, H_2NCONH_2, με τη μορφή κόκκων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη δέσμευση του τοξικού αερίου NO(g) από βιομηχανικά καυσαέρια, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση που ακολουθεί.



α) Να σημειώσετε τους ΑΟ του N και του C στην ουρία.
β) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω χημική εξίσωση.

9.26. Η αντίδραση που ακολουθεί διεξάγεται κατά τη λειτουργία του αερόσακου επιβατικού αυτοκινήτου.

$$Na(s) + KNO_3(s) \rightarrow K_2O(s) + Na_2O(s) + N_2(g)$$

α) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική, αναφέροντας τις μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης καθώς και το αναγωγικό και το οξειδωτικό σώμα.
β) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω αντίδραση.

9.27. Να ισοσταθμίσετε με τους κατάλληλους συντελεστές τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις που ακολουθούν.
1) $Al + Cu(NO_3)_2 \rightarrow Al(NO_3)_3 + Cu$
2) $HNO_3 + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$
3) $P_4 + H_2O + HClO \rightarrow H_3PO_4 + HCl$
4) $SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$
5) $H_2O_2 + FeCl_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + H_2O$
6) $Cl_2 + KOH \rightarrow KCl + KClO_3 + H_2O$
7) $CaOCl_2 + NH_3 \rightarrow CaCl_2 + N_2 + H_2O$
8) $HNO_3 + H_2O_2 \rightarrow NO + O_2 + H_2O$
9) $KMnO_4 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + KCl + H_2O$
10) $KMnO_4 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O_2 + K_2SO_4 + H_2O$
11) $K_2Cr_2O_7 + H_2S + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + S + K_2SO_4 + H_2O$
12) $KMnO_4 + SO_2 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow MnSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$
13) $Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NO + H_2O$
14) $K_2Cr_2O_7 + SnCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + SnCl_4 + KCl + H_2O$
15) $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$
16) $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow P_4 + CO + CaSiO_3$
17) $NaI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + Na_2SO_4 + H_2S + H_2O$
18) $HgS + HNO_3 + HCl \rightarrow HgCl_2 + NO + S + H_2O$
19) $NH_3 + Cl_2 \rightarrow NH_4Cl + N_2$
20) $KMnO_4 + NH_3 \rightarrow KNO_3 + MnO_2 + KOH + H_2O$
21) $Cr_2O_7^{2-} + (COOH)_2 + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + CO_2 + H_2O$

Προβλήματα

9.28. Να υπολογίσετε τον όγκο διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,2 M για την πλήρη αντίδραση με 120 mL διαλύματος $FeCl_2$ 1 M, παρουσία HCl. Δίνεται η μη ισοσταθμισμένη αντίδραση:

$$K_2Cr_2O_7 + FeCl_2 + HCl \rightarrow CrCl_3 + FeCl_3 + KCl + H_2O$$

9.29. Στερεό μάζας 4,52 g αποτελείται από $FeCl_2$ και $FeCl_3$, και αντιδρά πλήρως με 20 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, παρουσία HCl. Ποια η μάζα του καθενός συστατικού στο μίγμα των 4,52 g; Δίνεται η μη ισοσταθμισμένη αντίδραση:

$$KMnO_4 + FeCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + FeCl_3 + KCl + H_2O$$

9.30. 2 g δείγματος, που αποτελείται από $FeSO_4$ και άλλες αδρανείς ύλες, αποχρωματίζουν ακριβώς 20 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, οξινισμένου με H_2SO_4.
α) Ποια η %w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε $FeSO_4$;
β) Ποιος όγκος διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ συγκέντρωσης 1/3 M, οξινισμένου με H_2SO_4, αντιδρά πλήρως με τα 2 g του παραπάνω δείγματος;
Δίνονται οι μη ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις:

$$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

9.31. Αέριο μίγμα όγκου 8,96 L σε STP αποτελείται από CO και CO_2. Η ποσότητα του CO στο μίγμα αποχρωματίζει ακριβώς 400 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, οξινισμένο με H_2SO_4. Ποια η %v/v σύσταση του μίγματος; Δίνεται η μη ισοσταθμισμένη αντίδραση:

$KMnO_4 + CO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$

9.32. Το οξείδιο μετάλλου M (A_r = 56) με τύπο M_2O_x αντιδρά με τον άνθρακα, σύμφωνα με την εξίσωση:

$M_2O_x + xC \rightarrow 2M + xCO$.

α) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική.
β) Αν για την πλήρη αναγωγή 16 g του οξειδίου M_2O_x απαιτούνται 3,6 g C, ποια η τιμή του αριθμού οξείδωσης x;

9.33. 7,05 g κράματος Cu-Ag διαλύεται σε διάλυμα HNO_3, οπότε συμβαίνουν οι αντιδράσεις (χωρίς συντελεστές):

$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO + H_2O$ και

$Ag + HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO + H_2O$

α) Να ισοσταθμίσετε τις δύο παραπάνω αντιδράσεις.
β) Από τις δύο αντιδράσεις προέκυψαν 1,12 L NO(g) σε STP. Ποιες οι μάζες των δύο συστατικών του κράματος;

9.34. 16,8 g μετάλλου (M) διαλύονται πλήρως σε διάλυμα HNO_3 και προκύπτουν 6,72 L NO(g) σε STP, σύμφωνα με την εξίσωση: $M + HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_3 + NO + H_2O$.
α) Να γίνει η ισοστάθμιση μάζας της αντίδρασης.
β) Να υπολογιστεί η σχετική ατομική μάζα του μετάλλου.

9.35. Το 1774, ο Σουηδός χημικός Scheele παρασκεύασε το Cl_2(g) με βάση την αντίδραση που ακολουθεί.

$NaCl(aq) + H_2SO_4(aq) + MnO_2(s) \rightarrow$

$\rightarrow Na_2SO_4(aq) + MnCl_2(aq) + Cl_2(g) + H_2O$

α) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω εξίσωση.
β) Ποιος όγκος Cl_2(g), σε συνθήκες όπου ο γραμμομοριακός όγκος είναι V_m = 24 L, παράγεται με την ανάμιξη 50 mL NaCl 2 M με 25 mL H_2SO_4 6 M και 0,05 mol MnO_2(s);

9.36. 400 mL διαλύματος HNO_3 0,5 M αναμιγνύονται με 200 mL διαλύματος KI 0,6 M και πραγματοποιείται η αντίδραση που ακολουθεί.

$HNO_3(aq) + KI(aq) \rightarrow NO(g) + I_2(s) + KNO_3(aq) + H_2O$

α) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω αντίδραση.
β) Να υπολογίσετε τον όγκο του εκλυόμενου NO σε STP καθώς και την ποσότητα (σε mol) του παραγόμενου I_2.

9.37. Δίνεται η μη ισοσταθμισμένη εξίσωση:

$KMnO_4 + SnCl_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + SnCl_4 + A + H_2O$

α) Να συμπληρώσετε την εξίσωση με τον τύπο της ένωσης Α, καθώς και με τους κατάλληλους συντελεστές.
β) Για την οξείδωση 50 mL διαλύματος $SnCl_2$ 0,2 M προς $SnCl_4$ απαιτούνται 40 mL διαλύματος $KMnO_4$, παρουσία HCl. Ποια η συγκέντρωση του διαλύματος $KMnO_4$;
γ) Ποιος όγκος του ίδιου διαλύματος $KMnO_4$ απαιτείται για την οξείδωση 40 mL διαλύματος $FeSO_4$ 0,5 M σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη αντίδραση που ακολουθεί;

$KMnO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

$\rightarrow MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

9.38. α) Να ισοσταθμίσετε τις αντιδράσεις που ακολουθούν.

$C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$

$S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O$

β) 5,6 g στερεού μίγματος που αποτελείται από S(s) και C(s) αντιδρά πλήρως με περίσσεια πυκνού H_2SO_4 οπότε παράγονται 0,9 mol αερίου μίγματος CO_2(g) και SO_2(g). Ποιες είναι οι μάζες των δύο συστατικών του αρχικού μίγματος;

9.39. Για την αποφυγή της οξείδωσης του κρασιού προστίθεται σε αυτό κατάλληλη ποσότητα SO_2(g) που είναι αέριο διαλυτό στο νερό. Η περιεκτικότητα του SO_2(aq) στο κρασί προσδιορίζεται με την αντίδρασή του με I_2, παρουσία αμύλου ως δείκτη, σύμφωνα με την αντίδραση που ακολουθεί.

$SO_2(aq) + I_2(aq) + H_2O \rightarrow H_2SO_4(aq) + HI(aq)$

α) Να ισοσταθμίσετε την παραπάνω αντίδραση.
β) 20 mL δείγματος κρασιού αντιδρούν πλήρως με 5 mL διαλύματος I_2(aq) $8 \cdot 10^{-3}$ M, σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Ποια είναι η συγκέντρωση του κρασιού σε SO_2;
γ) Να εξετάσετε αν η περιεκτικότητα του κρασιού σε SO_2 είναι εντός προδιαγραφών. Η περιεκτικότητα του SO_2(aq) στο κρασί δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη από 210 $mg \cdot L^{-1}$.

9.40. Ποσότητα CO(g) αντιδρά πλήρως με 500 mL διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης *c*, οξινισμένου με H_2SO_4 και παρατηρείται ο σχηματισμός 5,6 L CO_2(g), σε STP.
α) Να υπολογίσετε τη μάζα του CO που αντέδρασε καθώς και τη συγκέντρωση (*c*) του διαλύματος $KMnO_4$.
Δίνεται η μη ισοσταθμισμένη αντίδραση:

$KMnO_4 + CO + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + CO_2 + K_2SO_4 + H_2O$

β) Η ίδια ποσότητα του ίδιου διαλύματος $KMnO_4/H_2SO_4$, αντιδρά πλήρως με 0,5 mol άλατος MSO_4 (M: μέταλλο) και προκύπτει νέο άλας $M_2(SO_4)_x$, καθώς επίσης και $MnSO_4$, K_2SO_4 και H_2O. Να προσδιοριστεί η τιμή του x.

9.41. Δείγμα Cu περιέχει χρυσό (Au) ως πρόσμιξη. Όλη η ποσότητα του Cu που υπάρχει σε 20 g του δείγματος αντιδρά πλήρως με διάλυμα H_2SO_4 σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (1) που ακολουθεί ενώ ο χρυσός δεν αντιδρά.

$Cu + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$ (1),

Όλη η ποσότητα του SO_2(g) που εκλύεται αντιδρά πλήρως με H_2S και σχηματίζονται 19,2 g S σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (2):

$SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$ (2)

α) Να ισοσταθμίσετε τις χημικές εξισώσεις (1) και (2).
β) Ποια η % w/w περιεκτικότητα του δείγματος σε Au;

9.42. Ο υδράργυρος (Hg) αντιδρά με διάλυμα $KMnO_4$(aq) 0,2 M οξινισμένο με H_2SO_4 παράγοντας είτε Hg_2SO_4 είτε $HgSO_4$, σύμφωνα με τις χημικές εξισώσεις (1) και (2) που ακολουθούν.

$Hg + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Hg_2SO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (1)

$Hg + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (2)

α) Να ισοσταθμίσετε τις χημικές εξισώσεις (1) και (2).
β) Αν για την οξείδωση 0,04 mol Hg προς ένα μόνο άλας του Hg απαιτήθηκαν 80 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,2 M οξινισμένου με H_2SO_4, ποιο από τα δύο άλατα του Hg σχηματίστηκε;

γ) Ίση ποσότητα του Hg (0,04 mol) αντιδρά πλήρως με 60 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,2 M οξινισμένου με H_2SO_4 παράγοντας μίγμα των δύο αλάτων Hg_2SO_4 και $HgSO_4$. Να υπολογιστεί το ποσοστό του Hg που οξειδώθηκε προς $HgSO_4$.

9.43. Με σχετικά πυκνό διάλυμα HNO_3 ο ψευδάργυρος μπορεί να οξειδωθεί παράγοντας NO(g) ή NO_2(g) σύμφωνα με τις δύο παρακάτω χημικές εξισώσεις.

$Zn(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Zn(NO_3)_2(aq) + NO(g) + H_2O(\ell)$

$Zn(s) + HNO_3(aq) \rightarrow Zn(NO_3)_2(aq) + NO_2(g) + H_2O(\ell)$

α) Να ισοσταθμίσετε τις παραπάνω εξισώσεις.
β) Ποσότητα Zn(s) μάζας 32,5 g κατεργάζεται με διάλυμα HNO_3 και προκύπτει αέριο όγκου 13,44 L σε STP συνθήκες. Να δείξετε ότι δεν σχηματίστηκε αποκλειστικά NO_2(g).
γ) Να υπολογίσετε την αναλογία mol του NO(g) και του NO_2(g) στο σχηματιζόμενο αέριο μίγμα.

9.44. Ως καύσιμο μίγμα στα διαστημόπλοια είχε χρησιμοποιηθεί παλαιότερα μίγμα υδραζίνης (N_2H_4) και τετροξειδίου του αζώτου (N_2O_4). Κατά το στάδιο της πυροδότησης, τα δύο συστατικά του μίγματος αντιδρούν σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη αντίδραση (1):

$N_2O_4(\ell) + N_2H_4(\ell) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g)$ (1)

Μικρό μέρος των αντιδρώντων σχηματίζει παράλληλα μονοξείδιο του αζώτου (NO) σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη αντίδραση (2):

$N_2O_4(\ell) + N_2H_4(\ell) \rightarrow NO(g) + H_2O(g)$ (2)

α) Να χαρακτηρίσετε τις δύο παραπάνω αντιδράσεις (1) και (2) ως οξειδοαναγωγικές ή μεταθετικές. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.
β) Να ισοσταθμίσετε τις δύο αντιδράσεις (1) και (2) με τους μικρότερους ακέραιους συντελεστές.
γ) 24 mol $N_2O_4(\ell)$ και 50 mol $N_2H_4(\ell)$ αντιδρούν με πυροδότηση. Αν κατά την αντίδραση προέκυψαν 12 mol NO, να υπολογίσετε τον αριθμό mol του N_2 καθώς και το συνολικό αριθμό mol του H_2O που σχηματίστηκαν. Και οι δύο αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες.

9.45. Στον Παρνασσό ανακαλύφθηκαν μεγάλες ποσότητες βωξίτη. Ως αποτέλεσμα, στην περιοχή εγκαταστάθηκε μία από τις μεγαλύτερες βιομηχανίες στην Ελλάδα, η βιομηχανία παραγωγής καθαρής αλουμίνας (Al_2O_3) και αλουμινίου (Al). Η μεταλλουργία του αλουμινίου περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο δεύτερο στάδιο γίνεται η παραγωγή του καθαρού αλουμινίου με ηλεκτρόλυση της καθαρής αλουμίνας παρουσία περίσσειας C(γραφίτη), σύμφωνα με την αντίδραση που αποδίδεται χωρίς συντελεστές με τη χημική εξίσωση:

$Al_2O_3(\ell) + C(s) \rightarrow Al(\ell) + CO_2(g)$ (1)

Το 2% του παραγόμενου Al συμμετέχει σε παράλληλη αντίδραση, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση χωρίς συντελεστές:

$Al(\ell) + CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3(\ell) + CO(g)$ (2)

Συγχρόνως, μέρος του παραγόμενου CO_2 της (1) αντιδρά με την περίσσεια του C, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (3) χωρίς συντελεστές: $C(s) + CO_2(g) \rightarrow CO(g)$ (3)

α) Να ισοσταθμίσετε τις χημικές εξισώσεις (1), (2), (3).
β) Να υπολογίσετε τον όγκο του CO, μετρημένο σε STP συνθήκες, που θα παραχθεί από την κατεργασία 1020 kg Al_2O_3, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση (1), αν γνωρίζετε ότι ο C που καταναλώθηκε στη χημική εξίσωση (3) ήταν 0,6 kg.

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

Χημεία και… τέρατα: «Τιτανικός: Εκατό χρόνια μοναξιάς!»

100 και πλέον χρόνια μοναξιάς (114 για την ακρίβεια) έχει το μυθικό επιβατικό πλοίο «Τιτανικός» που βυθίστηκε το 1912 στο παρθενικό του ταξίδι στο Βόρειο Ατλαντικό παρασέρνοντας στα παγωμένα του νερά πάνω από 1500 επιβάτες. Σπασμένο σε δύο μεγάλα κομμάτια, με τα βακτήρια να κατατρώγουν τα μεταλλικά του τμήματα. Οι επιστήμονες λένε ότι θα είναι ακόμη εκεί για 20-30 χρόνια ακόμη, μέχρι να μην αναγνωρίζεται πια...

Μηχανισμός διάβρωσης του σιδήρου. Όταν μία σταγόνα νερού στο οποίο είναι διαλυμένο O_2 του αέρα πέφτει σε έναν σιδερένιο σωλήνα, ο σίδηρος κάτω από τη σταγόνα οξειδώνεται, αποβάλλοντας ηλεκτρόνια: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσλαμβάνονται από κατιόντα H^+ και το O_2 στις άκρες της σταγόνας παράγοντας νερό:

$4H^+(aq) + O_2(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(\ell)$

Έτσι, όσο πιο όξινο είναι το νερό της σταγόνας τόσο πιο γρήγορη η διάβρωση με την προϋπόθεση της επαρκούς παροχής O_2. Αν το pH της σταγόνας είναι χαμηλό, αλλά δεν υπάρχει επαρκής ποσότητα οξυγόνου, συμβαίνει κάτι άλλο. Τα ηλεκτρόνια που αποβάλλονται από το σίδηρο προσλαμβάνονται από τα κατιόντα υδρογόνου (μόνο) και προκύπτει αέριο υδρογόνο: $2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$. Καθώς η διάβρωση προχωρά, το pH της σταγόνας αυξάνεται και αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων OH^-. Τα ιόντα αυτά αντιδρούν με το δισθενή σίδηρο παράγοντας αδιάλυτο υδροξείδιο του σιδήρου: $Fe^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_2(s)$. Τα ιόντα Fe^{2+} αντιδρούν επίσης με τα ιόντα H^+ και το O_2 παράγοντας Fe^{3+}:

$Fe^{2+}(aq) + 4H^+(aq) + O_2(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + 2H_2O(\ell)$

Τα ιόντα Fe^{3+} αντιδρούν με τα OH^- παράγοντας $Fe(OH)_3$: $Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq) \rightarrow Fe(OH)_3(s)$.

Το βιβλίο «Cien años de soledad, Εκατό χρόνια μοναξιάς», είναι το πιο γνωστό βιβλίο του Κολομβιανού **Γκαμπριέλ Γκαρσία Μάρκες**, ένας από τους μεγαλύτερους συγγραφείς της ισπανόφωνης αλλά και της παγκόσμιας λογοτεχνίας. Πήρε το βραβείο Νόμπελ Λογοτεχνίας το 1982 *«για τα μυθιστορήματα και τα διηγήματά του, στα οποία το φανταστικό και το πραγματικό συνδυάζονται σε έναν πλούσιο κόσμο φαντασίας, αντανακλώντας τη ζωή και τις συγκρούσεις μιας ηπείρου»*.



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9



Στις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής 1-10, να σημειώσετε απλώς τη σωστή απάντηση.

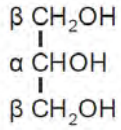
1. Σε μια χημική αντίδραση ως οξειδωτικό χαρακτηρίζεται εκείνη η χημική ουσία που περιέχει:
Α) άτομα ή ιόντα που οξειδώνονται
Β) οπωσδήποτε άτομο/άτομα οξυγόνου
Γ) άτομα ή ιόντα που μειώνεται ο αριθμός οξείδωσής τους
Δ) άτομα ή ιόντα που αποβάλλουν ηλεκτρόνια
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

2. Σε ποια από τις παρακάτω ενώσεις ο αριθμός οξείδωσης του C έχει τιμή 0;
Α) HCHO Β) HCOOH Γ) CO_2 Δ) CH_3OH
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

3. Ποιος ο ΑΟ του βαναδίου (V) στο ορθοβαναδικό αμμώνιο, $(NH_4)_3VO_4$;
Α) +1 Β) +3 Γ) +4 Δ) +5

4. Στο ιόν O_2^{2-} ο αριθμός οξείδωσης του οξυγόνου είναι:
Α) −2 Β) −1 Γ) 0 Δ) +2

5. Δίνεται η ένωση γλυκερόλη (1,2,3-προπανοτριόλη), η οποία αποτελεί την πρώτη ύλη για την παρασκευή του εκρηκτικού νιτρογλυκερίνη.



Ποιοι αριθμοί οξείδωσης αντιστοιχούν στα άτομα άνθρακα α και β;
Α) +1 στο α άτομο C και 0 στα β άτομα C
Β) 0 στο α άτομο C και 0 στα β άτομα C
Γ) 0 στο α άτομο C και −1 στα β άτομα C
Δ) +1 στο α άτομο C και +1 στα β άτομα C [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

6. Από τις ακόλουθες ενώσεις ή ιόντα μπορεί να οξειδωθεί προς το σχηματισμό S(s):
Α) το SO_2 Β) το H_2S Γ) το SO_3^{2-} Δ) το το SO_4^{2-}

7. Κατά τη μετατροπή του χρωμικού ιόντος (CrO_4^{2-}) σε διχρωμικό ιόν ($Cr_2O_7^{2-}$) ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου:
Α) δεν μεταβάλλεται
Β) αυξάνεται κατά 1
Γ) αυξάνεται κατά 3
Δ) ελαττώνεται κατά 3

8. Στους 350 °C το Na αντιδρά με την $NH_3(g)$, σύμφωνα με τη χημική εξίσωση: $2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$. Τι από τα παρακάτω ισχύει για την αντίδραση αυτή;
Α) Η NH_3 είναι το αναγωγικό σώμα
Β) Το άζωτο οξειδώνεται
Γ) Το υδρογόνο ανάγεται
Δ) Είναι μεταθετική αντίδραση

9. Το H_2S αντιδρά με το SO_2 σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη αντίδραση που ακολουθεί.

$$H_2S + SO_2 \rightarrow (X) + H_2O$$

Ποιο από τα παρακάτω μπορεί να είναι το προϊόν (X);
Α) SO_3 Β) H_2SO_3 Γ) H_2SO_4 Δ) S

10. Η μετατροπή, $AlF_6^{3-}(aq) + \lambda e^- \rightarrow Al(s) + 6F^-$ χαρακτηρίζεται ως:
Α) αναγωγή του Al και ισχύει: λ = 6
Β) αναγωγή του Al και ισχύει: λ = 3
Γ) οξείδωση του Al και ισχύει: λ = 2
Δ) οξείδωση του Al και ισχύει: λ = 3

---

11. Μία από τις πλέον δημοφιλείς εργαστηριακές ασκήσεις για τη διδασκαλία της χημείας περιλαμβάνει την αντίδραση:

$$5I^-(aq) + IO_3^-(aq) + 6H^+(aq) \rightarrow 3I_2(s) + 3H_2O(\ell)$$

α) Ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό σώμα;
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας αναφέροντας τις αντίστοιχες μεταβολές των αριθμών οξείδωσης. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

12. Μία από τις χρήσεις του $CH_4(g)$ είναι η παρασκευή του τοξικού αερίου υδροκυανίου (HCN), το οποίο συντίθεται σύμφωνα με την αντίδραση:

$$CH_4(g) + NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow HCN(g) + H_2O(g)$$

Να συμπληρώσετε την αντίδραση με τους κατάλληλους συντελεστές. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

13. Το H_2O_2 αντιδρά με διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένο με H_2SO_4, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$H_2O_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow O_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

α) Να συμπληρωθεί η παραπάνω αντίδραση με τους κατάλληλους συντελεστές (ισοστάθμιση μάζας).
β) 50 mL υδατικού διαλύματος H_2O_2 άγνωστης περιεκτικότητας αποχρωματίζει το πολύ 20 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Να υπολογιστεί η %w/v περιεκτικότητα του διαλύματος H_2O_2. Για το H_2O_2, $M_r = 34$.

……

……

……

……

……

……

……

14. Ο μεταλλικός σίδηρος μπορεί να παρασκευαστεί από το ορυκτό Fe_2O_3 με αναγωγή με CO, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$Fe_2O_3(s) + CO(g) \rightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

α) Να εξηγήσετε γιατί η αντίδραση είναι οξειδοαναγωγική και να τη συμπληρώσετε με τους κατάλληλους συντελεστές.
β) Δείγμα ορυκτού μάζας 4 g περιέχει Fe_2O_3 σε ποσοστό 80 %w/w καθώς και άλλες μη σιδηρούχες ύλες. Να υπολογίσετε τη μάζα του παραγόμενου Fe(s) που θα παραχθεί με την πλήρη αναγωγή του ορυκτού με τη βοήθεια CO. Σχετικές ατομικές μάζες, Fe:56, O:16.

……

……

……

……

……

……

……

……

……

15. Η σύγχρονη μέθοδος βιομηχανικής παρασκευής του νιτρικού οξέος στηρίζεται στην μετατροπή της αμμωνίας σε νιτρικό οξύ και περιλαμβάνει τρία στάδια. Το πρώτο στάδιο της διαδικασίας είναι η καταλυτική οξείδωση της αμμωνίας προς μονοξείδιο του αζώτου (πορεία Ostwald), που διεξάγεται στους 900°C παρουσία Pt (αντίδραση 1):

$NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow NO(g) + H_2O(g)$ (1)

Μια από τις ανεπιθύμητες αντιδράσεις που λαμβάνει χώρα στις ίδιες συνθήκες είναι η ακόλουθη (αντίδραση 2):

$NH_3(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + H_2O(g)$ (2)

α) i. Να ισοσταθμίσετε τις παραπάνω αντιδράσεις. ii. Να ορίσετε την οξειδωτική και την αναγωγική ουσία στην αντίδραση 2.
β) Λαμβάνεται δείγμα από τα προϊόντα της καταλυτικής αντίδρασης. Ακολούθως, με ψύξη απομακρύνονται οι υδρατμοί. Τελικά διαπιστώνεται ότι το αέριο μείγμα που απομένει αποτελείται αποκλειστικά από NO(g) και N_2(g). Το τελικό μείγμα διοχετεύεται σε υδατικό διάλυμα $KMnO_4$ (παρουσία H_2SO_4), όπου αντιδρά μόνο το NO(g), σύμφωνα με την αντίδραση (3):

$10NO(g) + 6KMnO_4(aq) + 9H_2SO_4(aq) \rightarrow 10HNO_3(aq) + 6MnSO_4(aq) + 3K_2SO_4(aq) + 4H_2O(\ell)$

Αν για τον πλήρη αποχρωματισμό 540 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M απαιτήθηκαν 22,4 L μείγματος NO(g) και N_2(g) σε STP, να υπολογιστεί ο βαθμός μετατροπής της NH_3 σε NO ως κλασματικός αριθμός. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]



ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4)
ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Θέμα Α

Για τις παρακάτω ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1-Α5 να γράψετε απλώς το γράμμα που αντιστοιχεί στη σωστή απάντηση.

Α1. Στο μόριο H_2, το υδρογόνο έχει αριθμό οξείδωσης (ΑΟ) ίσο με:
Α) +2 Β) −1 Γ) 0 Δ) −2

Α2. Σχετικά με την αντίδραση: $2HCH{=}O + NaOH \rightarrow HCOONa + CH_3OH$, ποια από τις προτάσεις που ακολουθούν είναι η σωστή;
Α) Το NaOH λειτουργεί ως οξειδωτικό
Β) Το NaOH λειτουργεί ως αναγωγικό
Γ) Η μεθανάλη (HCH=O) δρα ως οξειδωτικό
Δ) Η μεθανάλη (HCH=O) δρα και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό

Α3. Δίνεται η αντίδραση με τη χημική εξίσωση που ακολουθεί.

$$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$$

Στην αντίδραση αυτή:
Α) το νάτριο οξειδώνεται Β) το άζωτο οξειδώνεται Γ) το υδρογόνο οξειδώνεται
Δ) δεν υπάρχουν μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης (μεταθετική αντίδραση)

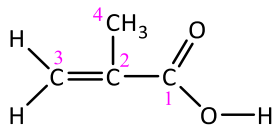
Α4. Στην ένωση H−Br, το Br έχει αρνητικό αριθμό οξείδωσης γιατί:
Α) το Br έχει προσλάβει δύο ηλεκτρόνια και έχει πραγματικό φορτίο −2
Β) όλα τα αλογόνα έχουν στις ενώσεις τους αριθμό οξείδωσης −1
Γ) η ένωση είναι ιοντική στην οποία το Br έχει πραγματικό φορτίο −1
Δ) είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το Η

Α5. Σε μία ένωση του C του τύπου CHX_3, ο αριθμός οξείδωσης του C είναι ίσος με +2. Επομένως:
Α) το Χ είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από τον C
Β) το Χ είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από τον C
Γ) το στοιχείο Χ έχει αριθμό οξείδωσης ίσο με −3
Δ) το στοιχείο Χ έχει αριθμό οξείδωσης ίσο με +3

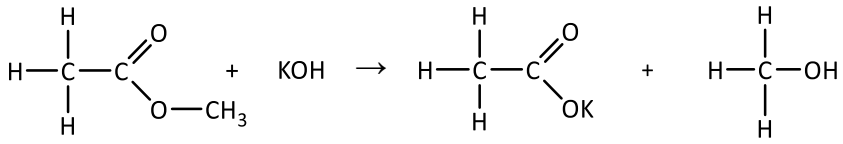
Α6. *Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ).*
α) Σε μία οξειδοαναγωγική αντίδραση, η συνολική μεταβολή του ΑΟ του οξειδωτικού ισούται με τη συνολική μεταβολή του ΑΟ του αναγωγικού.
β) Στην αντίδραση, $2Ag^+ + Cu \rightarrow 2Ag + Cu^{2+}$, κάθε ιόν Ag^+ προσλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο και επομένως ο άργυρος ανάγεται.
γ) Στην ένωση NaH το Η έχει ΑΟ = −1.
δ) Η αντίδραση, $CH{\equiv}CH + 2HCl \rightarrow CH_3CHCl_2$, χαρακτηρίζεται ως οξειδοαναγωγική.
ε) Η αντίδραση, $PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$, είναι μεταθετική, καθώς δεν εμφανίζεται μεταβολή του αριθμού οξείδωσης σε κανένα από τα στοιχεία που συμμετέχουν.

Θέμα Β

Β1. α) Να γράψετε τους αριθμούς οξείδωσης και των τεσσάρων ατόμων C της ένωσης που ακολουθεί (μεθυλοπροπενικό οξύ).



β) Να χαρακτηρίσετε την αντίδραση που ακολουθεί ως οξειδοαναγωγική ή μεταθετική.



Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

Β2. Τα ιόντα MnO_4^- αντιδρούν με τα ιόντα SO_3^{2-} σύμφωνα με την εξίσωση:

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

i. Ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό σώμα;

ii. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας αναφέροντας τις σχετικές μεταβολές των αριθμών οξείδωσης.

Β3. Να μεταφέρετε τις χημικές εξισώσεις των επόμενων χημικών αντιδράσεων στο γραπτό σας, συμπληρώνοντας τους συντελεστές (μικρότεροι δυνατοί ακέραιοι αριθμοί).

α) $Hg + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Hg_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$

β) $Zn + HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

γ) $Co + KNO_3 + HCl \rightarrow NO + CoCl_2 + KCl + H_2O$

Θέμα Γ

Γ1. Το πεντοξείδιο του ιωδίου, $I_2O_5(s)$, αντιδρά με το $CO(g)$ οπότε παράγονται ως προϊόντα $CO_2(g)$ και $I_2(s)$. Να υπολογίσετε τη μάζα του $I_2O_5(s)$ σε g που απαιτείται για πλήρη αντίδραση με 1,12 L $CO(g)$ σε STP. Σχετικές ατομικές μάζες, I:127, O:16.

Γ2. Στερεό δείγμα αποτελείται από C και S. 11,2 g του δείγματος κατεργάζεται με περίσσεια H_2SO_4 οπότε τα δύο συστατικά του αντιδρούν πλήρως σύμφωνα με τις μη ισοσταθμισμένες χημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$$C + H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + SO_2 + H_2O$$

$$S + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Παράγεται έτσι αέριο μίγμα $CO_2(g)$ και $SO_2(g)$ στο οποίο προσδιορίστηκαν 0,4 mol $CO_2(g)$.

α) Να ισοσταθμίσετε τις παραπάνω δύο χημικές εξισώσεις.

β) Να υπολογίσετε την ποσότητα (σε mol) του άλλου συστατικού του αέριου μίγματος.

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, S:32.

Γ3. Δίνονται τα διαλύματα:
Υ1: Διάλυμα H_2O_2 περιεκτικότητας 17% w/v και όγκου 400 mL.
Υ2: Διάλυμα HI.
Τα διαλύματα αναμιγνύονται, οπότε το H_2O_2 αντιδρά πλήρως σύμφωνα με την αντίδραση:

$$H_2O_2(aq) + HI(aq) \rightarrow I_2(s) + H_2O(\ell)$$

α) Να συμπληρωθούν οι συντελεστές τις αντίδρασης.
β) Να σημειώσετε το οξειδωτικό και το αναγωγικό σώμα.
γ) Να υπολογίσετε τα mol του παραγόμενου ιωδίου. Σχετικές ατομικές μάζες, H:1, O:16.

Θέμα Δ

Δ1. Ποσότητα CO(g) αντιδρά πλήρως με 500 mL διαλύματος $KMnO_4$, οξινισμένου με H_2SO_4 και παρατηρείται ο σχηματισμός 5,6 L CO_2(g), σε STP.
α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να σημειώσετε ποιο είναι το οξειδωτικό και ποιο το αναγωγικό σώμα.
β) Να υπολογίσετε τη μάζα του CO που αντέδρασε. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, O:16.
γ) Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος του $KMnO_4$.
δ) Η ίδια ποσότητα του παραπάνω διαλύματος $KMnO_4$, οξινισμένου με H_2SO_4, αντιδρά πλήρως με 0,5 mol άλατος του τύπου MSO_4 (M: μέταλλο) και προκύπτει νέο άλας με τύπο $M_2(SO_4)_x$, στο οποίο το μέταλλο M έχει ΑΟ = x. Να υπολογίσετε την τιμή του x.

Δ2. Το αέριο χλώριο αντιδρά με θερμό διάλυμα NaOH, σύμφωνα με τη μη ισοσταθμισμένη εξίσωση:

$$Cl_2(g) + NaOH(aq) \rightarrow NaCl(aq) + NaClO_3(aq) + H_2O(\ell)$$

Η αντίδραση χρησιμοποιείται για την παραγωγή $NaClO_3$. Να υπολογίσετε τον όγκο του Cl_2(g) μετρημένο σε STP που πρέπει να αντιδράσει πλήρως με το NaOH(aq) ώστε να προκύψουν 0,2 mol $NaClO_3$.

Δ3. Ο προσδιορισμός της % w/w καθαρότητας ενός στερεού δείγματος νιτρώδους καλίου, KNO_2, περιλαμβάνει αρχικά την αντίδραση των νιτρωδών ιόντων (NO_2^-) με περίσσεια οξινισμένου διαλύματος θειικού δημητρίου (IV), $Ce(SO_4)_2$. Στη συνέχεια η ποσότητα του $Ce(SO_4)_2$ που δεν αντέδρασε προσδιορίζεται με την αντίδραση με διάλυμα Fe^{2+}. Οι μη ισοσταθμισμένες αντιδράσεις που διεξάγονται είναι οι εξής:

$$Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow Ce^{3+} + NO_3^- + H^+$$

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

α) Να ισοσταθμίσετε τις παραπάνω δύο αντιδράσεις.
0,5 g δείγματος KNO_2 διαλύεται σε νερό σχηματίζοντας διάλυμα όγκου 100 mL. 10 mL από το διάλυμα αυτό προστίθεται σε 25 mL οξινισμένου διαλύματος $Ce(SO_4)_2$ 0,11 M. Για την αντίδραση της περίσσειας του $Ce(SO_4)_2$ απαιτήθηκαν 16,5 mL διαλύματος $FeSO_4$ 0,1 M.
β) Να υπολογίσετε την καθαρότητα του δείγματος σε KNO_2. Οι υπόλοιπες ουσίες του στερεού δείγματος θεωρούνται αδρανείς. Για το KNO_2, $M_r = 85$.

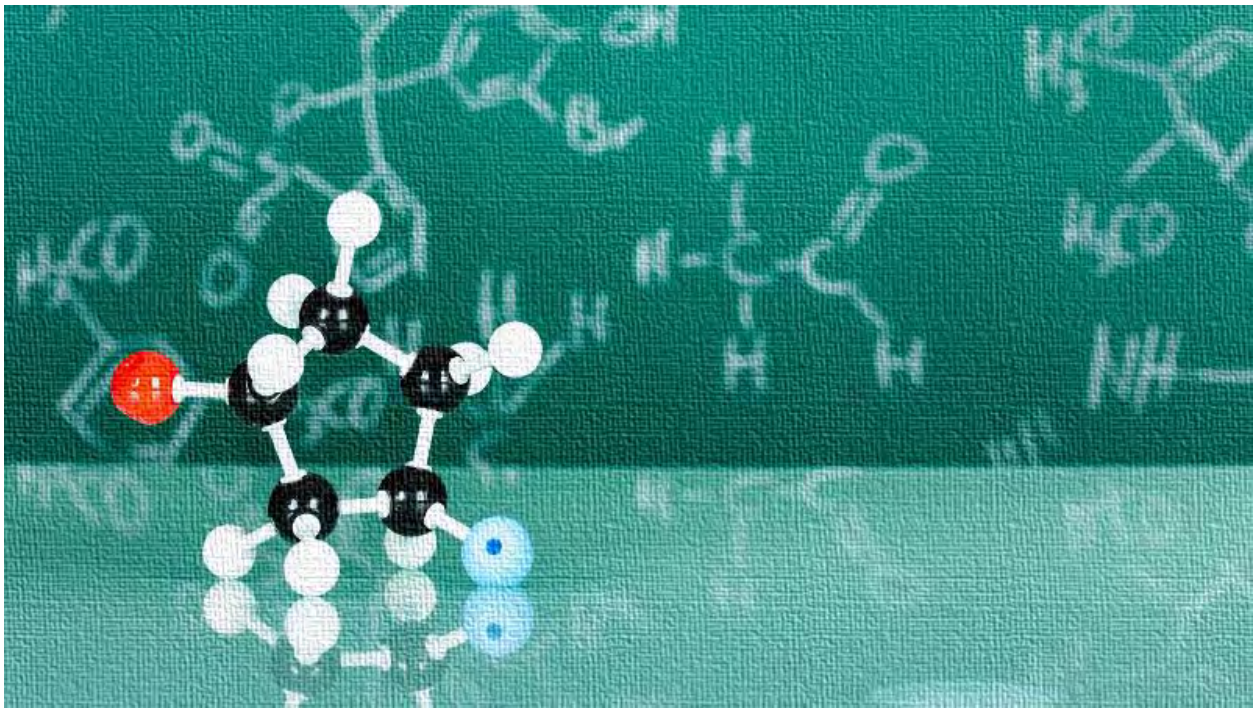
.....

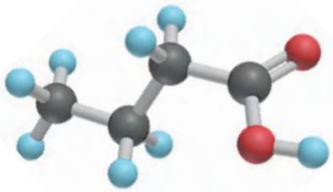
.....

.....

.....

Οργανική Χημεία





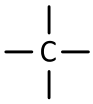


10 Εισαγωγή στην Οργανική Χημεία

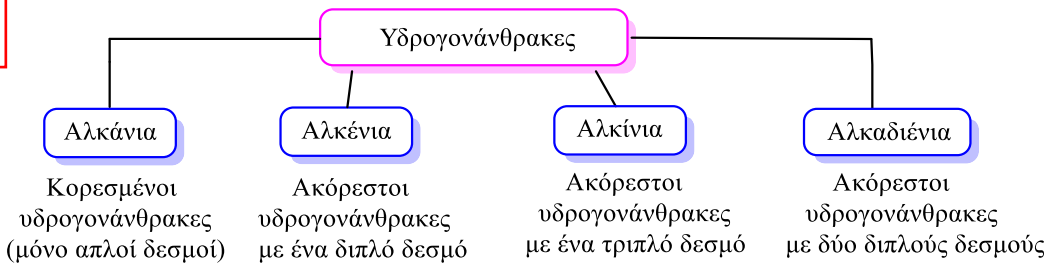
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων

Ο άνθρακας (C) είναι τετρασθενές στοιχείο.



Ως υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζονται οι οργανικές ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από C και H. Οι σπουδαιότερες ομόλογες σειρές των υδρογονανθράκων είναι οι εξής:



Γενικοί μοριακοί τύποι:

Αλκάνια: C_vH_{2v+2} ($v \geq 1$)	Αλκίνια: C_vH_{2v-2} ($v \geq 2$)
Αλκένια: C_vH_{2v} ($v \geq 2$)	Αλκαδιένια: C_vH_{2v-2} ($v \geq 3$)

Πρώτα μέλη

Αλκάνια: CH_4 (μεθάνιο), CH_3CH_3 (αιθάνιο), $CH_3CH_2CH_3$ (προπάνιο) κτλ.
Αλκένια: $CH_2{=}CH_2$ (αιθένιο ή αιθυλένιο), $CH_3CH{=}CH_2$ (προπένιο ή προπυλένιο) κτλ.
Αλκίνια: $CH{\equiv}CH$ (αιθίνιο ή ακετυλένιο), $CH_3C{\equiv}CH$ (προπίνιο) κτλ.
Αλκαδιένια: $CH_2{=}C{=}CH_2$ (προπαδιένιο), $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (1,3-βουταδιένιο) κτλ.

2. Χαρακτηριστικές ομάδες και ομόλογες σειρές

Χαρακτηριστική (ή λειτουργική) Ομάδα (Χ.Ο.) είναι άτομα ή συγκροτήματα ατόμων στα οποία οφείλονται οι κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες των μελών μιας ομόλογης σειράς οργανικών ενώσεων, π.χ. το υδροξύλιο (−OH) στις αλκοόλες, το καρβοξύλιο (−COOH) στα καρβοξυλικά οξέα κτλ.

Με τον όρο **ομόλογη σειρά** εννοούμε ένα σύνολο οργανικών ενώσεων με κοινά χαρακτηριστικά γνωρίσματα, όπως ανάλογη σύνταξη και την ίδια Χ.Ο., τον ίδιο Γενικό Μοριακό Τύπο (Γ.Μ.Τ.), παρόμοιους τρόπους παρασκευής και ανάλογες χημικές ιδιότητες. Κάθε μέλος της σειράς διαφέρει από το προηγούμενο και το επόμενο κατά τη δισθενή ομάδα $-CH_2-$.

Παράδειγμα: Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες, Χ.Ο.: $-OH$ (υδροξύλιο), Γ.Μ.Τ.: $C_\nu H_{2\nu+1}OH$ ($\nu \geq 1$).

Συντακτικός τύπος	Ονομασία	M_r
CH_3OH	μεθανόλη ($\nu = 1$)	32
$CH_3\mathbf{CH_2}OH$	αιθανόλη ($\nu = 2$)	46
$CH_3CH_2\mathbf{CH_2}OH$	1-προπανόλη ($\nu = 3$)	60
$CH_3CH_2CH_2\mathbf{CH_2}OH$	1-βουτανόλη ($\nu = 4$)	74

3. Ρίζες αλκύλια (ή αλκυλόριζες)

Αν από το γενικό μοριακό τύπο των αλκανίων αφαιρεθεί ένα άτομο υδρογόνου απομένει ο γενικός τύπος της μονοσθενούς ομάδας,

$$C_\nu H_{2\nu+2} \xrightarrow{-H} C_\nu H_{2\nu+1}-$$

που ονομάζεται γενικά **αλκύλιο** και συμβολίζεται γενικά με το γράμμα R (Radical = ρίζα). Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C που συνδέονται με το τρισθενές άτομο C, τα αλκύλια διακρίνονται σε πρωτοταγή, δευτεροταγή ή τριτοταγή.

ΠΙΝΑΚΑΣ: Κυριότερα αλκύλια (*)

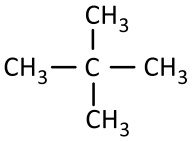
ΑΛΚΑΝΙΟ	ΑΛΚΥΛΙΟ	ΟΝΟΜΑΣΙΑ ΑΛΚΥΛΙΩΝ
CH_4	CH_3-	μεθύλιο
CH_3CH_3	CH_3CH_2-	αιθύλιο
$\mathbf{CH_3}CH_2\mathbf{CH_3}$	$CH_3CH_2CH_2-$ CH_3CHCH_3 ή $(CH_3)_2CH-$	προπύλιο ισοπροπύλιο
$\mathbf{CH_3}CH_2CH_2\mathbf{CH_3}$	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$ $CH_3CHCH_2CH_3$	βουτύλιο δευτεροταγές βουτύλιο
CH_3CHCH_3 (CH$_3$)	CH_3CHCH_2- ή $(CH_3)_2CHCH_2-$ $CH_3-C(CH_3)_2-$ ή $(CH_3)_3C-$	ισοβουτύλιο τριτοταγές βουτύλιο

αιθύλιο: πρωτοταγές αλκύλιο
ισοπροπύλιο: δευτεροταγές
τριτοταγές βουτύλιο: τριτοταγές

(*) Να γίνει απομνημόνευση του πίνακα.

4. Κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες - Κορεσμένοι μονοαιθέρες

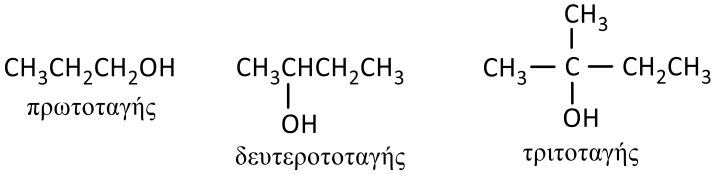
Ως πρωτοταγές χαρακτηρίζεται ένα άτομο C που συνδέεται άμεσα μόνο με ένα άλλο άτομο C, ως δευτεροταγές αυτό που ενώνεται με δύο άλλα άτομα C, ενώ ως τριτοταγές αυτό που ενώνεται με τρία άλλα άτομα C. Προφανώς, υπάρχει και τεταρτοταγές άτομο άνθρακα, αλλά όχι και τεταρτοταγής αλκοόλη!



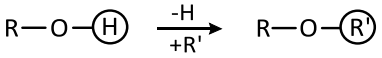
Είδαμε ότι οι **κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες** είναι οργανικές ενώσεις που περιέχουν ένα **−OH** (υδροξύλιο) ως χαρακτηριστική ομάδα, ενώ διαθέτουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα.

Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_vH_{2v+1}OH}$, ν ≥ 1. Πρώτα μέλη: CH_3OH (μεθανόλη), CH_3CH_2OH (αιθανόλη ή οινόπνευμα).

Οι αλκοόλες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς, ανάλογα με το αν το υδροξύλιο ενώνεται με πρωτοταγές, δευτεροταγές ή τριτοταγές άτομο άνθρακα, αντίστοιχα.



Οι **κορεσμένοι μονοαιθέρες** είναι οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν θεωρητικά από τις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες με αντικατάσταση του ατόμου **H** του **–OH** με ένα άλλο αλκύλιο, ίδιο ή διαφορετικό με το προηγούμενο:



Όταν τα δύο αλκύλια είναι ίδια ο αιθέρας χαρακτηρίζεται ως απλός, ενώ στην αντίθετη περίπτωση ως μικτός.

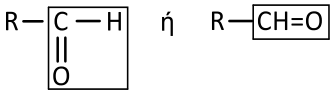
Γενικός μοριακός τύπος: $\mathbf{C_vH_{2v+2}O}$ (ν ≥ 2). Πρώτα μέλη: CH_3OCH_3 (διμεθυλαιθέρας), $CH_3CH_2OCH_3$ (αιθυλομεθυλαιθέρας) κτλ.

5. Καρβονυλικές ενώσεις

Οι καρβονυλικές ενώσεις διαθέτουν τη δισθενή χαρακτηριστική ομάδα καρβονύλιο:



Οι καρβονυλικές ενώσεις διακρίνονται σε **αλδεΰδες** και σε **κετόνες**. Στην περίπτωση κατά την οποία η μία τουλάχιστον ελεύθερη μονάδα σθένους του καρβονυλίου συνδέεται με άτομο H, προκύπτουν οι κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΰδες:

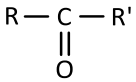


RCHO ή $C_vH_{2v+1}\mathbf{CHO}$ (ν ≥ 0). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_vH_{2v}O}$ (ν ≥ 1).

Πρώτα μέλη: HCHO (μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη), CH_3CHO (αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη) κτλ.

CH_3COCH_3
προπανόνη ή ακετόνη
$CH_3CH_2COCH_3$
2-βουτανόνη ή πιο απλά βουτανόνη

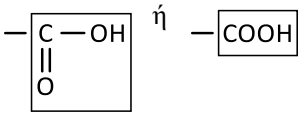
Στην περίπτωση που **και οι δύο** μονάδες σθένους του καρβονυλίου συνδέονται με αλκύλια προκύπτουν οι κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες:



$C_\mu H_{2\mu+1}COC_\omega H_{2\omega+1}$ (μ, ω ≥ 1). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_vH_{2v}O}$ (ν ≥ 3). Πρώτα μέλη: CH_3COCH_3 (προπανόνη ή ακετόνη), $CH_3COCH_2CH_3$ (2-βουτανόνη) κτλ.

6. Κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά (ή λιπαρά) οξέα

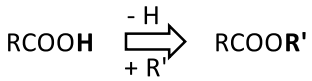
Οι ενώσεις αυτές διαθέτουν **ένα** καρβοξύλιο ως χαρακτηριστική ομάδα,



ενώ διαθέτουν μόνο απλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων C.
RCOOH ή $C_vH_{2v+1}COOH$ (ν ≥ 0). Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_vH_{2v}O_2}$ (ν ≥ 1). Πρώτα μέλη: HCOOH (μεθανικό ή μυρμηκικό οξύ), CH_3COOH (αιθανικό ή οξικό οξύ) κτλ.

7. Εστέρες

Λέγονται έτσι οι οργανικές ενώσεις που προκύπτουν θεωρητικά από τα καρβοξυλικά οξέα, με αντικατάσταση του Η της –COO**H** με ένα αλκύλιο R΄:



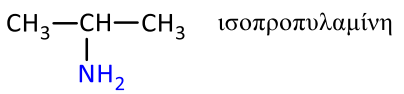
$C_\mu H_{2\mu+1}COOC_yH_{2y+1}$ (μ ≥ 0, y > 0), Γ.Μ.Τ.: $\mathbf{C_vH_{2v}O_2}$ (ν ≥ 2).
Πρώτα μέλη: $HCOOCH_3$ (μεθανικός μεθυλεστέρας), $HCOOCH_2CH_3$ (μεθανικός αιθυλεστέρας), CH_3COOCH_3 (αιθανικός ή οξικός μεθυλεστέρας) κτλ.

8. Αλκυλαλογονίδια

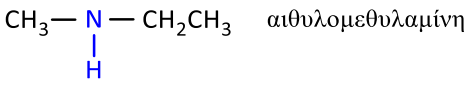
Τα αλκυλαλογονίδια είναι ενώσεις, που προκύπτουν θεωρητικά από τα αλκάνια, με αντικατάσταση ενός ατόμου Η από άτομο αλογόνου (Χ). Γενικός τύπος: $C_vH_{2v+1}X$ ή RX (X = F, Cl, Br, I).
Πρώτα μέλη: CH_3Cl (χλωρομεθάνιο ή μεθυλοχλωρίδιο), CH_3CH_2Br (βρωμοαιθάνιο ή αιθυλοβρωμίδιο), $CH_3CH_2CH_2I$ (1-ιωδοπροπάνιο ή προπυλοϊωδίδιο), $(CH_3)_2CHBr$ (2-βρωμοπροπάνιο ή ισοπροπυλοβρωμίδιο).

9. Αμίνες

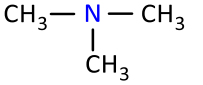
Πρόκειται για οργανικές ενώσεις, που προκύπτουν θεωρητικά από την αμμωνία (NH_3) με αντικατάσταση ενός, δύο ή και των τριών ατόμων Η της από αλκύλια. Η σπουδαιότερη κατηγορία αμινών είναι οι πρωτοταγείς αμίνες, RNH_2, στις οποίες το Ν ενώνεται με ένα αλκύλιο (R), π.χ. η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2), η αιθυλαμίνη ($CH_3CH_2NH_2$) κτλ. Στις δευτεροταγείς αμίνες το Ν ενώνεται με δύο αλκύλια (ίδια ή διαφορετικά), ενώ στις τριτοταγείς αμίνες το Ν ενώνεται με τρία αλκύλια:



ισοπροπυλαμίνη
πρωτοτοταγής αμίνη



αιθυλομεθυλαμίνη
δευτεροτοταγής αμίνη



τριμεθυλαμίνη
τριτοταγής αμίνη

10. Πίνακας: Κυριότερες άκυκλες ομόλογες σειρές

Συνοπτικά, οι κυριότερες ομόλογες σειρές οργανικών ενώσεων εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Ομόλογη σειρά	Γενικός τύπος	Πρώτα μέλη
ΑΛΚΑΝΙΑ (κορεσμένοι υδρογονάνθρακες)	RH $\mathbf{C_vH_{2v+2}}$ ($v \geq 1$)	CH_4 (μεθάνιο) CH_3CH_3 (αιθάνιο)
ΑΛΚΕΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 διπλό δεσμό C=C)	$\mathbf{C_vH_{2v}}$ ($v \geq 2$)	$CH_2=CH_2$ (αιθένιο ή αιθυλένιο) $CH_3CH=CH_2$ (προπένιο)
ΑΛΚΙΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 1 τριπλό δεσμό C≡C)	$\mathbf{C_vH_{2v-2}}$ ($v \geq 2$)	$CH{\equiv}CH$ (αιθίνιο ή ακετυλένιο) $CH_3C{\equiv}CH$ (προπίνιο)
ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ (ακόρεστοι υδρογονάνθρακες με 2 διπλούς δεσμούς C=C)	$\mathbf{C_vH_{2v-2}}$ ($v \geq 3$)	$CH_2=C=CH_2$ (προπαδιένιο) $CH_2=CH-CH=CH_2$ (1,3-βουταδιένιο)
ΑΛΚΟΟΛΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	ROH $\mathbf{C_vH_{2v+2}O}$ ($v \geq 1$)	CH_3OH (μεθανόλη) CH_3CH_2OH (αιθανόλη ή οινόπνευμα)
ΑΙΘΕΡΕΣ (κορεσμένοι μονοαιθέρες)	R–O–R′ $\mathbf{C_vH_{2v+2}O}$ ($v \geq 2$)	CH_3OCH_3 (διμεθυλαιθέρας) $CH_3CH_2OCH_3$ (αιθυλομεθυλαιθέρας)
ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ	RX, X = F, Cl, Br, I $\mathbf{C_vH_{2v+1}X}$ ($v \geq 1$)	CH_3Br (βρωμομεθάνιο) CH_3CH_2Cl (χλωροαιθάνιο)
ΑΛΔΕΫΔΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	RCHO $\mathbf{C_vH_{2v}O}$ ($v \geq 1$)	HCHO (μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη) CH_3CHO (αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη)
ΚΕΤΟΝΕΣ (κορεσμένες μονοσθενείς)	$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-R'$ $\mathbf{C_vH_{2v}O}$ ($v \geq 3$)	CH_3COCH_3 (προπανόνη ή ακετόνη) $CH_3CH_2COCH_3$ (2-βουτανόνη)
ΚΑΡΒΟΞΥΛΙΚΑ ΟΞΕΑ (κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά)	RCOOH $\mathbf{C_vH_{2v}O_2}$ ($v \geq 1$)	HCOOH (μεθανικό ή μυρμηκικό οξύ) CH_3COOH (αιθανικό ή οξικό οξύ)
ΕΣΤΕΡΕΣ (κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων με κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες)	RCOOR′ $\mathbf{C_vH_{2v}O_2}$ ($v \geq 2$)	$HCOOCH_3$ (μεθανικός μεθυλεστέρας) CH_3COOCH_3 (αιθανικός μεθυλεστέρας)
ΝΙΤΡΙΛΙΑ (κορεσμένα μονοσθενή)	RCN $\mathbf{C_vH_{2v+1}CN}$ ($v \geq 0$)	HCN (υδροκυάνιο ή μεθανονιτρίλιο) CH_3CN (αιθανονιτρίλιο)
ΑΜΙΝΕΣ (κορεσμένες πρωτοταγείς μονοαμίνες)	RNH_2 $\mathbf{C_vH_{2v+3}N}$ ($v \geq 1$)	CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη) $CH_3CH_2NH_2$ (αιθυλαμίνη)

11. Άλλες ομόλογες σειρές

- Τα **νιτρίλια**. Διαθέτουν το κυάνιο (−C≡N ή πιο απλά −CN) ως χαρακτηριστική ομάδα. Γενικός τύπος: $C_vH_{2v+1}CN$ ($v \geq 0$) ή RCN. Πρώτα μέλη: HCN (μεθανονιτρίλιο ή υδροκυάνιο), CH_3CN (αιθανονιτρίλιο) κτλ.

- **Κορεσμένα διαλογονοπαράγωγα** (διβρωμοπαράγωγα, διχλωροπαράγωγα κτλ.). Περιέχουν δύο άτομα αλογόνου στο ίδιο ή σε διαφορετικά άτομα άνθρακα. Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v}X_2$ (X = F, Cl, Br, I, ν ≥ 1). Π.χ.: CH_2Cl_2 (διχλωρομεθάνιο), CH_3CHCl_2 (1,1-διχλωροαιθάνιο) κτλ.
- Τα **αντιδραστήρια Grignard** είναι οργανομεταλλικές ενώσεις, παράγωγα των αλκυλαλογονιδίων, με τύπο RMgX (X = Cl, Br, I). Προκύπτουν από αλκυλαλογονίδια με επίδραση Mg σε διαλύτη τελείως άνυδρο (απόλυτο) αιθέρα:

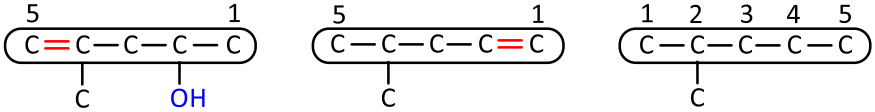
$$RX + Mg \xrightarrow{\text{αιθέρας}} RMgX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_3CH_2MgBr$ (αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο)

12. Κύρια ανθρακική αλυσίδα

Κύρια ανθρακική αλυσίδα είναι η μεγαλύτερη δυνατή αλληλουχία ατόμων άνθρακα σε μία οργανική ένωση η οποία όμως περιέχει τον πολλαπλό δεσμό, διπλό ή τριπλό, καθώς και τη χαρακτηριστική ομάδα.

Η αρίθμηση της κύριας ανθρακικής αλυσίδας αρχίζει από το άκρο που είναι πιο κοντά στη Χ.Ο., ή αν δεν υπάρχει Χ.Ο. από το άκρο που είναι πιο κοντά στον πολλαπλό δεσμό ή τέλος από το άκρο που είναι πιο κοντά στη διακλάδωση (αν δεν υπάρχει ούτε Χ.Ο. ούτε πολλαπλός δεσμός):



Το όνομα της κύριας αλυσίδας προκύπτει από τα εξής 3 συνθετικά:

1ο συνθετικό	2ο συνθετικό	3ο συνθετικό
μεθ- : 1 άτομο C	**-αν-** : κορεσμένη ένωση	**-ιο**: υδρογονάνθρακας
αιθ- : 2 άτομα C	**-εν-** : 1 διπλός δεσμός	**-όλη**: αλκοόλη
προπ- : 3 άτομα C	**-ιν-** : 1 τριπλός δεσμός	**-άλη**: αλδεΰδη
βουτ- : 4 άτομα C	**-διεν-** : 2 διπλοί δεσμοί	**-όνη**: κετόνη
πεντ- : 5 άτομα C	**-διιν-** : 2 τριπλοί δεσμοί	**-ικό οξύ**: καρβοξυλικό οξύ
		-νιτρίλιο: νιτρίλιο

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

13. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων χωρίς διακλαδώσεις

Η θέση της χαρακτηριστικής ομάδας (Χ.Ο.) καθορίζεται με έναν αριθμό που αναγράφεται στην αρχή του βασικού ονόματος και δηλώνει το άτομο C με το οποίο συνδέεται. Η θέση του διπλού ή του τριπλού δεσμού καθορίζεται με το μικρότερο στην αρίθμηση άτομο C του δεσμού. Π.χ.:

$CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$	1-πεντένιο	$CH_3CH_2C\equiv CH$	1-βουτίνιο
$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	2-βουτανόλη	$CH_3CH_2CH_2COCH_3$	2-πεντανόνη
$CH_3CH_2CH_2COOH$	βουτανικό οξύ	CH_3CH_2CHO	προπανάλη

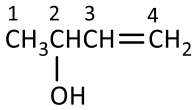
Με βάση τους κανόνες της IUPAC το 1-βουτίνιο αναφέρεται ως βουτ-1-ίνιο, η 2-βουτανόλη ως βουταν-2-όλη κτλ., αλλά αυτά δεν έχουν ακόμη υιοθετηθεί πλήρως από την ελληνική βιβλιογραφία.

Σημειώσεις ονοματολογίας:
1) Ο αριθμός 1 για τη θέση της αλδεϋδομάδας (−CHO) και της καρβοξυλομάδας (−COOH) παραλείπεται, καθώς βρίσκονται στην άκρη της κύριας ανθρακικής αλυσίδας καθορίζοντας την αρίθμησή της.
2) Το άτομο C της −CH=O και της −COOH (αλλά και του κυανίου, −CN) συμπεριλαμβάνεται στην αρίθμηση της κύριας ανθρακικής αλυσίδας.
3) Στην περίπτωση που η ένωση διαθέτει 2 ή περισσότερες ίδιες χαρακτηριστικές ομάδες, αυτό δηλώνεται με το πρόθεμα δι-, τρι- κτλ., ανάλογα με τον αριθμό των χαρακτηριστικών ομάδων, π.χ.:



αιθανοδιικό οξύ
(ή οξαλικό οξύ)

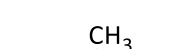
Στην περίπτωση που η ένωση διαθέτει και Χ.Ο. και πολλαπλό δεσμό, η θέση τους υποδηλώνεται με αριθμούς που μπαίνουν για μεν τον πολλαπλό δεσμό στην αρχή της ονομασίας για δε την Χ.Ο. πριν από το συνθετικό που δηλώνει την ύπαρξή της, π.χ.:



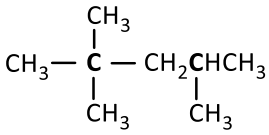
3-βουτεν-2-όλη

14. Ονοματολογία οργανικών ενώσεων με διακλαδώσεις

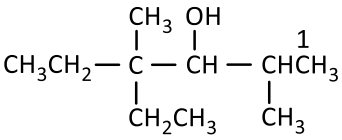
Αν η οργανική ένωση περιέχει διακλαδώσεις (αλκύλια, αλογόνα κτλ.), η θέση τους καθορίζεται με αριθμούς που μπαίνουν μπροστά από τα ονόματά τους:



3-χλωρο-1-προπένιο



2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο



4-αιθυλο-2,4-διμεθυλο-3-εξανόλη

Τα νιτρίλια περιέχουν το κυάνιο, −CN, ως Χ.Ο. και στην ονομασία τους περιέχουν την κατάληξη -νιτρίλιο. Στην αρίθμηση συνυπολογίζεται και το άτομο C που περιέχει το −CN:



προπανονιτρίλιο

Ονομασία εστέρων. Οι εστέρες ονομάζονται με βάση το καρβοξυλικό οξύ από το οποίο προέρχονται, το αλκύλιο που έχει αντικαταστήσει το άτομο Η της −COO**H** και την κατάληξη εστέρας:

ΟΞΥ	ΕΣΤΕΡΑΣ
HCOOH μεθανικό οξύ	**HCOO**CH_3 **μεθανικός** μεθυλεστέρας
CH_3COOH αιθανικό οξύ	**CH_3COO**$CH(CH_3)_2$ **αιθανικός** ισοπροπυλεστέρας

Άλατα κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων. Ονομάζονται από το αντίστοιχο οξύ και το όνομα του μετάλλου, π.χ.: $(CH_3COO)_2Ca$, αιθανικό ασβέστιο, HCOONa, μεθανικό ή μυρμηκικό νάτριο κτλ.

15. Ονομασίες με βάση τα αλκύλια

Η ονομασία των αιθέρων προκύπτει με βάση τα αλκύλια που συνδέονται με το άτομο Ο και την κατάληξη -αιθέρας. Αν τα αλκύλια είναι διαφορετικά παρατίθενται κατ' αλφαβητική σειρά, ενώ αν είναι ίδια με το πρόθεμα δι-:

$CH_3CH_2CH_2$**O**CH_3 μεθυλοπροπυλαιθέρας
CH_3CH_2**O**CH_2CH_3 διαιθυλαιθέρας

Οι αμίνες μπορούν επίσης να ονομαστούν με βάση τα αλκύλια που διαθέτουν. Έτσι, η ένωση $CH_3CH_2NH_2$ ονομάζεται συνήθως αιθυλαμίνη.

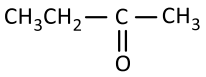
Ονομασία αντιδραστηρίων Grignard. Ονομάζονται με βάση το αλκύλιο που διαθέτουν και την κατάληξη –μαγνησιοαλογονίδιο. Π.χ.:

CH_3CH_2MgCl αιθυλομαγνησιοχλωρίδιο

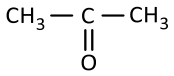
Κατά IUPAC, οι αιθέρες ονομάζονται επίσης με βάση τη μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα και τη μικρότερη αλυσίδα να παίζει το ρόλο της διακλάδωσης (πρόθεμα αλκόξυ-), π.χ.:

$CH_3CH_2CH_2\mathbf{OCH_3}$
μεθυξυπροπάνιο

Με βάση τα αλκύλια που συνδέονται στο καρβονύλιο και την κατάληξη –κετόνη μπορούν να ονομαστούν και οι κετόνες, π.χ.:



βουτανόνη ή
αιθυλομεθυλοκετόνη

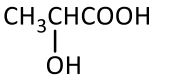


προπανόνη ή διμεθυλοκετόνη

16. Υδροξυνιτρίλια και υδροξυοξέα

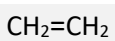
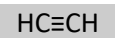
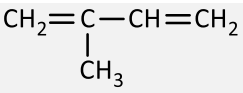
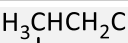
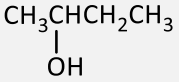
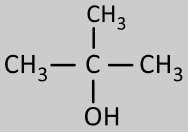
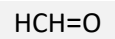
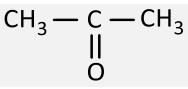
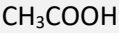
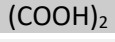
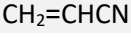
Τα υδροξυνιτρίλια περιέχουν δύο χαρακτηριστικές ομάδες, ένα −CN και ένα −OH. Ονομάζονται με την κατάληξη -νιτρίλιο και το –OH σαν διακλάδωση (με το πρόθεμα υδροξυ-). Ανάλογα ονομάζονται και τα υδροξυοξέα (που περιέχουν και −COOH και −OH), δηλαδή με την κατάληξη -ικό οξύ και το πρόθεμα υδροξυ-:

$HOCH_2CH_2CN$ 3-υδροξυπροπανονιτρίλιο



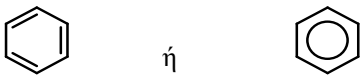
2-υδροξυπροπανικό οξύ (ή γαλακτικό οξύ)

17. Μερικές εμπειρικές ονομασίες

Αιθυλένιο ή αιθένιο	
Ακετυλένιο ή αιθίνιο	
Ισοπρένιο ή 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο	
Βινυλοχλωρίδιο ή χλωροαιθένιο	
Δευτεροταγής βουτανόλη ή 2-βουτανόλη	
Τριτοταγής βουτανόλη ή 2-μεθυλο-2-προπανόλη	
Φορμαλδεΰδη ή μεθανάλη	
Ακεταλδεΰδη ή αιθανάλη	
Ακετόνη ή προπανόνη	
Μυρμηκικό οξύ ή μεθανικό οξύ	
Οξικό οξύ ή αιθανικό οξύ	
Οξαλικό οξύ ή αιθανοδιικό οξύ	
Ακρυλονιτρίλιο ή προπενονιτρίλιο	

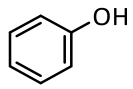
18. Βενζόλιο και ρίζα φαινύλιο

Το βενζόλιο (C_6H_6) είναι η κύρια αρωματική ένωση και μπορεί να παρασταθεί με τους εξής τύπους:

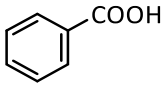


Αν από το μόριο του βενζολίου αφαιρεθεί ένα άτομο Η προκύπτει η ρίζα **φαινύλιο**, που συμβολίζεται C_6H_5- ή Ph (ή Φ).

Δύο σημαντικά παράγωγα του βενζολίου είναι τα εξής:



C_6H_5OH φαινόλη

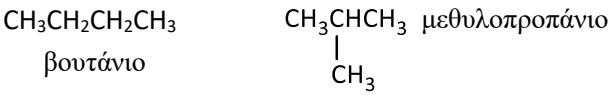


C_6H_5COOH βενζοϊκό οξύ

19. Συντακτική ισομέρεια

Ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο δύο ή περισσότερες οργανικές ενώσεις διαθέτουν τον ίδιο μοριακό τύπο αλλά διαφορετικό συντακτικό και επομένως παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες. Διακρίνεται: α) στην ισομέρεια αλυσίδας, β) στην ισομέρεια θέσης και γ) στην ισομέρεια ομόλογης σειράς.

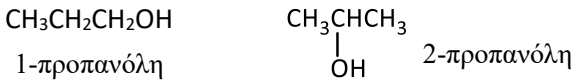
α) Ισομέρεια αλυσίδας. Οφείλεται αποκλειστικά στο διαφορετικό τρόπο σύνδεσης των ατόμων C στα μόρια των ισομερών ενώσεων και εμφανίζεται ως μοναδικό είδος συντακτικής ισομέρειας στα αλκάνια. Π.χ. στο μοριακό τύπο, C_4H_{10}, αντιστοιχούν τα εξής δύο συντακτικά ισομερή αλυσίδας:



$CH_3CH_2CH_2CH_3$ βουτάνιο

CH_3CHCH_3 (CH_3) μεθυλοπροπάνιο

β) Ισομέρεια θέσης. Οφείλεται στη διαφορετική θέση μιας Χ.Ο. ή ενός διπλού (ή τριπλού) δεσμού, στα μόρια των ισομερών ενώσεων. Π.χ. οι ενώσεις,

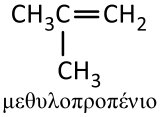


$CH_3CH_2CH_2OH$ 1-προπανόλη

CH_3CHCH_3 (OH) 2-προπανόλη

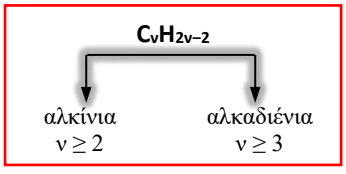
αντιστοιχούν στον ίδιο μοριακό τύπο (C_3H_8O), έχουν την ίδια ανθρακική αλυσίδα και διαφέρουν μόνο στην θέση του −OH.

Ισομέρεια θέσης παρουσιάζουν επίσης οι ενώσεις, $CH_3CH_2CH{=}CH_2$ (1-βουτένιο) και $CH_3CH{=}CHCH_3$ (2-βουτένιο) που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_4H_8 και διαφέρουν μόνο στη θέση του διπλού δεσμού. Στον ίδιο μοριακό τύπο αντιστοιχεί και το μεθυλοπροπένιο, αλλά αυτό διαθέτει διαφορετική ανθρακική αλυσίδα στην οποία εμφανίζεται ένα μεθύλιο ως διακλάδωση.



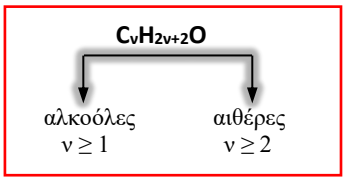
μεθυλοπροπένιο

γ) Ισομέρεια ομόλογης σειράς. Οφείλεται στη διαφορετική χαρακτηριστική ομάδα που περιέχουν οι ισομερείς ενώσεις (και που ανήκουν επομένως σε διαφορετικές ομόλογες σειρές). Χαρακτηριστικές περιπτώσεις ισομέρειας ομόλογης σειράς αποτελούν οι εξής:



i. Τα αλκίνια με τα αλκαδιένια με Γ.Μ.Τ.: C_vH_{2v-2} (ν ≥ 2 για τα αλκίνια και ν ≥ 3 για τα αλκαδιένια). Έτσι, στον τύπο C_2H_2 αντιστοιχεί μόνο το αιθίνιο (HC≡CH) αλλά στον τύπο C_3H_4 αντιστοιχούν ένα αλκίνιο (το προπίνιο, $CH_3C{\equiv}CH$) και ένα αλκαδιένιο (το προπαδιένιο, $CH_2{=}C{=}CH_2$).

ii. Οι αλκοόλες (κορεσμένες μονοσθενείς) με τους αιθέρες (κορεσμένοι μονοαιθέρες), με Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v+2}O$ ($v \geq 1$ για τις αλκοόλες, $v \geq 2$ για τους αιθέρες). Π.χ. στον τύπο C_2H_6O αντιστοιχούν μία αλκοόλη, η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) και ένας αιθέρας, ο διαιθυλαιθέρας (CH_3OCH_3). Επίσης, στο μοριακό τύπο C_3H_8O αντιστοιχούν η 1-προπανόλη, η 2-προπανόλη και ο αιθυλομεθυλαιθέρας:

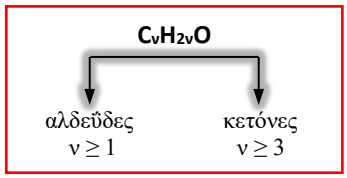


$CH_3CH_2CH_2OH$ 1-προπανόλη

$CH_3CH(OH)CH_3$ 2-προπανόλη

$CH_3CH_2OCH_3$ αιθυλομεθυλαιθέρας

iii. Οι αλδεΰδες (κορεσμένες, μονοσθενείς) με τις κετόνες (κορεσμένες, μονοσθενείς), με Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v}O$ ($v \geq 1$ για τις αλδεΰδες, $v \geq 3$ για τις κετόνες). Π.χ. στον τύπο C_3H_6O αντιστοιχούν η προπανάλη (CH_3CH_2CHO) και η προπανόνη (CH_3COCH_3). Επίσης, στον τύπο C_4H_8O αντιστοιχούν δύο αλδεΰδες, και μία κετόνη:

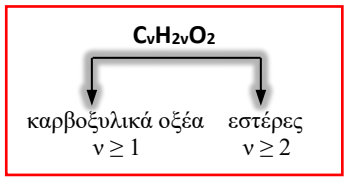


$CH_3CH_2CH_2CH{=}O$ βουτανάλη

$CH_3CH(CH_3)CH{=}O$ μεθυλοπροπανάλη

$CH_3CH_2{-}C(=O){-}CH_3$ βουτανόνη

iv. Τα οξέα (κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά) με τους εστέρες (από κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες), με Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v}O_2$ ($v \geq 1$ για τα οξέα, $v \geq 2$ για τους εστέρες). Π.χ. στον τύπο $C_2H_4O_2$ αντιστοιχούν το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) και ο μεθανικός μεθυλεστέρας ($HCOOCH_3$). Επίσης, στον τύπο $C_3H_6O_2$ αντιστοιχούν το προπανικό οξύ, ο μεθανικός αιθυλεστέρας και ο αιθανικός μεθυλεστέρας:

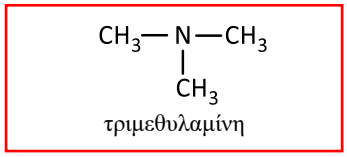


CH_3CH_2COOH προπανικό οξύ

$HCOOCH_2CH_3$ μεθανικός (μυρμηκικός) αιθυλεστέρας

CH_3COOCH_3 αιθανικός (οξικός) μεθυλεστέρας

Ισομέρεια αμινών. Οι αμίνες είναι αζωτούχες οργανικές ενώσεις και διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C που συνδέονται με το άτομο του N. Π.χ. η αμίνη, $CH_3CH_2NH_2$ (αιθυλαμίνη) είναι πρωτοταγής αμίνη, η αμίνη $CH_3CH_2{-}NH{-}CH_3$ είναι δευτεροταγής ενώ η αμίνη $(CH_3)_3N$ (τριμεθυλαμίνη) είναι τριτοταγής. Οι κορεσμένες μονοσθενείς αμίνες έχουν Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v+3}N$ ($v \geq 1$) και μπορεί να εμφανίζουν συντακτικά ισομερή. Έτσι, στο μοριακό τύπο C_2H_7N αντιστοιχούν δύο αμίνες, μία πρωτοταγής και μία δευτεροταγής:



$CH_3CH_2NH_2$ αιθυλαμίνη, πρωτοταγής

$CH_3{-}NH{-}CH_3$ διμεθυλαμίνη, δευτεροταγής

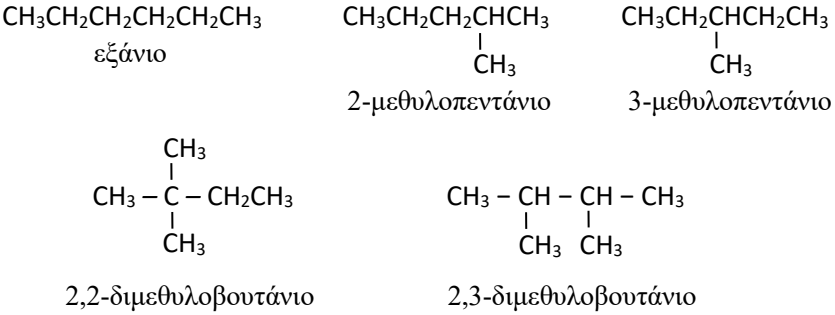
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα κορεσμένα ισομερή που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_6H_{14}.

ΛΥΣΗ

Ο μοριακός τύπος C_6H_{14} αντιστοιχεί στο γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v+2} ($v = 6$) που αντιστοιχεί σε αλκάνια. Εμφανίζεται, επομένως, μόνο ισομέρεια αλυσίδας.

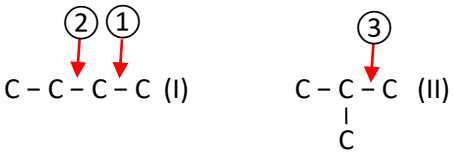
Τα έξι άτομα C διατάσσονται με τους εξής τρόπους:



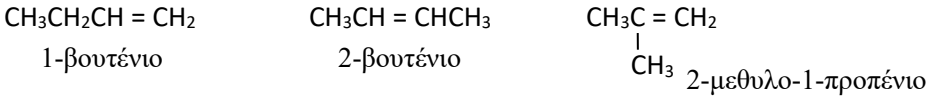
2. Να βρεθούν και να ονομαστούν τα αλκένια που αντιστοιχούν στον τύπο C_4H_8.

ΛΥΣΗ

Οι δυνατές ανθρακικές αλυσίδες και οι δυνατές θέσεις για το διπλό δεσμό είναι οι εξής:



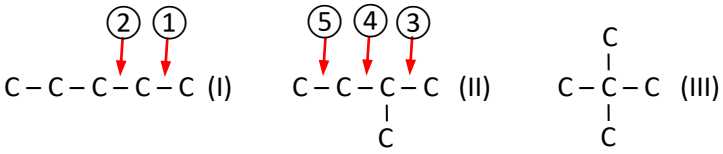
Προκύπτουν έτσι τα εξής 3 αλκένια:



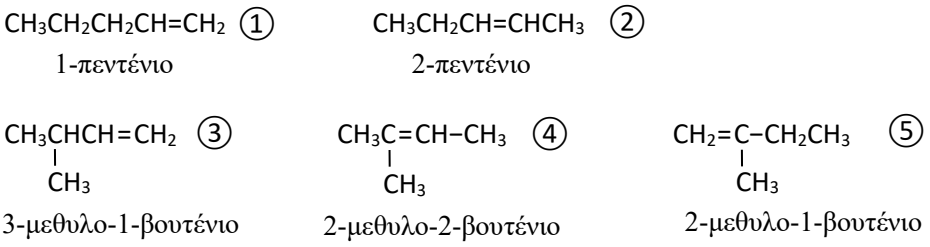
3. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα ισομερή που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_5H_{10}.

ΛΥΣΗ

Ο μοριακός τύπος αντιστοιχεί στο γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v}, που με τη σειρά του αντιστοιχεί σε αλκένια, δηλαδή υδρογονάνθρακες με ένα διπλό δεσμό. Οι δυνατές ανθρακικές αλυσίδες είναι 3:



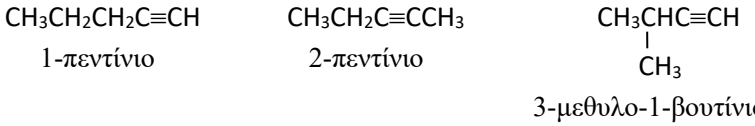
Σε κάθε μία από τις αλυσίδες I και II (στην III δεν μπορεί να μπει διπλός δεσμός) εισάγουμε ένα διπλό δεσμό σε όλες τις δυνατές θέσεις. Συνολικά 5 ισομερή αλκένια.



4. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα ισομερή αλκίνια που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_5H_8.

ΛΥΣΗ

Οι δυνατές διατάξεις της ανθρακικής αλυσίδας είναι τρεις, όπως ακριβώς και στο προηγούμενο παράδειγμα. Από τις 3 αυτές αλυσίδες, η (III) δεν μπορεί να οδηγήσει σε αλκίνιο. Από τις άλλες 2 αλυσίδες έχουμε τις εξής ενώσεις:



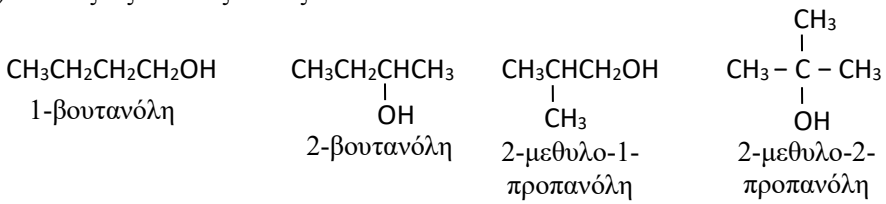
5. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλες οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$.

ΛΥΣΗ

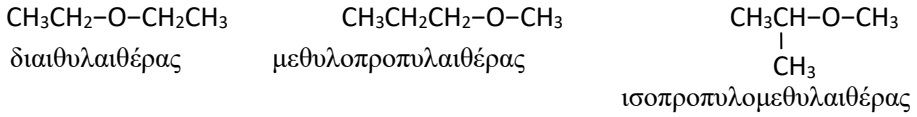
Με τέσσερα άτομα άνθρακα έχουμε 2 ανθρακικές αλυσίδες:



Σε καθένα από τα ισομερή αλυσίδας (I) και (II) τοποθετούμε τη χαρακτηριστική ομάδα (−OH) σε όλες τις δυνατές θέσεις:



Σημείωση: Στο μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$ αντιστοιχούν και κορεσμένοι αιθέρες που προκύπτουν ως εξής: Σε καθένα από τα ισομερή αλυσίδας (I) και (II) διακόπτουμε την ανθρακική αλυσίδα παρεμβάλλοντας ένα άτομο O σε όλες τις δυνατές θέσεις, ώστε να σχηματίζονται διαφορετικά ισομερή:



6. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα κορεσμένα ισομερή που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο C_4H_8O.

ΛΥΣΗ

Ο μοριακός τύπος C_4H_8O αντιστοιχεί στο γενικό μοριακό τύπο $C_vH_{2v}O$ (v = 4), που αντιστοιχεί σε αλδεΰδες ή κετόνες. Με τέσσερα άτομα άνθρακα έχουμε 2 ανθρακικές αλυσίδες, όπως ήδη έχουμε αναφέρει:



Αλδεΰδες: Σε καθένα από τα ισομερή αλυσίδας (I) και (II) τοποθετούμε τη χαρακτηριστική ομάδα (−**C**H=O) σε όλες τις δυνατές θέσεις. Να σημειωθεί ότι η –CH=O μπαίνει στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας και ο C της ομάδας έχει αρίθμηση 1:

$CH_3CH_2CH_2CH{=}O$ βουτανάλη $CH_3CH(CH_3)CH{=}O$ μεθυλοπροπανάλη

Κετόνες: Το χαρακτηριστικό των κετονών είναι το ότι η δισθενής ομάδα καρβονύλιο συνδέεται με 2 άτομα άνθρακα (αλκύλια), άρα δεν μπορεί να είναι στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας (θα οδηγούσε σε αλδεΰδες). Επομένως με τέσσερα άτομα άνθρακα εμφανίζεται μία μόνο κετόνη:

$CH_3CH_2-C(=O)-CH_3$ βουτανόνη

Η άλλη διάταξη της ανθρακικής αλυσίδας δεν μπορεί να δώσει κετόνη (γιατί;).

7. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα κορεσμένα ισομερή που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο $C_5H_{10}O$.

ΛΥΣΗ

Ο μοριακός τύπος $C_5H_{10}O$ αντιστοιχεί σε αλδεΰδες ή κετόνες. Με 5 άτομα C έχουμε 3 ανθρακικές αλυσίδες. Παίρνοντας ιδέες και από το προηγούμενο παράδειγμα, έχουμε:

Αλδεΰδες: Σε καθεμία από τις τρεις ανθρακικές αλυσίδες τοποθετούμε τη χαρακτηριστική ομάδα (–CH=O) σε όλες τις δυνατές θέσεις:

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}O$ πεντανάλη $CH_3CH_2CH(CH_3)CH{=}O$ 2-μεθυλοβουτανάλη

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH{=}O$ 3-μεθυλοβουτανάλη $CH_3-C(CH_3)_2-CH{=}O$ διμεθυλοπροπανάλη

Κετόνες: Με 5 άτομα άνθρακα εμφανίζονται οι εξής 3 κετόνες:

$CH_3CH_2CH_2-C(=O)-CH_3$ 2-πεντανόνη $CH_3CH_2-C(=O)-CH_2CH_3$ 3-πεντανόνη

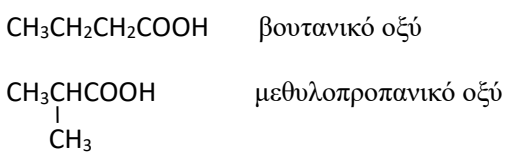
$CH_3CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$ 3-μεθυλο-2-βουτανόνη

8. Να βρεθούν και να ονομαστούν όλα τα άκυκλα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα καθώς και οι εστέρες που αντιστοιχούν στο μοριακό τύπο $C_4H_8O_2$.

ΛΥΣΗ

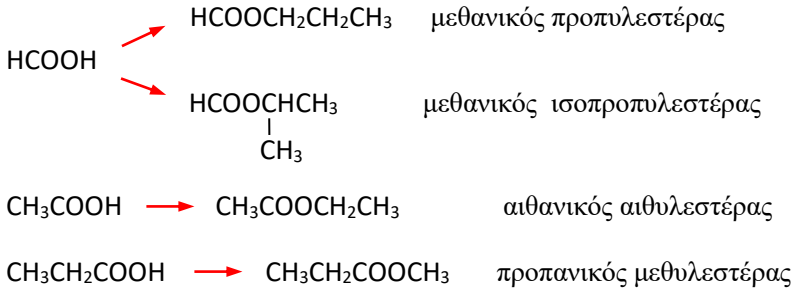
Ο μοριακός τύπος $C_4H_8O_2$ αντιστοιχεί στο γενικό μοριακό τύπο $C_vH_{2v}O_2$ (ν = 4), που αντιστοιχεί σε κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα (και σε εστέρες). Με 4 άτομα C έχουμε 2 ανθρακικές αλυσίδες, όπως ήδη έχουμε αναφέρει.

Τοποθετώντας το −COOH σε όλες τις δυνατές θέσεις, έχουμε:



Προσοχή! Δεν υπάρχει άλλο ισομερές. Όπως έχει ήδη τονιστεί το καρβοξύλιο μπαίνει στην άκρη της κύριας ανθρακικής αλυσίδας και το άτομο άνθρακα συμμετέχει στην αρίθμηση σαν 1.

Για την αναγραφή όλων των ισομερών εστέρων θα απαιτηθεί ειδική τεχνική: Πρώτα, γράφουμε το πιο απλό κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (HCOOH) και στη θέση του Η της −COOH τοποθετούμε τα υπόλοιπα εκτός από ένα άτομα άνθρακα που διαθέτουμε σε όλες τις δυνατές διατάξεις, ώστε να προκύψουν διαφορετικά συντακτικά ισομερή. Στη συνέχεια, γράφουμε το επόμενο οξύ (CH_3COOH) και τοποθετούμε όλα τα υπόλοιπα, εκτός από 2, διαθέσιμα άτομα άνθρακα σχηματίζοντας όλους τους εστέρες και του αιθανικού οξέος κτλ.:



9. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των κορεσμένων μονοσθενών αμινών με μοριακό τύπο C_2H_7N. Να χαρακτηρίσετε κάθε ένα ισομερές ως πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη.

ΛΥΣΗ

Δύο ισομερείς αμίνες:

$CH_3CH_2NH_2$ (αιθυλαμίνη): πρωτοταγής αμίνη (το άτομο του Ν συνδέεται με ένα άτομο C).

$CH_3-NH-CH_3$ (διμεθυλαμίνη): δευτεροταγής αμίνη (το άτομο του Ν συνδέεται με δύο άτομα C).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ



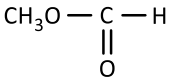
Οι σχετικές ατομικές μάζες των βασικών στοιχείων δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

10.1. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων με τις εξής ονομασίες:
α) 3-μεθυλο-1-πεντίνιο
β) 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο
γ) 4-βρωμοβουτανάλη
δ) 3-βουτεν-2-όνη
ε) 4-εξενικό οξύ
στ) αιθυλομεθυλαιθέρας
ζ) 1,3-διβρωμοπροπάνιο
η) μεθυλοβουτανόνη
θ) δευτεροταγής βουτανόλη
ι) οξικό νάτριο (αιθανικό νάτριο)
κ) οξαλικό οξύ
λ) οξικός αιθυλεστέρας
μ) προπανικός ισοπροπυλεστέρας
ν) αιθυλαμίνη
ξ) προπανονιτρίλιο
ο) 3-μεθυλο-1-βουτανόλη

10.2. Η οργανική ένωση του τύπου $CH{\equiv}C{-}CH{=}CH_2$:
Α) είναι αλκίνιο
Β) είναι αλκίνιο ή αλκαδιένιο
Γ) ανήκει στους υδρογονάνθρακες με γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v-2}
Δ) είναι υδρογονάνθρακας

10.3. Η οργανική ένωση με τύπο $CH_3CH_2COCH_3$ ανήκει:
Α) στους εστέρες Β) στις αλδεΰδες
Γ) στα καρβοξυλικά οξέα Δ) στις κετόνες

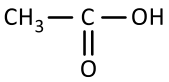
10.4. **i.** Η οργανική ένωση με τύπο,



είναι:
Α) εστέρας Β) αλδεΰδη
Γ) καρβοξυλικό οξύ Δ) κετόνη

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ii. Η οργανική ένωση με τύπο:



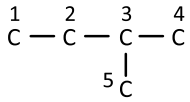
είναι:
Α) αλκοόλη Β) αλδεΰδη
Γ) καρβοξυλικό οξύ Δ) κετόνη

10.5. Η ομόλογη σειρά οργανικών ενώσεων που δεν περιέχουν διπλό δεσμό C=O στα μόριό τους είναι:
Α) οι κετόνες Β) οι αλδεΰδες
Γ) οι αλκοόλες Δ) οι εστέρες

10.6. Κορεσμένη οργανική ένωση διαθέτει στο μόριό της 4 άτομα C, 10 άτομα H και x ≥ 1 άτομα O. Η ένωση αυτή μπορεί να είναι:
Α) αλκοόλη ή αιθέρας Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας Δ) αλκάνιο ή κετόνη

10.7. **i.** Κορεσμένη ένωση του τύπου C_2H_4O είναι:
Α) αλκοόλη ή αιθέρας
Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας
Δ) η ακεταλδεΰδη (αιθανάλη)
ii. Κορεσμένη ένωση του τύπου CH_2O_2 μπορεί να είναι:
Α) το καρβοξυλικό οξύ HCOOH Β) αλδεΰδη ή κετόνη
Γ) καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας Δ) μεθανάλη

10.8. Στον παρακάτω ανθρακικό σκελετό, με ποιο άτομο άνθρακα πρέπει να ενωθεί ένα −OH, ώστε να προκύψει δευτεροταγής αλκοόλη;



Α) Με το C(1) Β) Με το C(2)
Γ) Με το C(3) Δ) Με το C(4)
Ε) Με το C(5)

10.9. Το μόριο μιας κετόνης διαθέτει τέσσερα άτομα C και ένα διπλό δεσμό C=C. Η ένωση αυτή έχει:
Α) μοριακό τύπο C_4H_8O
Β) 6 άτομα υδρογόνου στο μόριό της
Γ) 8 άτομα υδρογόνου στο μόριό της
Δ) 2 άτομα οξυγόνου στο μόριό της

10.10. Η ένωση 2-μεθυλοβουτανάλη έχει μοριακό τύπο:
Α) $C_5H_{10}O$ Β) C_4H_8O Γ) $C_4H_{10}O$ Δ) $C_5H_{10}O_2$

10.11. Η 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη είναι:
Α) κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη
Β) δευτεροταγής αλκοόλη με 6 άτομα C
Γ) τριτοταγής αλκοόλη με 4 άτομα C
Δ) αλδεΰδη με 6 άτομα C στο μόριό της

10.12. Κορεσμένη καρβονυλική ένωση έχει $M_r = 58$. Η ένωση αυτή είναι:
Α) η προπανάλη ή η ακετόνη Β) η προπανάλη
Γ) η προπανόνη Δ) το προπανικό οξύ

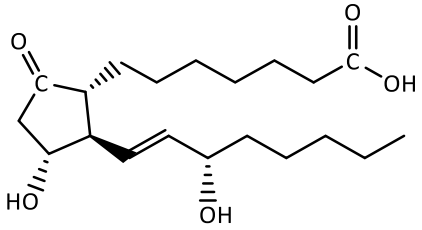
10.13. Από τις ενώσεις που ακολουθούν τα λιγότερα άτομα υδρογόνου διαθέτει η ένωση:
Α) 1-προπανόλη
Β) βουτανικό οξύ
Γ) βουτανάλη
Δ) προπανικός αιθυλεστέρας
Ε) 1-βουτίνιο

10.14. Από τις ενώσεις που ακολουθούν, ποια διαθέτει δύο άτομα Br σε γειτονικά άτομα C;

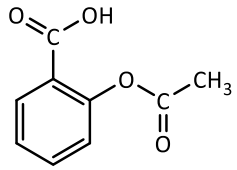
Α) 2-βρωμοβουτάνιο Β) 2,2-διβρωμοπροπάνιο
Γ) 1,2-διβρωμοαιθάνιο Δ) 1,1-διβρωμοαιθάνιο

10.15. Η ακεταλδεΰδη είναι το 2ο μέλος της ομόλογης σειράς των κορεσμένων μονοσθενών αλδεϋδών. Η ένωση αυτή:
Α) έχει τύπο CH_3CHO
Β) ονομάζεται μεθανάλη ή φορμαλδεΰδη
Γ) είναι ισομερής με κάποια κετόνη με μοριακό τύπο C_2H_4O
Δ) είναι ισομερής με κάποιο αιθέρα

10.16. **i.** Η προσταγλανδίνη E_1 είναι μια ουσία που παράγει το σώμα για να ρυθμίσει τη θρόμβωση του αίματος, τον πυρετό, τον πόνο και τις φλεγμονές. Έχει τον εξής τύπο (έχουν παραληφθεί τα περισσότερα άτομα C και H):



Τι από τα παρακάτω δεν διαθέτει το μόριο αυτό;
Α) Κετονοομάδα Β) Υδροξύλιο Γ) Αιθερομάδα
Δ) Διπλό δεσμό Ε) Καρβοξύλιο
ii. Ποιες χαρακτηριστικές ομάδες διαθέτει το μόριο της ασπιρίνης με τον τύπο που ακολουθεί;



Α) καρβοξύλιο και εστερομάδα
Β) υδροξύλιο και κετονομάδα
Γ) καρβοξύλιο και κετονομάδα
Δ) υδροξύλιο και αιθερομάδα

10.17. Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.
Α) Η ονομασία 1-βουτανόνη είναι λανθασμένη.
Β) Η ονομασία 2-βουτανάλη είναι λανθασμένη.
Γ) Η συστηματική ονομασία του οξικού οξέος, CH_3COOH, είναι μεθανικό οξύ.
Δ) Η ένωση με τύπο $CH_3CH_2CH_2OCH_3$ ονομάζεται προπανικός μεθυλαιθέρας.
Ε) Οι ενώσεις διμεθυλαιθέρας και 1-προπανόλη ανήκουν στην ίδια ομόλογη σειρά.

10.18. Ποιος ο μοριακός τύπος στον οποίο αντιστοιχούν 4 άκυκλες ισομερείς κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες;
Α) $C_5H_{12}O$ Β) $C_5H_{10}O$
Γ) $C_4H_{10}O$ Δ) C_4H_8O
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

10.19. Σε ποια ομόλογη σειρά ανήκουν οι ενώσεις:
α) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$
β) $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$
γ) $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$
δ) $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$
ε) $CH_3CH_2CH_2CHO$
στ) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$
ζ) $CH_3CH(CH_3)CH_2COCH_3$
η) $CH_3CH_2CH_2COOH$
θ) CH_3CH_2Cl
ι) $CH_3COOCH_2CH_3$
Να γραφούν οι μοριακοί τύποι σε κάθε περίπτωση, καθώς και ο γενικός μοριακός τύπος της ομόλογης σειράς στην οποία ανήκουν.

10.20. Η ένωση 3,7-διμεθυλο-2,6-οκταδιεν-1-όλη ονομάζεται κοινά γερανιόλη και είναι μια ακόρεστη αλκοόλη, που εκκρίνεται από τη μέλισσα για να επισημανθούν λουλούδια πλούσια σε νέκταρ. Ποιος ο συντακτικός της τύπος;

10.21. Κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (Χ) έχει $M_r = 74$.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος του οξέος Χ;
β) Να γράψετε το συντακτικό τύπο, i. μιας κορεσμένης αλδεΰδης, ii. μιας κετόνης, iii. ενός κορεσμένου αιθέρα και iv. ενός κορεσμένου εστέρα, με τα ίδια άτομα C στο μόριό τους με αυτά του καρβοξυλικού οξέος Χ.

10.22. Το στυρόλιο είναι αρωματικός υδρογονάνθρακας, παράγωγο του αιθυλενίου, που διαθέτει μία ρίζα φαινύλιο. Ποιος ο συντακτικός του τύπος;

10.23. α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των αλκοολών με μοριακό τύπο $C_4H_{10}O$.
β) Να χαρακτηρίσετε τις αλκοόλες αυτές ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς.
γ) Να γράψετε το συντακτικό τύπο όλων των αιθέρων που παρουσιάζουν ισομέρεια ομόλογης σειράς με τις παραπάνω αλκοόλες.

10.24. Οργανική ένωση διαθέτει το μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$.
α) Αν είναι επίσης γνωστό ότι είναι τριτοταγής αλκοόλη, ποιος ο συντακτικός της τύπος και ποια η ονομασία της;
β) Να γράψετε το συντακτικό τύπο μιας κορεσμένης οργανικής ένωσης με τον ίδιο μοριακό τύπο, που να ανήκει σε άλλη ομόλογη σειρά.

10.25. Κορεσμένη καρβονυλική ένωση έχει τύπο $C_5H_{10}O$. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των δυνατών ισομερών.

10.26. Κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ έχει τύπο $C_4H_8O_2$.
α) Να γράψετε και να ονομάσετε όλα τα δυνατά ισομερή καρβοξυλικά οξέα.
β) Να γράψετε και να ονομάσετε τους ισομερείς εστέρες των παραπάνω καρβοξυλικών οξέων.

10.27. Κορεσμένη οργανική ένωση έχει τύπο $C_4H_8Cl_2$. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των δυνατών ισομερών.

10.28. Δίνονται οι ενώσεις:
α. CH_3CH_2COONa,
β. CH_3CN,
γ. CH_3COOCH_3,
δ. CH_3NH_2, καθώς και οι ονομασίες,
1. αιθανικός μεθυλεστέρας,
2. μεθυλαμίνη,
3. προπανικό νάτριο,
4. αιθανονιτρίλιο,
5. πεντίνιο.
Να αντιστοιχίσετε τους παραπάνω τύπους με τις κατάλληλες ονομασίες. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

10.29. Τα καροτένια είναι πορτοκαλί χρωστικές ουσίες που απαντώνται στα καρότα και σε άλλα φρούτα και λαχανικά. Τα καροτένια είναι υδρογονάνθρακες του τύπου $C_{40}H_{56}$ και διαθέτουν διπλούς δεσμούς, αλλά όχι τριπλούς. Με πλήρη υδρογόνωση όλων των διπλών δεσμών που διαθέτουν μετατρέπονται σε ένωση (Α) με μοριακό τύπο $C_{40}H_{78}$.
α) Πόσοι διπλοί δεσμοί υπάρχουν στα καροτένια;
β) Να προβλέψετε αν η ένωση Α είναι (άκυκλο) αλκάνιο ή όχι. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

10.30. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση έχει μοριακό τύπο C_3H_xO. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης;

10.31. Άκυκλος υδρογονάνθρακας έχει τύπο C_xH_8 ($x \leq 5$). Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του υδρογονάνθρακα;

10.32. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των κορεσμένων μονοσθενών αμινών με μοριακό τύπο C_3H_9N. Να χαρακτηρίσετε κάθε ένα ισομερές ως πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη.

Χημεία και… τέρατα: «Ένα στοιχείο πολύ... πλούσιο!»

Από όσο ξέρουμε μέχρι τώρα, η ζωή υπάρχει μόνο στη Γη. Αλλά γιατί μόνο στη Γη, τι το ιδιαίτερο έχει ο πλανήτης αυτός κάπου στο πουθενά του σύμπαντος; Πράγματι, έχει νερό και η ένωση αυτή όσο απλή και να είναι παίζει σημαντικό ρόλο για τη ζωή. Το ίδιο σημαντικά είναι και η ύπαρξη κάποιων στοιχείων όπως είναι ο άνθρακας και το άζωτο. Τα δύο αυτά στοιχεία είναι τα βασικά συστατικά για τα δομικά βιομόρια όπως το DNA και οι πρωτεΐνες. Σύμφωνα με τον Stephen Hawking, «*Αυτό που θεωρούμε ως ζωή βασίζεται σε αλυσίδες ατόμων άνθρακα και μερικά άλλα άτομα, όπως το άζωτο ή ο φωσφόρος. Θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε ζωή σε άλλους πλανήτες που να βασίζεται σε άλλη χημική βάση, αλλά ο άνθρακας φαίνεται να είναι πολύ ευνοϊκό στοιχείο για τη ζωή γιατί έχει πολύ πλούσια χημεία*».

Χημεία και… τέρατα: «Runaway»

Το τραγούδι «Runaway» (δραπέτης) του Del Shannon ήταν νούμερο 1 για αρκετές εβδομάδες το μακρινό 1961 στις ΗΠΑ και σε αρκετές άλλες χώρες. Πολλά χρόνια νωρίτερα, όμως, κάποιος άλλος προσπαθούσε να δραπετεύσει από τη «ζούγκλα» της Οργανικής Χημείας.

Το 1835, λοιπόν, ο Friederich Wöhler, πρωτοπόρος στην Οργανική Χημεία, έγραψε ένα γράμμα σε έναν άλλον επιφανή επιστήμονα του 19ου αιώνα, τον Jöns Jacob Berzelius, στον οποίο επισήμανε: «*Η Οργανική Χημεία είναι ήδη αρκετή για να με τρελάνει. Μου δίνει την εντύπωση ενός τροπικού δάσους γεμάτο με ένα σωρό πράγματα, μιας τρομακτικής και ατέλειωτης ζούγκλας στην οποία κανείς δεν τολμάει να μπει γιατί δεν υπάρχει διέξοδος...*».





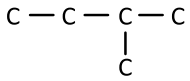
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

Α. Άκυκλος υδρογονάνθρακας (Χ) έχει τύπο C_4H_x ($x \geq 6$). Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Χ) και οι ονομασίες τους;

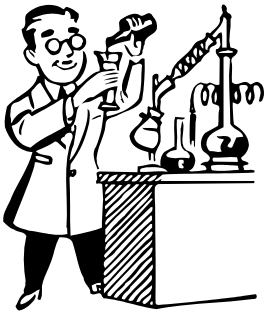
Β. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση (Υ) έχει μοριακό τύπο C_4H_xO. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Υ) και οι ονομασίες τους;

Γ. Άκυκλη κορεσμένη οργανική ένωση (Z) έχει τύπο $C_4H_8O_2$ και μπορεί να είναι καρβοξυλικό οξύ ή εστέρας. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Z) και οι ονομασίες τους;

Δ. Μία ανθρακική αλυσίδα έχει την εξής δομή:



α) Ποια αλκένια του τύπου C_5H_{10} διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
β) Ποια αλκίνια του τύπου C_5H_8 διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
γ) Ποιες αλκοόλες του τύπου $C_5H_{12}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
δ) Ποιες αλδεΰδες του τύπου $C_5H_{10}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
ε) Ποιες κετόνες του τύπου $C_5H_{10}O$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
στ) Ποια καρβοξυλικά οξέα του τύπου $C_5H_{10}O_2$ διαθέτουν την παραπάνω ανθρακική αλυσίδα;
Να γράψετε όλους τους δυνατούς συντακτικούς τύπους σε κάθε περίπτωση.





11
Αντιδράσεις Προσθήκης (1)

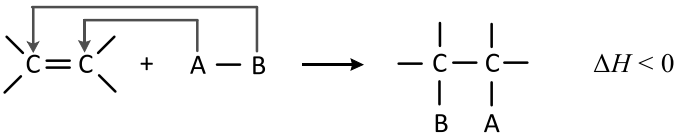
ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Αντιδράσεις προσθήκης στο διπλό δεσμό C=C

Με βάση το είδος της αντίδρασης διακρίνουμε τις εξής κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων:
προσθήκης, απόσπασης, υποκατάστασης, πολυμερισμού, οξείδωσης - αναγωγής και αντιδράσεις οξέων - βάσεων.

Δύο είναι τα κύρια είδη των μηχανισμών στις οργανικές αντιδράσεις: οι μηχανισμοί μέσω ριζών και οι πολικοί μηχανισμοί.

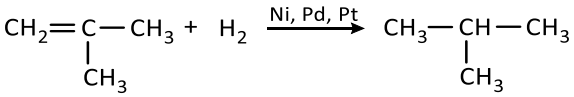
Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι οι πιο χαρακτηριστικές αντιδράσεις στα αλκένια και γενικότερα στις ενώσεις που περιέχουν διπλό ή τριπλό δεσμό. Στην περίπτωση των αλκενίων μπορούν να παρασταθούν με τη γενική εξίσωση,



όπου A–B το μόριο που προστίθεται, π.χ. H–H (H_2), X–X (Cl_2, Br_2), H–X (H–Cl, H–Br, H–I), H_2O (H–OH) κτλ. Πρόκειται για **εξώθερμες** αντιδράσεις ($\Delta H < 0$).

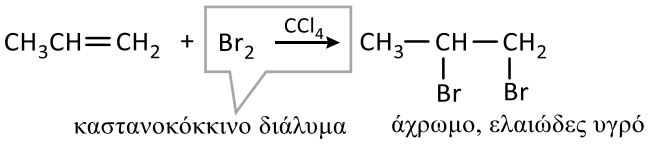
α) Προσθήκη υδρογόνου (H_2) σε αλκένια

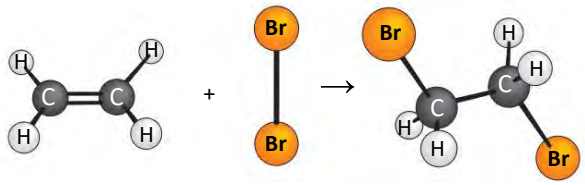
Η προσθήκη H_2 γίνεται καταλυτικά με τη χρήση π.χ. Ni, Pd, Pt και οδηγεί σε αλκάνια:



β) Προσθήκη αλογόνων ($X_2 = Cl_2, Br_2, I_2$) σε αλκένια

Η αντίδραση αποτελεί γενική μέθοδο παρασκευής 1,2-διαλογονοπαραγώγων:





Σχήμα 1. *Σχηματική αναπαράσταση της προσθήκης Br_2 στο $CH_2=CH_2$. Παρατηρείται η σχάση του διπλού δεσμού C=C και η δημιουργία δύο νέων δεσμών C − Br.*

Ειδικά η προσθήκη Br_2 στο διπλό δεσμό είναι εξαιρετικά χρήσιμη για την ανίχνευση του διπλού δεσμού C=C (ή και του δεσμού C≡C). Το διάλυμα Br_2 σε CCl_4 είναι καστανοκόκκινο ενώ το προϊόν είναι άχρωμο. Έτσι, αν με την επίδραση του αλκενίου καταναλωθεί όλη η ποσότητα του Br_2, θα επέλθει αποχρωματισμός. Αντίθετα, το διάλυμα Cl_2/CCl_4 είναι άχρωμο και δεν παρατηρείται αποχρωματισμός κατά τη διεξαγωγή της αντίδρασης.



Κατά τη διαβίβαση αέριου $CH_2=CH_2$ σε διάλυμα Br_2 σε CCl_4, το αρχικά καστανοκόκκινο διάλυμα Br_2 αποχρωματίζεται.

γ) Προσθήκη υδραλογόνων (HX) σε αλκένια - Κανόνας του Markovnikov

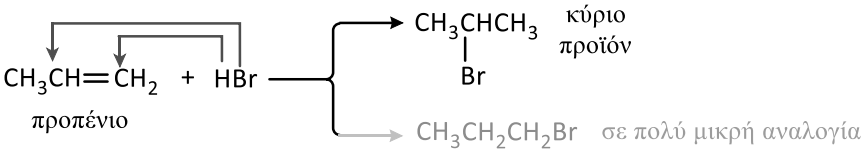
Ας δούμε αρχικά δύο παραδείγματα σε συμμετρικά αλκένια. Όπως παρατηρούμε η προσθήκη υδραλογόνων σε συμμετρικά αλκένια οδηγεί στο σχηματισμό ενός και μοναδικού προϊόντος προσθήκης:

α) $CH_2=CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl$ μοναδικό προϊόν

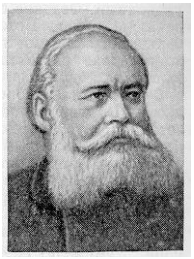
β) $CH_3CH=CHCH_3 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_3$ μοναδικό προϊόν

Συμμετρικά είναι τα αλκένια με την ίδια ανθρακική αλυσίδα στις δύο πλευρές του δεσμού C=C, π.χ. το $CH_2=CH_2$, το $CH_3CH=CHCH_3$ κτλ.

Η προσθήκη υδραλογόνου (HX: HCl, HBr, HI) σε ασύμμετρο αλκένιο μπορεί θεωρητικά να γίνει με δύο τρόπους. Στην πράξη, όμως, ο ένας από τους δύο επέρχεται σε πολύ μικρό ποσοστό, έτσι ώστε συνήθως να μην αναφέρεται:



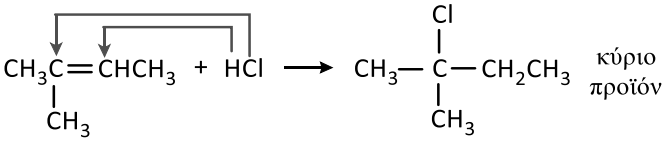
Θεωρώντας πολλά παραδείγματα όπως το παραπάνω, ο Ρώσος χημικός Markovnikov κατέληξε στο εξής συμπέρασμα:



Στην δημοσίευση των αποτελεσμάτων του το 1870 ο Vladimir Markovnikov (1838-1904) έγραφε: «Αν ένα ασύμμετρο αλκένιο συνδυαστεί με ένα HX, το X προστίθεται στο άτομο C με τα λιγότερα άτομα H».

Κατά την προσθήκη μορίου HX σε αλκένιο, το άτομο H ενώνεται κατά προτίμηση με το άτομο άνθρακα του διπλού δεσμού, που ήδη έχει τα περισσότερα άτομα H. Γενικότερα, όταν ένα μόριο AB προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (συνήθως το $H^{\delta+}$) στο άτομο C με τα περισσότερα άτομα H.

Ας δούμε, τώρα, ένα τελευταίο παράδειγμα.



δ) Προσθήκη νερού (H_2O) σε αλκένια

Γίνεται παρουσία οξέος και το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι, γενικά, δευτεροταγής ή τριτοταγής αλκοόλη, σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov. Μόνο με την προσθήκη νερού στο αιθένιο προκύπτει πρωτοταγής αλκοόλη (ως μοναδικό προϊόν):

$CH_3CH=CH_2 + HOH \xrightarrow{H^+} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_3$ κύριο προϊόν

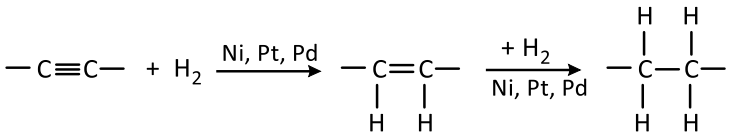
$CH_2=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$ μοναδικό προϊόν

Οι αντιδράσεις προσθήκης σε συμμετρικά αλκένια παράγουν ένα και μοναδικό προϊόν.

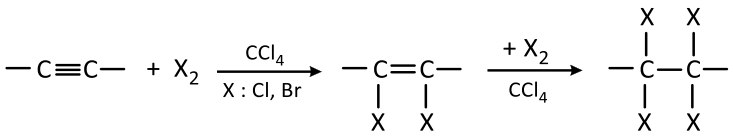
2. Αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό

Οι αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό μπορούν να περιοριστούν στο πρώτο στάδιο προσθήκης, με κατάλληλη επιλογή συνθηκών.

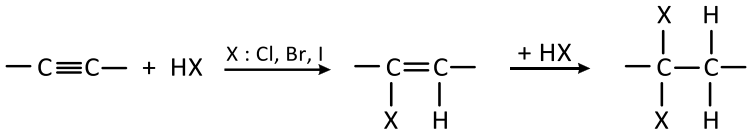
Όπως και τα αλκένια, τα αλκίνια υφίστανται αντιδράσεις προσθήκης στον τριπλό δεσμό, π.χ. με H_2, X_2, HX, H_2O και μάλιστα σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov. Η προσθήκη H_2, X_2 και HX είναι παρόμοια με αυτή των αλκενίων, εκτός από το ότι μπορούν να προστεθούν διαδοχικά δύο μόρια ενός αντιδραστηρίου για κάθε τριπλό δεσμό.



αλκάνια

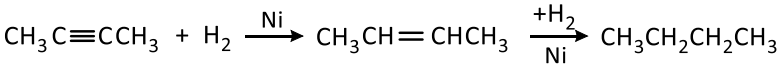


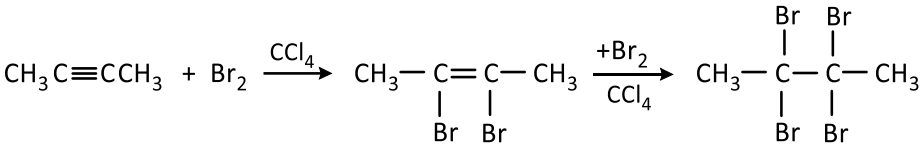
τετρααλογονοπαράγωγα



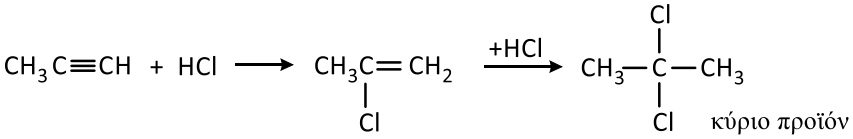
διαλογονοπαράγωγα

Παραδείγματα



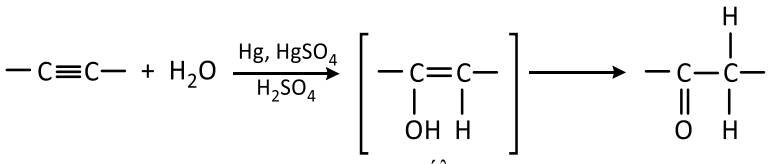


Παρατηρούμε την προσθήκη κατά Markovnikov κατά το 1ο, αλλά και κατά το 2ο στάδιο της διπλανής αντίδρασης.



κύριο προϊόν

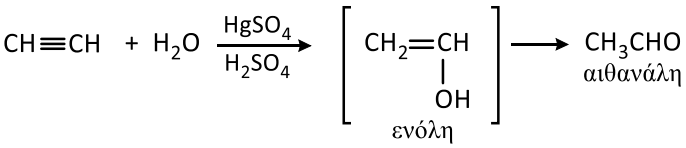
Προσθήκη νερού σε αλκίνια. Γίνεται καταλυτικά παρουσία $Hg/HgSO_4/H_2SO_4$. Αρχικά σχηματίζεται ενόλη (ένωση που διαθέτει −OH και ταυτόχρονα διπλό δεσμό), η οποία όμως ισομερίζεται ταχύτατα στην αντίστοιχη καρβονυλική ένωση:

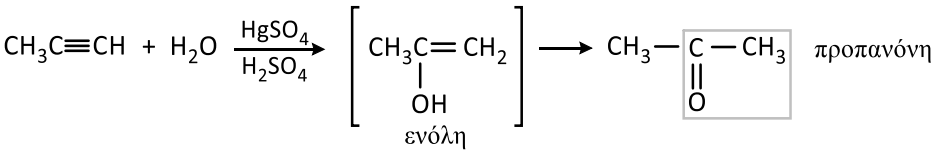


ενόλη

Καρβονυλικές ενώσεις

Αν το αλκίνιο είναι το αιθίνιο (ή ακετυλένιο) σχηματίζεται τελικά αιθανάλη (CH_3CHO), μέσω σχηματισμού ενόλης. Για οποιοδήποτε άλλο αλκίνιο η προσθήκη νερού οδηγεί στο σχηματισμό κετόνης. Στην περίπτωση που το αλκίνιο έχει τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας σχηματίζεται τελικά μεθυλοκετόνη (κετόνη στην οποία το καρβονύλιο ενώνεται με $-CH_3$):



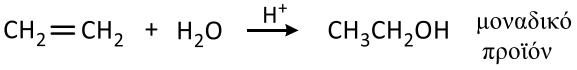


Για το σχηματισμό της ενόλης ισχύει ο κανόνας του Markovnikov.

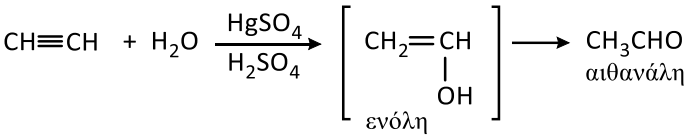
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. α) Ποιο αλκένιο με προσθήκη H_2O, παρουσία οξέος, οδηγεί σε πρωτοταγή αλκοόλη ως μοναδικό προϊόν;
β) Ποιο αλκίνιο με προσθήκη H_2O, παρουσία $H_2SO_4/HgSO_4$, οδηγεί σε αλδεΰδη;
Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των σχετικών αντιδράσεων.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Πρόκειται για το αιθένιο (ή αιθυλένιο), καθώς λόγω του κανόνα του Markovnikov, όλα τα άλλα αλκένια θα δώσουν ως κύριο προϊόν δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες:

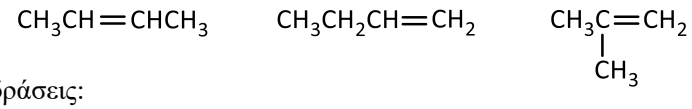


β) Πρόκειται για το αιθίνιο (ή ακετυλένιο) καθώς όλα τα άλλα αλκίνια οδηγούν σε κετόνες:

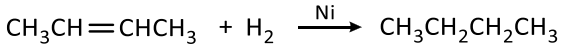


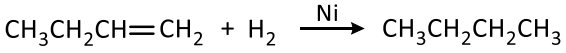
2. Να γράψετε τις αντιδράσεις προσθήκης κάθε ισομερούς αλκενίου του τύπου C_4H_8 με: α) H_2/Ni, β) H_2O/H^+. Σε περίπτωση που είναι δυνατόν να σχηματιστούν δύο προϊόντα να γράψετε μόνο το κύριο προϊόν.

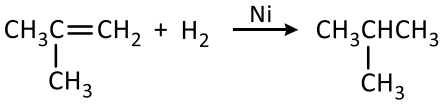
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Στο μοριακό τύπο C_4H_8 αντιστοιχούν τα εξής τρία αλκένια:



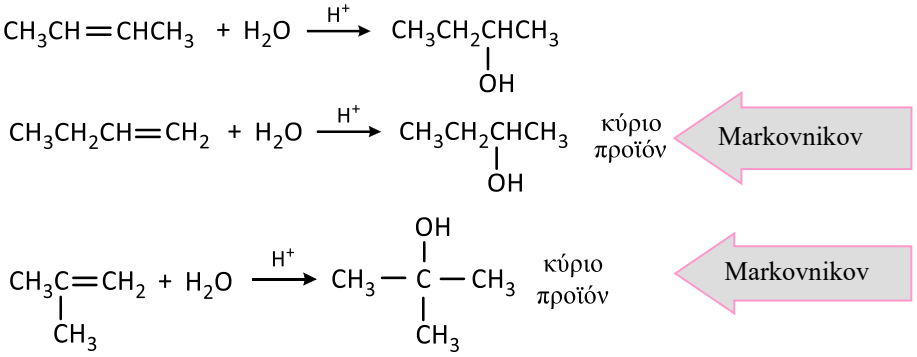
Αντιδράσεις:







β)

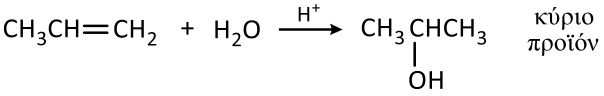


3. Πώς μπορεί να προκύψει κάθε μία από τις ενώσεις που ακολουθούν με προσθήκη κατάλληλου αντιδραστηρίου σε κατάλληλο υδρογονάνθρακα; Να γράψετε τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

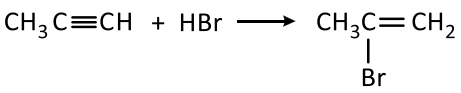
α) 2-προπανόλη, β) 2-βρωμο-1-προπένιο,
γ) 2,2-διβρωμοπροπάνιο δ) 1,2-διβρωμοπροπάνιο.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

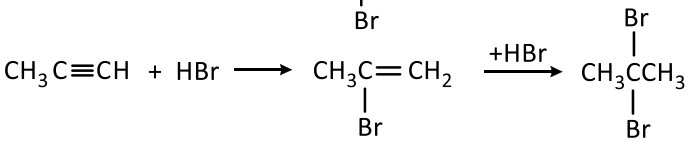
α)



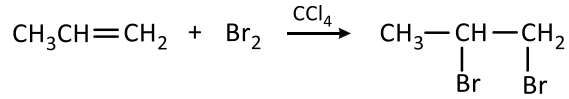
β)



γ)



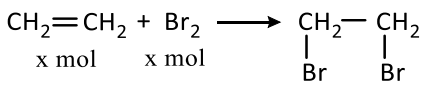
δ)

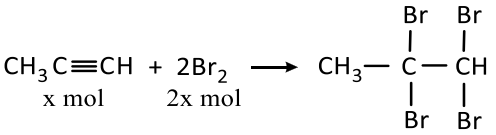


4. Αέριο μίγμα αιθενίου και προπινίου είναι ισομοριακό και έχει μάζα 6,8 g**. Το μίγμα διαβιβάζεται σε** 300 mL **διαλύματος** Br_2 **σε** CCl_4 **περιεκτικότητας** 8% w/v**. Να εξετάσετε αν το διάλυμα του** Br_2 **θα αποχρωματιστεί ή όχι.**
Σχετικές ατομικές μάζες, Br:80**,** C:12**,** H:1**.**

ΛΥΣΗ

Καθώς το μίγμα είναι ισομοριακό θα αποτελείται από (έστω) x mol $CH_2{=}CH_2$ (M_r = 28) και επίσης x mol $CH_3C{\equiv}CH$ (M_r = 40). Ισχύει: 28x + 40x = 6,8, x = 0,1 mol για κάθε συστατικό. Θα υπολογίσουμε τη μέγιστη ποσότητα του διαλύματος Br_2 που μπορεί να αποχρωματιστεί από το μίγμα αυτό.





Άρα, το μίγμα μπορεί να αποχρωματίσει το πολύ 3x = 0,3 mol Br_2 (M_r = 160).

Σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 8 g Br_2 ή n = 8/160 = 0,05 mol
Σε 300 mL διαλύματος περιέχονται x = 0,15 mol Br_2

Αφού το μίγμα μπορεί να αποχρωματίσει το πολύ 0,3 mol Br_2 και το διάλυμα περιέχει 0,15 mol Br_2, θα αποχρωματιστεί.

5. Ποσότητα προπινίου ($CH_3C{\equiv}CH$**) ίση με** 8 g **αντιδρά με** 6,72 L H_2 **μετρημένα σε STP, παρουσία** Ni **ως καταλύτη. Όλη η ποσότητα του προπινίου και του** H_2 **μετατρέπεται σε προϊόντα. Να προσδιορίσετε:**
α) Τους συντακτικούς τύπους των προϊόντων της αντίδρασης.
β) Τις ποσότητες των προϊόντων σε mol**.**
Σχετικές ατομικές μάζες, C: 12**,** H: 1**.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ
α) $CH_3C{\equiv}CH$ (M_r = 40): n = 8/40 = 0,2 mol.

H_2: n = 6,72/22,4 = 0,3 mol.

Η ποσότητα του H_2 δεν αρκεί για την πλήρη υδρογόνωση του αλκινίου προς αλκάνιο, καθώς για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητη ποσότητα ίση με 0,4 mol H_2. Επομένως, τα προϊόντα της αντίδρασης είναι το προπένιο και το προπάνιο με συντακτικούς τύπους, $CH_3CH{=}CH_2$ και $CH_3CH_2CH_3$, αντίστοιχα.

β) Οι ποσότητες των προϊόντων της αντίδρασης προκύπτουν από τους δύο πίνακες που ακολουθούν (για το 1ο και το 2ο στάδιο της υδρογόνωσης):

mol	C_3H_4	+	H_2	→	C_3H_6
Αρχικά	0,2		0,3		–
Μεταβολές	−0,2		−0,2		0,2
	–		0,1		0,2

mol	C_3H_6	+	H_2	→	C_3H_8
Αρχικά	0,2		0,1		–
Μεταβολές	−0,1		−0,1		0,1
Τελικά	0,1		–		0,1

Επομένως, θα προκύψουν 0,1 mol $CH_3CH{=}CH_2$ και 0,1 mol $CH_3CH_2CH_3$.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

11.1. Με πλήρη υδρογόνωση του 1-βουτίνιου προκύπτει ένωση με τύπο:
Α) C_4H_6 (1-βουτένιο) Β) C_4H_8 (2-βουτένιο)
Γ) C_4H_8 (βουτάνιο) Δ) C_4H_{10} (βουτάνιο)

11.2. Οργανική ένωση Α, η οποία αποχρωματίζει διάλυμα Br_2 σε CCl_4, είναι οπωσδήποτε:
Α) αλκένιο Β) αλκίνιο
Γ) αλκάνιο Δ) ακόρεστη ένωση [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

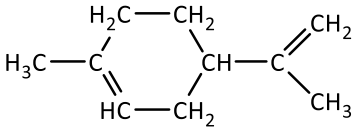
11.3. Ποιο από τα παρακάτω αλκένια παράγει με προσθήκη H_2O δύο προϊόντα, ένα κύριο και ένα σε μικρό ποσοστό;
Α) Το αιθένιο Β) Το 3-εξένιο
Γ) Το 2-βουτένιο Δ) Το 2-εξένιο

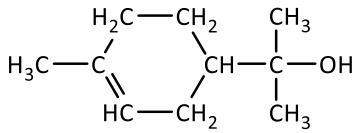
11.4. Η χημική εξίσωση που ακολουθεί αποδίδει την προσθήκη H_2O σε έναν υδρογονάνθρακα, παρουσία H^+.

$$C_xH_y + H_2O \rightarrow C_xH_5OH$$

Ποιες είναι οι τιμές του x και του y;
Α) x = 2, y = 6 Β) x = 2, y = 4
Γ) x = 1, y = 4 Δ) x = 1, y = 6

11.5. Το λεμονένιο είναι άχρωμο υγρό που απαντάται στο έλαιο της φλούδας του λεμονιού. Με την προσθήκη του αντιδραστηρίου (Χ) μετατρέπεται στην αλκοόλη τερπινεόλη.


λεμονένιο

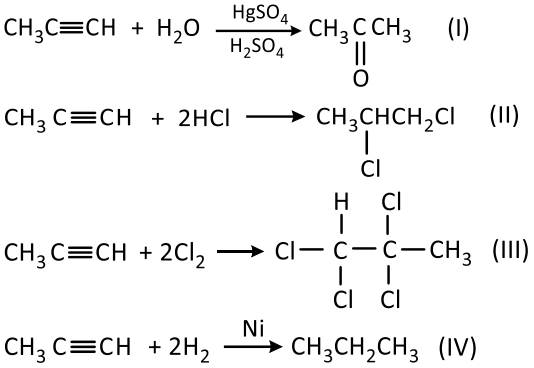

τερπινεόλη

Ποιο είναι το αντιδραστήριο (Χ) για τη μετατροπή αυτή;
Α) CH_3OH/H^+, σύμφωνα από τον κανόνα του Markownikov
Β) CH_3OH/H^+, αντίθετα από τον κανόνα του Markownikov
Γ) H_2O/H^+, σύμφωνα από τον κανόνα του Markownikov
Δ) H_2/Ni

11.6. Το χλωριούχο ιώδιο, $I^{\delta+}-Cl^{\delta-}$, αντιδρά με τα αλκένια σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov. Ποιο θα είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης του προπενίου με το ICl;
Α) $CH_3CH(Cl)CH_2I$ Β) $CH_3CH(I)CH_2Cl$
Γ) $I-CH_2CH_2CH_2-I$ Δ) $CH_3CH_2CH(Cl)I$

11.7. Αν ένα αέριο μίγμα CH_4, C_2H_4, C_3H_6, C_3H_8 διαβιβαστεί σε περίσσεια διαλύματος Br_2 σε CCl_4, τότε τα αέρια που εξέρχονται από το διάλυμα, καθώς δεν αντιδρούν, είναι:
Α) CH_4 και C_3H_8 Β) C_2H_4 και C_3H_8
Γ) CH_4 Δ) CH_4, C_2H_4, C_3H_8 και C_3H_6

11.8. Ποια από τις παρακάτω χημικές εξισώσεις I, II, III και IV είναι λανθασμένη;

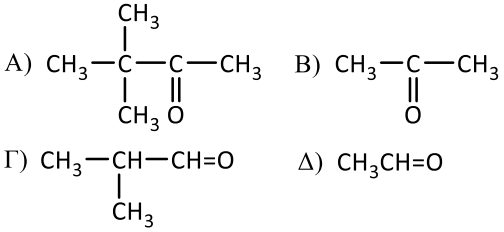


Α) I Β) II Γ) III Δ) IV

11.9. Με προσθήκη H_2O σε αλκένια προκύπτουν βασικά δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες. Σε ποιο αλκένιο η επίδραση νερού οδηγεί αποκλειστικά σε πρωτοταγή αλκοόλη;
Α) Στο αιθένιο Β) Στο προπένιο Γ) Στο 2-βουτένιο
Δ) Σε όλα τα αλκένια με το διπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας

11.10. **i.** Ποιος από τους υδρογονάνθρακες που ακολουθούν με προσθήκη H_2O (παρουσία καταλυτών) παράγει αλδεΰδη;
Α) αιθίνιο Β) προπίνιο Γ) αιθένιο
Δ) Όλα τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας
ii. Ποια από τις επόμενες ενώσεις δεν μπορεί να προκύψει σε σημαντικό ποσοστό (ως μοναδικό ή κύριο προϊόν) με την προσθήκη H_2O σε ακόρεστο υδρογονάνθρακα;
Α) αιθανόλη Β) προπανόνη
Γ) 1-βουτανόλη Δ) 2-πεντανόνη

11.11. Ποια από τις καρβονυλικές ενώσεις που ακολουθούν δεν μπορεί να προκύψει με προσθήκη H_2O σε κατάλληλο αλκίνιο, παρουσία καταλυτών;



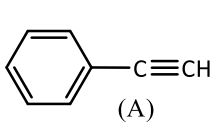
11.12. Στις προτάσεις που ακολουθούν να αντικαταστήσετε τους αριθμούς με τις κατάλληλες λέξεις ή τύπους.
Α) Κατά την προσθήκη νερού στο $CH_3CH=CH_2$ παρουσία H_2SO_4 παράγεται, σύμφωνα με τον κανόνα του (1), ως κύριο προϊόν το: (2).
Β) Με επίδραση υδατικού διαλύματος H_2SO_4 / $HgSO_4$ σε ακετυλένιο παράγεται (1), ενώ σε προπίνιο παράγεται (2).

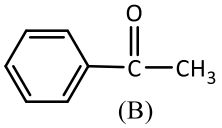
Γ) Οι υδρογονάνθρακες οι οποίοι με περίσσεια (1) μετατρέπονται σε κορεσμένα διχλωρίδια με τα άτομα Cl ενωμένα στο ίδιο άτομο άνθρακα ανήκουν στην ομόλογη σειρά των (2).
Δ) Οι υδρογονάνθρακες που αντιδρούν πλήρως με ισομοριακή ποσότητα Br_2 ανήκουν στην ομόλογη σειρά των (1), ενώ τα προϊόντα ανήκουν στην ομόλογη σειρά των (2).
Ε) Τα αλκένια δίνουν αντιδράσεις (1) με H_2, παρουσία (2) σαν καταλύτη οπότε προκύπτουν (3). Με διάλυμα Br_2 σε (4) τα αλκένια οδηγούν σε (5), που είναι (6), ελαιώδη οργανικά προϊόντα. Επίσης, με HCl τα αλκένια οδηγούν σε (7), ενώ, τέλος, με προσθήκη νερού, παρουσία (8) προκύπτουν κορεσμένες (9) (10).

11.13. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή όχι.
α) Οι αντιδράσεις προσθήκης είναι γενικά εξώθερμες αντιδράσεις ($\Delta H < 0$). [ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]
β) Από την αντίδραση προσθήκης νερού στο προπένιο παρουσία οξέος παράγεται ισομοριακό μίγμα δύο κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών.
γ) Από την αντίδραση οποιουδήποτε αλκινίου με H_2O παρουσία $H_2SO_4/HgSO_4$ παράγεται κετόνη.
δ) Αν μία οργανική ένωση αποχρωματίζει διάλυμα Br_2 σε CCl_4 θα είναι αλκένιο.
ε) Από την αντίδραση περίσσειας HCl σε προπίνιο παράγεται 1,1-διχλωροπροπάνιο.
στ) Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov, «όταν ένα μόριο ΑΒ προστίθεται στο διπλό δεσμό ενός μη συμμετρικού αλκενίου, το κύριο προϊόν της αντίδρασης είναι αυτό που προκύπτει από την προσθήκη του θετικού τμήματος (το οποίο είναι συνήθως $H^{\delta+}$) στον άνθρακα με τα λιγότερα υδρογόνα». [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
ζ) Κατά την αντίδραση προσθήκης H_2 σε αλκένιο, στο μόριο του αλκενίου διασπάται ένας π δεσμός και δημιουργούνται δύο νέοι σ δεσμοί.

11.14. Ποσότητα αιθενίου ($M_r = 28$) μάζας m_1 g αποχρωματίζει x mol Br_2 σε διάλυμά του σε CCl_4. Η ίδια ποσότητα Br_2 αποχρωματίζεται από m_2 g προπενίου ($M_r = 42$) ή m_3 g προπινίου ($M_r = 40$). Σε όλες τις περιπτώσεις οι μάζες των υδρογονανθράκων αντιστοιχούν στην ελάχιστη μάζα για πλήρη αντίδραση προς κορεσμένη ένωση.
α) Για τις ποσότητες m_1, m_2 και m_3, θα ισχύει:
i. $m_1 = m_2 = m_3$ ii. $m_3 < m_1 < m_2$
iii. $m_2 = m_1 < m_3$ iv. $m_2 < m_1 < m_3$
β) Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

11.15. Το φαινυλακετυλένιο (Α) και η ακετοφαινόνη (Β) έχουν τους συντακτικούς τύπους που ακολουθούν.


(Α)


(Β)

Να γραφεί η χημική αντίδραση (μαζί με το σχετικό ασταθές ενδιάμεσο) με την οποία να προκύπτει η ακετοφαινόνη από το φαινυλακετυλένιο.

11.16. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των υδρογονανθράκων από τους οποίους μπορεί να προκύψει με αντίδραση προσθήκης ως κύριο ή ως μοναδικό προϊόν:
α) 2-ιωδοπροπάνιο β) 2-μεθυλο-2-προπανόλη
γ) 2-πεντανόλη δ) 2,2-διχλωροπροπάνιο
ε) 1,2-διχλωροπροπάνιο στ) 2-μεθυλοπεντάνιο

11.17. Να γράψετε τις εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες προκύπτει βουτανόνη από όλα τα δυνατά αλκίνια.

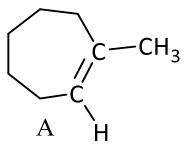
11.18. Το σκουαλένιο έχει μοριακό τύπο $C_{30}H_{50}$ και διαθέτει μόνο διπλούς και όχι τριπλούς δεσμούς. Με καταλυτική υδρογόνωση το σκουαλένιο μετατρέπεται σε ένωση με τύπο $C_{30}H_{62}$. Πόσους διπλούς δεσμούς διαθέτει το σκουαλένιο;

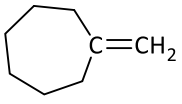
11.19. Στα αλκένια μπορεί να γίνει προσθήκη υποχλωριώδους οξέος ($HO^{\delta-}-Cl^{\delta+}$) καθώς επίσης και χλωριούχου ιωδίου ($I^{\delta+}-Cl^{\delta-}$). Να γράψετε τα κύρια προϊόντα προσθήκης α) του HOCl και β) του ICl στο 1-βουτένιο.

11.20. Πώς μπορεί να προκύψει το 2,3-διχλωροβουτάνιο:
α) Από κατάλληλο αλκένιο.
β) Από κατάλληλο αλκίνιο.

11.21. Να γράψετε το συντακτικό τύπο των προϊόντων που προκύπτουν κατά την αντίδραση 1 mol 2-βουτινίου:
α) με 1 mol Br_2 β) με 2 mol Br_2
γ) με περίσσεια H_2, παρουσία Ni δ) με 2 mol HBr

11.22. Δίνονται οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α και Β (τα περισσότερα άτομα C και H των δακτυλίων έχουν παραληφθεί). Ποιοι οι τύποι των κυρίων προϊόντων κατά την επίδραση H_2O στις Α και Β;

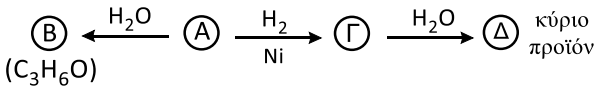

Α


Β

11.23. Κατά την επίδραση HI σε αλκένιο (Χ) με τύπο C_5H_{10} και ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα σχηματίζονται δύο προϊόντα σε ίσα περίπου ποσοστά. Ποιος ο συντακτικός τύπος του (Χ);

11.24. Δύο ισομερείς υδρογονάνθρακες Α και Β του τύπου C_4H_8 και με υδρογόνωση δίνουν δύο διαφορετικά αλκάνια. Επίσης, η ένωση Α με επίδραση H_2O/H^+ δίνει ως μοναδικό προϊόν μία δευτεροταγή αλκοόλη Γ, ενώ η ένωση Β με επίδραση H_2O/H^+ δίνει ως κύριο προϊόν μία τριτοταγή αλκοόλη Δ. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ και Δ;

11.25. Στο διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί τα γράμματα Α, Β, Γ και Δ αντιστοιχούν σε οργανικές ενώσεις. Ποιοι είναι οι συντακτικοί τους τύποι;



Για καλούς… λύτες

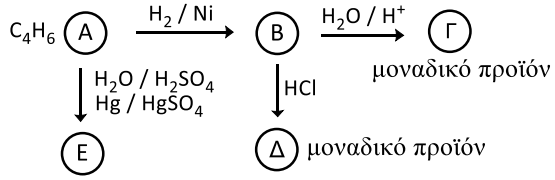
11.26. Η προσθήκη νερού, παρουσία καταλυτών, σε αλκίνιο Φ έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό μοναδικού προϊόντος Χ που περιέχει στο μόριο του συνολικά 12 σ δεσμούς. Δίνεται ότι οι πυρήνες όλων των ατόμων άνθρακα στο μόριο Φ βρίσκονται στην ίδια ευθεία. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των Φ και Χ, αιτιολογώντας την απάντησή σας.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

11.27. Στα αλκένια μπορεί να γίνουν αντιδράσεις προσθήκης και άλλων ενώσεων, όπως με HCN (υδροκυάνιο), αλκοόλες (ROH) σε όξινο περιβάλλον, αμίνες παρουσία καταλυτών ή και H_2S (υδρόθειο) κατ' αναλογία με τις κλασσικές προσθήκες και σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov. Να γράψετε το κύριο προϊόν προσθήκης:
α) HCN σε προπίνιο (προς ακόρεστο νιτρίλιο).
β) $CH_3O{-}H$ σε μεθυλοπροπένιο.
γ) H_2S σε μεθυλοπροπένιο.

11.28. 0,2 mol προπενίου διαβιβάζονται σε 500 mL διαλύματος Br_2 σε CCl_4 συγκέντρωσης 1,2 M. Να εξετάσετε αν θα αποχρωματιστεί ή όχι το διάλυμα του Br_2.

11.29. Ποσότητα αέριου αλκενίου (Α) αντιδρά πλήρως με περίσσεια διαλύματος Cl_2 σε CCl_4, οπότε η μάζα του διαλύματος αυξάνεται κατά 0,042 g. Μετά την αντίδραση απομονώνεται κορεσμένη οργανική ένωση μάζας 0,113 g. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος του αλκενίου (Α).

11.30. Δίνεται το διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε;

11.31. Αέριο μίγμα αποτελείται από ακετυλένιο (CH≡CH) και μικρή ποσότητα αιθυλενίου ($CH_2{=}CH_2$). Για την πλήρη υδρογόνωση 250 mL του μίγματος καταναλώνονται 485 mL H_2. Ποια είναι η %v/v περιεκτικότητα του αερίου μίγματος σε αιθυλένιο; Οι όγκοι των αερίων είναι στις ίδιες συνθήκες.

11.32. Ποσότητα αερίου αλκινίου (Α) αντιδρά με Br_2 και προκύπτουν 3,6 g κορεσμένου προϊόντος (Β) με $M_r = 360$.
α) Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος του αλκινίου Α καθώς και η μάζα του σε g.
β) Ίση ποσότητα του παραπάνω αλκινίου (Α) αντιδρά πλήρως με 0,012 mol H_2, σε κατάλληλες συνθήκες. Προκύπτει έτσι μίγμα δύο προϊόντων Γ και Δ. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Γ και Δ και να προσδιοριστεί η ποσότητα (σε mol) των δύο προϊόντων Γ και Δ.

Για δυνατούς… λύτες

11.33. Ισομοριακό αέριο μίγμα (M_1) όγκου 112 L αποτελείται από προπένιο και H_2. Το μίγμα διαβιβάζεται σε σωλήνα που περιέχει καταλύτη και προκύπτει νέο μίγμα αερίων προϊόντων (M_2) όγκου 67,2 L.
α) Να προσδιοριστεί η σύσταση (σε mol) του μίγματος M_2 καθώς επίσης και το ποσοστό του προπενίου που αντέδρασε.
β) Ποιος ο μέγιστος όγκος διαλύματος Br_2/CCl_4 συγκέντρωσης 2 M που μπορεί να αποχρωματιστεί από το μίγμα M_2;
Οι όγκοι των αερίων μετρήθηκαν σε STP συνθήκες.

11.34. Αλκίνιο (Α) αντιδρά με H_2/Ni παράγοντας ένωση Γ η οποία με προσθήκη HCl σχηματίζει την ένωση Δ ως μοναδικό προϊόν προσθήκης. Επίσης, 0,2 mol του αλκινίου (Α) αντιδρούν πλήρως με H_2O παρουσία καταλυτών παράγοντας 14,4 g μιας καρβονυλικής ένωσης (Β).
α) Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων (Α), (Β), (Γ) και (Δ).
β) Ποιος ο μέγιστος όγκος διαλύματος Br_2 περιεκτικότητας 16% w/v που μπορεί να αποχρωματιστεί από την παραπάνω ποσότητα του αλκινίου;

11.35. Αέριο μίγμα αποτελείται από ένα αλκάνιο, ένα αλκένιο και H_2. 100 mL του μίγματος δίνουν με καύση 240 mL CO_2. Επίσης, 100 mL του ίδιου μίγματος θερμαίνονται παρουσία Ni και προκύπτει μία μόνο αέρια ένωση όγκου 80 mL.
α) Να εξηγήσετε γιατί το τελικό αέριο είναι το αλκάνιο.
β) Να προσδιορίστε:
i. Τους τύπους των δύο υδρογονανθράκων.
ii. Τη σύσταση του αρχικού μίγματος σε mL.
Οι όγκοι των αερίων έχουν μετρηθεί στις ίδιες συνθήκες.

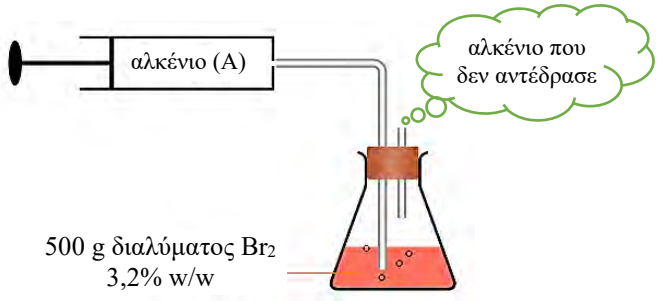
11.36. 0,25 mol προπινίου αναμιγνύονται με ισομοριακή ποσότητα H_2 και το μίγμα διαβιβάζεται σε θερμαινόμενο σωλήνα με καταλύτη Ni. Μετά την πλήρη κατανάλωση όλης της ποσότητας του H_2 στο δοχείο απομένει μίγμα 3 υδρογονανθράκων εκ των οποίων 0,05 mol προπανίου.
α) Ποιες οι ποσότητες των άλλων δύο υδρογονανθράκων στο μίγμα;
β) Ποιο το ποσοστό του προπινίου που αντέδρασε με το H_2; Ποιο το ποσοστό μετατροπής του προπινίου στα δύο προϊόντα (ξεχωριστά);
γ) Ποιος είναι ο μέγιστος όγκος διαλύματος Br_2 συγκέντρωσης 1 M (σε διαλύτη CCl_4) που μπορεί να αποχρωματιστεί από το μίγμα των 3 υδρογονανθράκων;

11.37. Αλκένιο (Α) αντιδρά με H_2O παρουσία οξέος και σχηματίζεται ως κύριο προϊόν οργανική ένωση Β που περιέχει 60% w/w σε C.
α) Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α και Β.
β) 8,4 g από το αλκένιο (Α) διαβιβάζονται σε 400 mL διαλύματος Br_2 σε διαλύτη CCl_4 περιεκτικότητας 8% w/v. Να εξετάσετε αν το διάλυμα του Br_2 μπορεί να αποχρωματιστεί ή όχι.

11.38. Ποσότητα αερίου αλκενίου (Α) όγκου 4,48 L (σε STP) χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος διαβιβάζεται σε διάλυμα Br_2 σε CCl_4 και μετατρέπεται πλήρως σε 20,2 g προϊόντος Β. Το 2ο μέρος κατεργάζεται με H_2O/H^+ και προκύπτει μίγμα δύο αλκοολών Γ και Δ συνολικής μάζας 4,8 g.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α και Β;
β) Ποιο το ποσοστό του 2ου μέρους του αλκενίου Α που αντέδρασε;
γ) Το μείγμα των δύο αλκοολών Γ και Δ διαχωρίζεται πλήρως με αποτέλεσμα την απομόνωση 4,5 g αλκοόλης Γ και 0,3 g αλκοόλης Δ. i. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Γ και Δ; ii. Ποιο ποσοστό του 2ου μέρος του αλκενίου μετατράπηκε στο κύριο και ποιο ποσοστό στο δευτερεύον προϊόν;

11.39. Ποσότητα αλκινίου (Α) υφίσταται πλήρη υδρογόνωση, οπότε παρατηρείται αύξηση της μάζας του κατά 10%.
α) Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο του αλκινίου.
β) Πώς από το αλκίνιο (Α) μπορεί να προκύψει 2,2-διβρωμοπροπάνιο; Να γραφεί η σχετική χημική εξίσωση.

11.40. 0,25 mol αέριου αλκενίου (Α) διαβιβάζονται σε 500 g υδατικού διαλύματος Br_2 περιεκτικότητας 3,2% w/w.



Διαπιστώνεται ότι το διάλυμα αποχρωματίστηκε πλήρως, ενώ η ποσότητα του αλκένιου (Α) που δεν αντέδρασε απελευθερώθηκε ως αέριο στο περιβάλλον. Η μάζα του διαλύματος μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης και την απομάκρυνση της περίσσειας του αλκενίου είναι ίση με 504,2 g.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος του αλκενίου (Α);
β) Ποια η μάζα του προϊόντος της αντίδρασης;
γ) Ποιο το % ποσοστό της αρχικής ποσότητας του αλκενίου (Α) που αντέδρασε;

11.41. Το α-λινολενικό οξύ είναι ένα ακόρεστο καρβοξυλικό οξύ με $M_r = 278$ που διαθέτει μόνο απλούς και διπλούς δεσμούς μεταξύ ατόμων C. Πόσους διπλούς δεσμούς C=C διαθέτει το α-λινολενικό οξύ, αν είναι γνωστό ότι 0,278 g από το οξύ αυτό απαιτούν 0,762 g I_2 για πλήρη προσθήκη σε όλους τους διπλούς δεσμούς C=C;

11.42. Ποσότητα αερίου αλκινίου Υ μάζας 12 g αναμιγνύεται με 0,5 mol H_2 παρουσία Ni σε κλειστό δοχείο αντίδρασης (αυτόκλειστο) και το σύστημα θερμαίνεται. Τελικά έχει αντιδράσει πλήρως η ποσότητα του αλκινίου (Υ) καθώς και η ποσότητα του H_2, προκύπτει δε μίγμα δύο άλλων υδρογονανθράκων. Βρέθηκε ότι η μισή ποσότητα του μίγματος των δύο υδρογονανθράκων αποχρωματίζει το πολύ 25 mL διαλύματος Br_2 συγκέντρωσης 2 M σε διαλύτη CCl_4. Να προσδιορισθούν:
α) Ο συντακτικός τύπος του αλκινίου Υ.
β) Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση (σε mol) του μίγματος των δύο υδρογονανθράκων που προκύπτει από την αντίδραση υδρογόνωσης.

Χημεία και… τέρατα: «Στη ζώνη του λυκόφωτος»

Το «*The Twilight Zone,* η ζώνη του λυκόφωτος» ήταν μία εκπληκτική τηλεοπτική σειρά του αμερικανικού δικτύου CBS που στην πρώτη της εκδοχή προβλήθηκε την περίοδο 1959-1964. Πρόκειται για μία σειρά ανεξάρτητων επεισοδίων επιστημονικής φαντασίας και συχνά τρόμου του Rod Serling, στην οποία οι χαρακτήρες αντιμετωπίζουν ασυνήθιστα γεγονότα στα σύνορα του ονείρου και της πραγματικότητας, πέρα από την ανθρώπινη πραγματικότητα και με απροσδόκητο τέλος.

Στη «ζώνη του λυκόφωτος» βρέθηκε και ο νεαρός χημικός Friederich August Kekule της ιστορίας μας...

Κάποια γλυκιά βραδιά του 1855, ενώ διέσχιζε το Λονδίνο στον επάνω όροφο ενός ιππήλατου λεωφορείου, ο Friederich August Kekule, βοηθός ερευνητή στο εργαστήριο του νοσοκομείου του Αγίου Βαρθολομαίου στο Λονδίνο, αποκοιμήθηκε. «Άρχισα να ονειρεύομαι», διηγήθηκε αργότερα. «Άτομα χόρευαν μπρος στα μάτια μου. Δύο μικρότερα άτομα ενώνονταν για να σχηματίσουν ένα ζευγάρι, ένα μεγαλύτερο αγκάλιαζε δύο μικρότερα, ένα ακόμα μεγαλύτερο συγκρατούσε τρία ή και τέσσερα μικρότερα, ενώ το σύνολο στροβιλιζόταν ασταμάτητα σ' έναν ιλιγγιώδη χορό. Είδα πως τα μεγαλύτερα άτομα σχημάτιζαν αλυσίδα, παρασύροντας τα μικρότερα πίσω τους... Η φωνή του εισπράκτορα με ξύπνησε: Κλάπαμ Ρόουντ...».

Έτσι, στα σύνορα της φαντασίας και του ονείρου γεννήθηκε μια από τις πιο καταπληκτικές ιδέες της σύγχρονης επιστήμης. Η εικόνα που φαντάστηκε ο Kekule για τις οργανικές ενώσεις δεν ήταν απόλυτα σωστή, αλλά ήταν τόσο κοντά στην πραγματικότητα, που ακόμη και τώρα χρησιμοποιείται ως εργαλείο της Οργανικής Χημείας.

Στα τέλη του 1855 ο Kekule υπέβαλε υποψηφιότητα για καθηγητής της Χημείας στο νεοσύστατο τότε Πολυτεχνικό Ινστιτούτο της Ζυρίχης, αλλά απορρίφθηκε. Στα επόμενα δύο χρόνια επεξεργάστηκε τις λεπτομέρειες του ονείρου του για το «χορό των ατόμων» και ένα χρόνο αργότερα δημοσίευσε το κλασσικό του άρθρο «*Περί της σύστασης των χημικών ενώσεων και περί της χημικής φύσης του άνθρακα*» στο γερμανικό περιοδικό «*Χρονικά της Χημείας*». Το άρθρο έκανε πάταγο στον επιστημονικό κόσμο και τον έκανε με τη μία έναν από τους μεγαλύτερους θεωρητικούς της Χημείας της εποχής εκείνης και όχι μόνο.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

Α. Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις:

$CH_2{=}CH{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni}$

.....

$CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{-}CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pt}$

.....

$CH_3CH{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4}$

.....

$CH_3CH{=}CHCH_3 + HCl \longrightarrow$

.....

$CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}{=}CHCH_3 + HBr \longrightarrow$ κύριο προϊόν

.....

$CH_3CH{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+}$ κύριο προϊόν

.....

$CH_3C{\equiv}CH + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} \xrightarrow[CCl_4]{+Br_2}$

.....

$CH_3C{\equiv}CH + HBr \longrightarrow \xrightarrow{+HBr}$

κύριο προϊόν κύριο προϊόν

.....

$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} [\quad] \longrightarrow$

ενόλη

.....

$(CH_3)_2CHC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} [\quad] \longrightarrow$

ενόλη

.....

Β. Πώς από κατάλληλο αλκένιο ή αλκίνιο μπορούν να προκύψουν με μία και μοναδική αντίδραση κάθε φορά οι ενώσεις που ακολουθούν; Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις.

i. Προπένιο.

ii. 2-προπανόλη.

iii. Βουτανόνη (2 περιπτώσεις).

iv. 2,2-διχλωροπροπάνιο.

v. 1,2-διβρωμοβουτάνιο.

Γ. Να υπολογιστεί ο μέγιστος όγκος διαλύματος Br_2 σε CCl_4 περιεκτικότητας 16% w/v που μπορεί να αποχρωματιστεί από ένα ισομοριακό μίγμα ακετυλενίου - προπενίου συνολικής μάζας 13,6 g. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, Br:80.

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

Δ. 4,48 L αερίου αλκενίου (μετρημένα σε STP) υφίστανται προσθήκη H_2O (παρουσία οξέος) και προκύπτει ως μοναδικό προϊόν αλκοόλη μάζας 9,2 g. Αν η αντίδραση θεωρηθεί πλήρης και μονόδρομη να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος του αλκενίου και της αλκοόλης. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, O:16, H:1.

……

……

……

……

……

……

……





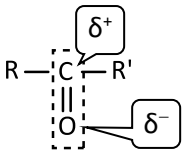
12
Αντιδράσεις Προσθήκης (2)

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Αντιδράσεις προσθήκης στο καρβονύλιο

Μην ξεχνιόμαστε! Οι αλδεΰδες και οι κετόνες αναφέρονται ως καρβονυλικές ενώσεις.

Λόγω του διπλού δεσμού C=O, οι καρβονυλικές ενώσεις δίνουν αντιδράσεις προσθήκης με διάφορα αντιδραστήρια, με ταυτόχρονη σχάση (ανόρθωση) του διπλού δεσμού C=O. Σε αντίθεση με το διπλό δεσμό C=C, ο δεσμός C=O είναι πολωμένος καθώς το οξυγόνο είναι πολύ πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από τον άνθρακα:

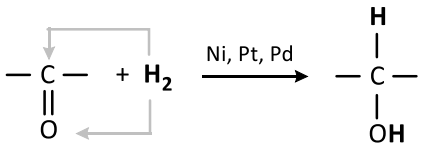


(τα R, R΄ μπορεί να είναι και −H ή και φαινύλιο, $-C_6H_5$). Έτσι, το θετικά φορτισμένο τμήμα του μορίου που προστίθεται προσανατολίζεται προς το αρνητικά φορτισμένο άτομο O και το αρνητικά φορτισμένο τμήμα προς το θετικό άτομο C του καρβονυλίου. Η σειρά δραστικότητας των καρβονυλικών ενώσεων στις αντιδράσεις προσθήκης, είναι η εξής:

$$HCHO > RCHO > RCOR' > C_6H_5CHO > C_6H_5COR' > C_6H_5COC_6H_5$$

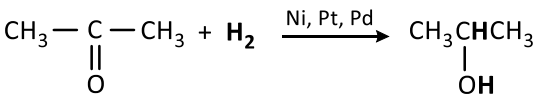
2. Προσθήκη H_2 στο καρβονύλιο – Παρασκευή αλκοολών

Οι καρβονυλικές ενώσεις αντιδρούν με H_2 παρουσία Ni, Pt ή Pd σχηματίζοντας πρωτοταγείς ή δευτεροταγείς αλκοόλες. Από τις αλδεΰδες με επίδραση H_2 προκύπτουν πρωτοταγείς αλκοόλες, ενώ από τις κετόνες προκύπτουν δευτεροταγείς αλκοόλες.



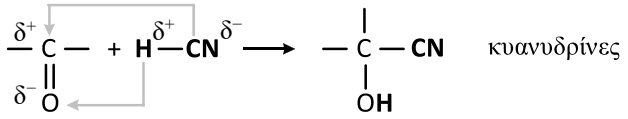
Π.χ.:

$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt,\ Pd} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$



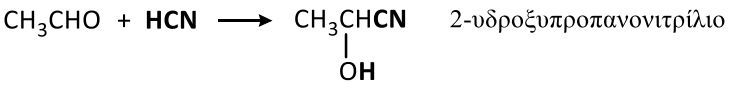
3. Προσθήκη HCN – Παρασκευή κυανυδρινών

Κατά την προσθήκη υδροκυανίου (HCN) στις καρβονυλικές ενώσεις, το άτομο H του HCN συνδέεται με το άτομο O ενώ το −CN με το άτομο C του καρβονυλίου, με ταυτόχρονη σχάση του διπλού δεσμού C=O. Με τον τρόπο αυτό προκύπτουν ενώσεις που είναι γνωστές ως κυανυδρίνες:



κυανυδρίνες

Π.χ.:



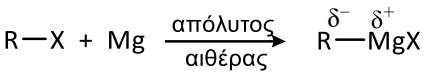
2-υδροξυπροπανονιτρίλιο

Συχνά, το HCN δημιουργείται στο μίγμα της αντίδρασης, π.χ. με ανάμιξη της καρβονυλικής ένωσης με NaCN και την προσθήκη H_2SO_4.

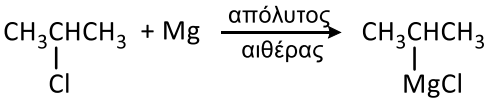
Η προσθήκη του HCN είναι πολύ αργή, η προσθήκη όμως KCN ή NaCN αυξάνει σημαντικά την ταχύτητα της προσθήκης, καθώς δημιουργεί ιόντα CN^-, που είναι πολύ πιο ισχυρά ως αντιδραστήρια προσθήκης από το HCN.

4. Προσθήκη αντιδραστηρίων Grignard – Παρασκευές αλκοολών

Τα αντιδραστήρια Grignard, RMgX (X = Cl, Br ή I), αναφέρονται και ως **οργανομαγνησιακές ενώσεις** και προκύπτουν από την αντίδραση (μεταλλικού) Mg με αλκυλαλογονίδια, σε τελείως άνυδρο (απόλυτο) αιθέρα:



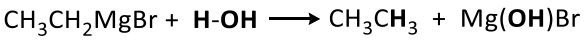
Π.χ.:



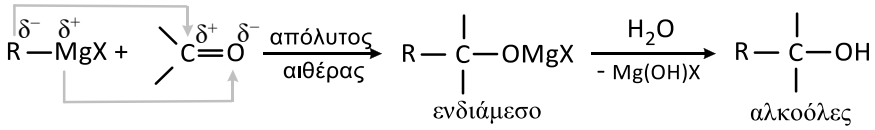


Τα αντιδραστήρια Grignard ανακαλύφθηκαν το 1900 από τον Victor Grignard (1871-1935), καθηγητή της Οργανικής Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Λυών. Βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1912.

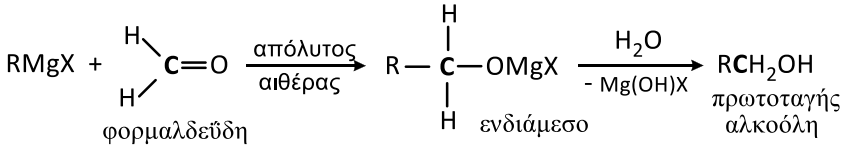
Κατά την παρασκευή των αντιδραστηρίων Grignard απαιτείται η χρήση απόλυτου (τελείως άνυδρου) αιθέρα, καθώς με υδρόλυση παράγουν αλκάνια δρώντας ως ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry:



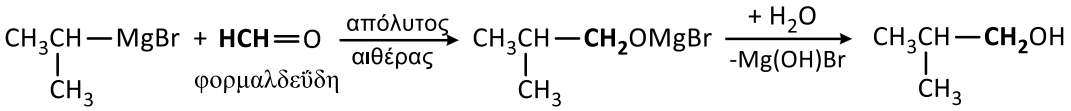
Από συνθετική άποψη, τα αντιδραστήρια Grignard είναι πολύ σημαντικές ενώσεις καθώς μπορούν να δράσουν ως αντιδραστήρια προσθήκης στο διπλό δεσμό C=O των αλδεϋδών και των κετονών. Ανάλογα με το είδος της καρβονυλικής ένωσης προκύπτουν πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αλκοόλες:



Πρωτοταγείς αλκοόλες. Παρασκευάζονται με την επίδραση φορμαλδεΰδης (HCH=O) σε κάποιο αντιδραστήριο Grignard:

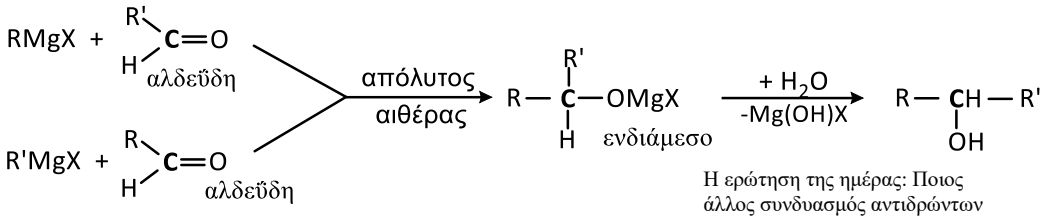


Π.χ.:



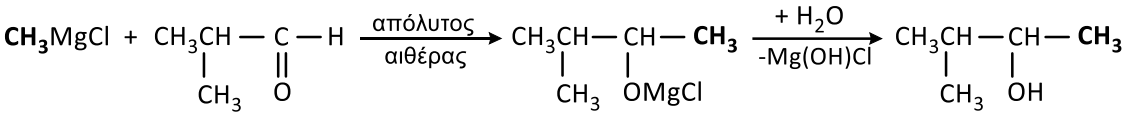
ROMgBr: αλκοολικό βρωμιούχο μαγνήσιο (ονομασία IUPAC).

Δευτεροταγείς αλκοόλες. Παρασκευάζονται με την επίδραση αλδεΰδης (RCHO), εκτός της HCHO, σε κάποιο αντιδραστήριο Grignard:



Η ερώτηση της ημέρας: Ποιος άλλος συνδυασμός αντιδρώντων οδηγεί στην ίδια αλκοόλη;

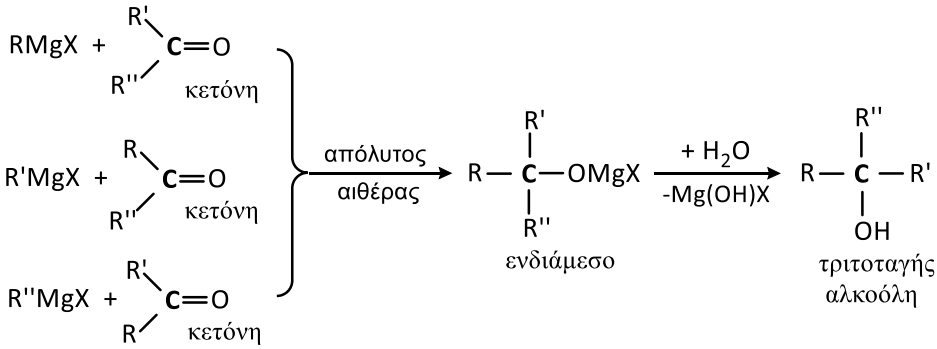
Π.χ.:



Έχετε καμία αλκοόλη «πρόχειρη», που αν και δευτεροταγής παρασκευάζεται με ένα μόνο συνδυασμό;

Γενικά, μία δευτεροταγής αλκοόλη μπορεί να παρασκευαστεί με δύο συνδυασμούς, σύμφωνα με την παραπάνω σύνθεση. Προσέχουμε, αρχικά, τα αλκύλια που συνδέονται με τον C που φέρει το −OH. Το ένα αλκύλιο προέρχεται από το αντιδραστήριο Grignard και το άλλο από την αλδεΰδη. Η αλκοόλη που παρασκευάζεται διαθέτει το σύνολο των ατόμων άνθρακα της αλδεΰδης και του αντιδραστηρίου Grignard.

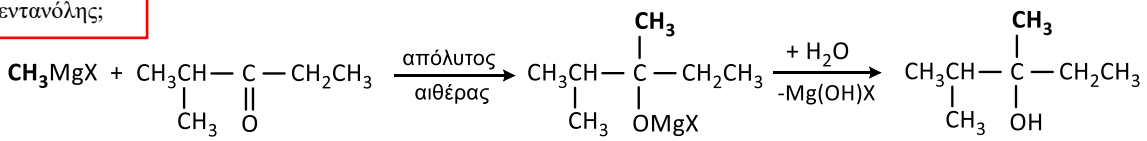
Τριτοταγείς αλκοόλες. Παρασκευάζονται με την επίδραση κετόνης σε κάποιο αντιδραστήριο Grignard:



Έχετε καμία αλκοόλη «πρόχειρη», που αν και τριτοταγής να παρασκευάζεται με ένα μόνο συνδυασμό ή με δύο μόνο συνδυασμούς;

Γενικά, λοιπόν, μία τριτοταγής αλκοόλη μπορεί να παρασκευαστεί με 3 συνδυασμούς, σύμφωνα με την παραπάνω διαδικασία. Παρατηρούμε, αρχικά, τα αλκύλια που συνδέονται με τον C που φέρει το −OH. Το ένα προέρχεται από το αντιδραστήριο Grignard και τα άλλα δύο από την κετόνη. Η αλκοόλη που παρασκευάζεται διαθέτει το σύνολο των ατόμων άνθρακα της κετόνης και του αντιδραστηρίου Grignard. Π.χ.:

Ποιοι είναι οι άλλοι συνδυασμοί για την παρασκευή της 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλης;



5. Υδρογόνωση νιτριλίων προς (πρωτοταγείς) αμίνες

Με καταλυτική υδρογόνωση των νιτριλίων (RCN), προκύπτουν πρωτοταγείς αμίνες με τον ίδιο αριθμό ατόμων C:

Οι πρωτοταγείς αμίνες φέρουν την ομάδα $-NH_2$ (γενικός συμβολισμός RNH_2 ή $C_vH_{2v+1}NH_2$).

$$RCN + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pd,\ Pt} \underset{\text{πρωτοταγής αμίνη}}{RCH_2NH_2}$$

Π.χ.: $C_6H_5CH_2CN + 2H_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5CH_2CH_2NH_2$

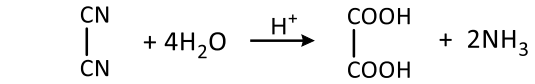
6. Υδρόλυση νιτριλίων - Παρασκευή καρβοξυλικών οξέων

Η πλήρης υδρόλυση των νιτριλίων οδηγεί σε καρβοξυλικά οξέα. Η αντίδραση γίνεται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον, π.χ. με H_2SO_4, με HCl ή με NaOH:

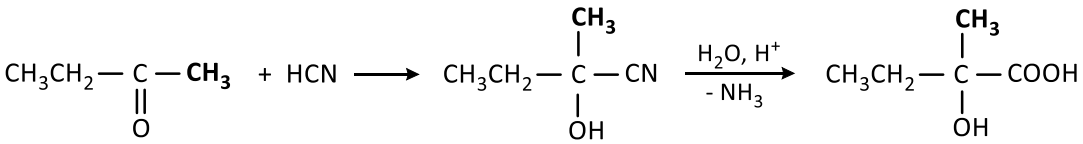
$$RCN + 2H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ ή } OH^-} RCOOH + NH_3$$

Π.χ.: $CH_3CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2COOH + NH_3$

Στα 2-υδροξυοξέα (ή α-υδροξυοξέα) το −OH συνδέεται με το διπλανό άτομο C από το −COOH.



Η αντίδραση εφαρμόζεται στην παρασκευή των 2-υδροξυοξέων (ή α-υδροξυοξέων), μέσω σχηματισμού κυανυδρινών:



2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανονιτρίλιο

2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανικό οξύ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ποιο από τα παρακάτω αντιδραστήρια Grignard, όταν αντιδράσει με κατάλληλη κετόνη δίνει μετά από υδρόλυση 2-μεθυλο-2-προπανόλη;

Α) CH_3CH_2MgBr **Β)** CH_3MgI **Γ)** $CH_3CH_2CH_2MgCl$

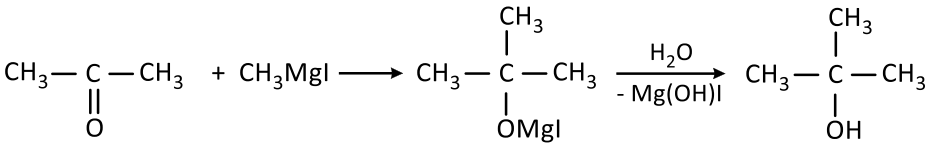
Δ) $(CH_3)_2CHCH_2MgCl$ **Ε)** $(CH_3)_2CHMgI$

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

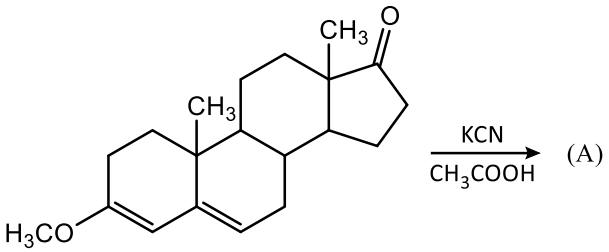
Κατά τη σύνθεση μιας αλκοόλης με βάση τα αντιδραστήρια Grignard η αλκοόλη που προκύπτει έχει στο μόριό της το άθροισμα των ατόμων C του αντιδραστηρίου Grignard και της καρβονυλικής ένωσης.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Για να προκύψει τριτοταγής αλκοόλη (2-μεθυλο-2-προπανόλη) θα πρέπει σε ένα αντιδραστήριο Grignard να επιδράσει κατάλληλη κετόνη, η οποία διαθέτει τουλάχιστον 3 άτομα άνθρακα. Επειδή η 2-μεθυλο-2-προπανόλη διαθέτει τέσσερα άτομα άνθρακα, το αντιδραστήριο Grignard θα πρέπει να διαθέτει ένα. Σωστή, επομένως, επιλογή είναι η Β. Η εξίσωση της αντίδρασης έχει ως εξής:



2. Κατά τη σύνθεση ενός κορτικοστεροειδούς φαρμάκου χρησιμοποιήθηκε η αντίδραση που ακολουθεί.



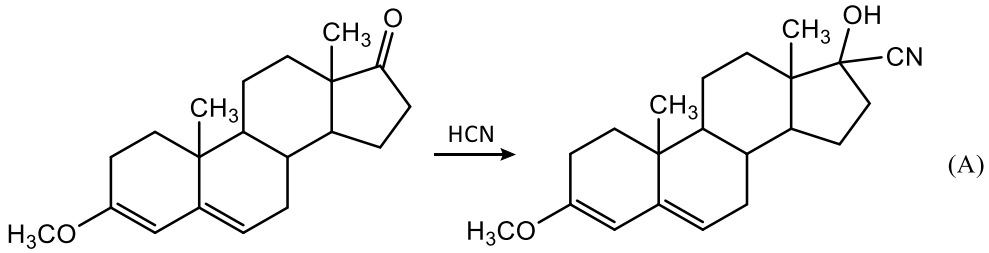
Ποιος ο συντακτικός τύπος του προϊόντος (A)**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με την επίδραση CH_3COOH στο KCN προκύπτει HCN:

$$CH_3COOH + KCN \longrightarrow HCN + CH_3COOK$$

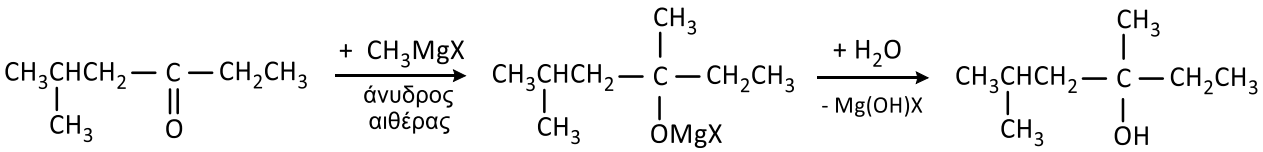
Το HCN δίνει αντίδραση προσθήκης προς σχηματισμό κυανυδρίνης:



3. Κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη με 8 **άτομα** C **στο μόριό της παρασκευάζεται με κατεργασία της 5-μεθυλο-3-εξανόνης με κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard και υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος. Ποιος ο συντακτικός τύπος της αλκοόλης; Να γραφεί η εξίσωση της αντίδρασης.**

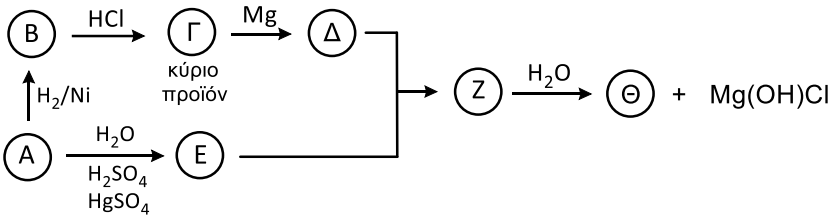
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Μία κετόνη με επίδραση αντιδραστηρίου Grignard οδηγεί σε τριτοταγή αλκοόλη, που διαθέτει στο μόριό της το άθροισμα των ατόμων C των αρχικών μορίων. Επειδή η κετόνη διαθέτει 7 άτομα C και η αλκοόλη 8, το αντιδραστήριο Grignard θα έχει τύπο CH_3MgX:



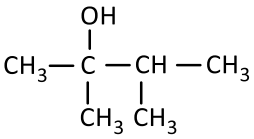
5-μεθυλο-3-εξανόνη

4. Το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί οδηγεί στη σύνθεση της 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλης (ένωση Θ). Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των υπολοίπων οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε **και** Ζ**;**

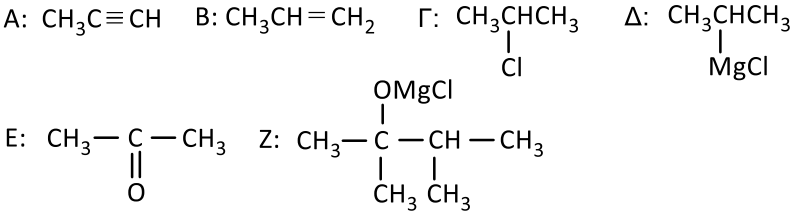


ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η τριτοταγής αλκοόλη Θ έχει τον εξής συντακτικό τύπο:



και παρασκευάζεται από κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard (Δ) και κετόνη (Ε). Από το διάγραμμα βλέπουμε ότι η ένωση Α είναι αλκίνιο, η ένωση Β αλκένιο, η ένωση Γ αλκυλαλογονίδιο που προκύπτει σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov και η ένωση Ζ το ενδιάμεσο της σύνθεσης Grignard. Καθώς οι ενώσεις Δ και Ε έχουν τον ίδιο αριθμό ατόμων C και συνολικά 6, θα διαθέτουν από τρία άτομα C και επομένως:



5. Διάλυμα αντιδραστηρίου Grignard Α **σε απόλυτο αιθέρα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το** 1ο **μέρος υδρολύεται και προκύπτουν** 1,12 L **(σε** STP**) αέριας οργανικής ένωσης** Β**. Όλη η ποσότητα της** Β **καίγεται τέλεια και προκύπτουν** 4,4 g CO_2**. Το** 2ο **μέρος κατεργάζεται με ισομοριακή ποσότητα καρβονυλικής ένωσης και μετά από υδρόλυση προκύπτουν** 3,7 g **δευτεροταγούς αλκοόλης** Γ**.**

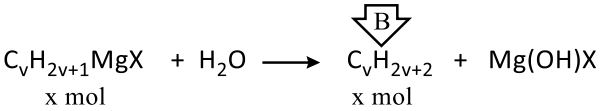
α) Ποια η ποσότητα (σε mol**) του αντιδραστηρίου Grignard που υπάρχει στο αρχικό διάλυμα και ποιος ο συντακτικός του τύπος;**

β) Ποιος ο συντακτικός τύπος της Γ**;**

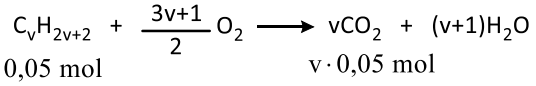
Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Έστω $C_vH_{2v+1}MgX$ ο τύπος του αντιδραστηρίου Grignard και 2x mol η ποσότητά του στο αρχικό διάλυμα. Για το 1ο μέρος, ισχύει η αντίδραση:

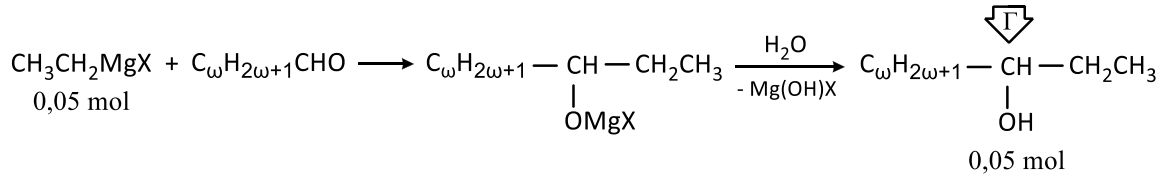


Από τον όγκο του αλκανίου Β προκύπτει: x·22,4 = 1,12, x = 0,05 mol. Η αρχική ποσότητα του αντιδραστηρίου Grignard είναι: 2x = 0,1 mol.



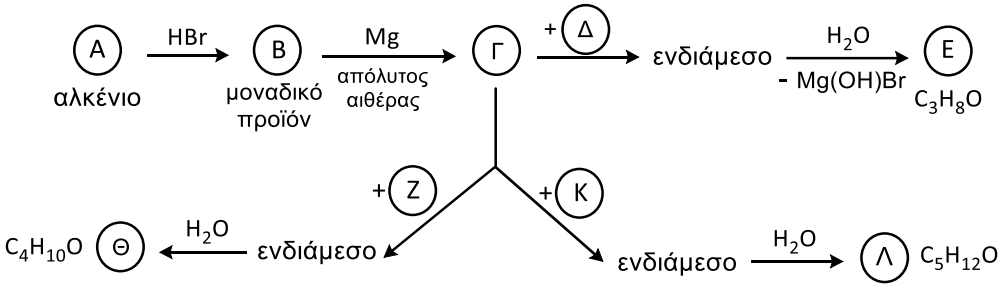
Ισχύει: ν·0,05·44 = 4,4 από όπου προκύπτει: ν = 2, οπότε το αλκάνιο είναι το CH_3CH_3 και το αντιδραστήριο Grignard είναι το CH_3CH_2MgX.

β) Επειδή η παραγόμενη αλκοόλη είναι δευτεροταγής, η καρβονυλική ένωση θα είναι αλδεΰδη. Έστω $C_\omega H_{2\omega+1}CHO$ ο τύπος της.



Η αλκοόλη έχει $M_r = 14\omega + 60$ και επομένως, ισχύει: $0{,}05\cdot(14\omega + 60) = 3{,}7 \Rightarrow \omega = 1$. Άρα, αλκοόλη Γ θα είναι η 2-βουτανόλη: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$.

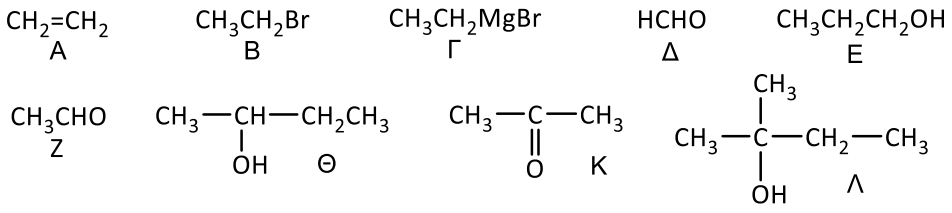
6. Μία πρωτοταγής, μία δευτεροταγής και μία τριτοταγής αλκοόλη παρασκευάζονται από το ίδιο αλκένιο (Α) με βάση τη χημεία των αντιδραστηρίων Grignard και σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων.



Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το αλκένιο Α θα πρέπει να έχει τουλάχιστον δύο άτομα C, η αλκοόλη Ε θα πρέπει να είναι πρωτοταγής και η καρβονυλική ένωση (Δ) θα είναι η HCH=O. Επίσης αφού το Grignard (Γ) έχει δύο άτομα C και η αλκοόλη (Θ) τέσσερα άτομα C, η καρβονυλική ένωση (Ζ) θα έχει δύο άτομα C και θα είναι η $CH_3CH{=}O$. Έτσι, η αλκοόλη (Λ) θα είναι τριτοταγής και η καρβονυλική ένωση (Κ) είναι κετόνη με τρία άτομα C. Συνοπτικά:



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Για νέους… λύτες

12.1. Ποια η σειρά αυξανόμενης δραστικότητας στις αντιδράσεις προσθήκης των ενώσεων I. HCHO, II. CH_3CHO, III. CH_3COCH_3 και IV. C_6H_5CHO;
Α) IV, III, II, I Β) I, II, III, IV
Γ) II, I, IV, III Δ) III, I, II, IV

12.2. **i.** Κατά την επίδραση ενός αντιδραστηρίου Grignard σε $CH_3CH{=}O$ και υδρόλυση του ενδιαμέσου προκύπτει:
Α) πρωτοταγής αλκοόλη Β) δευτεροταγής αλκοόλη
Γ) τριτοταγής αλκοόλη
Δ) πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αλκοόλη, ανάλογα με το είδος του αντιδραστηρίου Grignard
ii. Κατά την αντίδραση της καρβονυλικής ένωσης Χ με το CH_3CH_2MgCl και υδρόλυση του ενδιαμέσου προκύπτει η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη. Η ένωση Χ είναι η:
Α) προπανάλη Β) αιθανάλη
Γ) προπανόνη Δ) 2-προπανόλη

12.3. Η μεθανόλη (CH_3OH) μπορεί να παρασκευαστεί με προσθήκη σε κατάλληλη καρβονυλική ένωση:
Α) H_2 Β) αντιδραστηρίου Grignard
Γ) H_2O Δ) H_2 ή και αντιδραστηρίου Grignard

12.4. Ποια από τις αλκοόλες που ακολουθούν μπορεί να προκύψει με καταλυτική υδρογόνωση μιας κετόνης;
Α) αιθανόλη Β) μεθανόλη
Γ) 2-προπανόλη Δ) 2-μεθυλο-2-προπανόλη

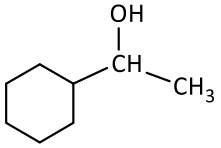
12.5. Με βάση τη χημική εξίσωση,

$$C_4H_8O + H_2 \xrightarrow{Ni} C_4H_{10}O$$

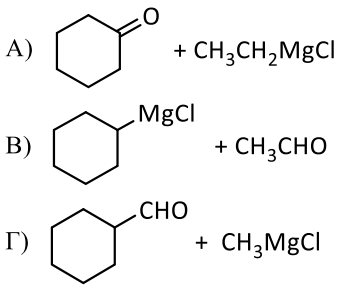
είναι δυνατόν να παρασκευαστούν:
Α) μόνο οι πρωτοταγείς βουτανόλες
Β) όλες οι βουτανόλες
Γ) μόνο μία αλκοόλη
Δ) οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς βουτανόλες

12.6. Ποια από τις παρακάτω καρβονυλικές ενώσεις <u>δεν</u> μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή της 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλης με τη βοήθεια των αντιδραστηρίων Grignard;
Α) 2-βουτανόνη Β) 2-μεθυλο-3-πεντανόνη
Γ) μεθυλοβουτανόνη Δ) αιθανάλη

12.7. Με ποιους δυνατούς συνδυασμούς αντιδραστηρίων μπορεί να παρασκευαστεί η παρακάτω αλκοόλη;

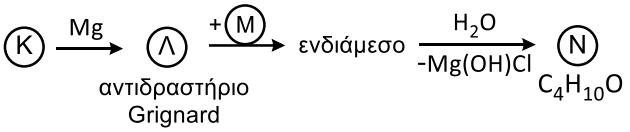


Στο δακτύλιο έχουν παραληφθεί τα άτομα C και H.



Δ) Με το συνδυασμό Α ή και με το συνδυασμό Β
Ε) Με το συνδυασμό Β ή και με το συνδυασμό Γ

12.8. Το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί οδηγεί στην οργανική ένωση (Ν) η οποία είναι τριτοταγής αλκοόλη.



Η οργανική ένωση Μ θα είναι η:
Α) $HCH{=}O$
Β) CH_3CH_2OH
Γ) CH_3COCH_3 (προπανόνη)
Δ) $CH_3CH{=}O$

12.9. Οι κυανυδρίνες προκύπτουν:
Α) με προσθήκη HCN σε αλδεΰδες ή κετόνες
Β) με προσθήκη HCN σε ακετυλένιο και στη συνέχεια υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον
Γ) με υδρόλυση νιτριλίων
Δ) με αναγωγή νιτριλίων, παρουσία καταλυτών

12.10. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι προτάσεις που ακολουθούν.
α) Όλες οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες μπορούν να παρασκευαστούν με προσθήκη καρβονυλικής ένωσης σε κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard και υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος.
β) Κάθε μία από τις συντακτικά ισομερείς αλκοόλες με τύπο $C_4H_{10}O$ μπορεί να προκύψει με προσθήκη καρβονυλικής ένωσης σε κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard και υδρόλυση του προϊόντος προσθήκης.
γ) Με πλήρη υδρόλυση του HCN παρουσία οξέος προκύπτει μεθανικό (μυρμηκικό) οξύ.
δ) Η αντίδραση οργανομαγνησιακής ένωσης με κετόνη δίνει ως προϊόν το αντίστοιχο οργανικό οξύ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
ε) Τα αντιδραστήρια Grignard αντιδρούν με κετόνες και μετά από υδρόλυση του ενδιάμεσου προϊόντος δίνουν δευτεροταγείς αλκοόλες. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
στ) Στα αντιδραστήρια Grignard η πολικότητα του δεσμού $C - MgX$ είναι $C^{\delta-}{-}{-}^{\delta+}(MgX)$.

12.11. Κατά την αντίδραση καρβονυλικής ένωσης Α με το αντιδραστήριο Grignard Β ακολουθούμενη από υδρόλυση του σχηματιζόμενου προϊόντος προκύπτει η 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι και τα ονόματα των Α και Β;

12.12. Η δραστικότητα των καρβονυλικών ενώσεων στις αντιδράσεις προσθήκης οφείλεται στην πολικότητα του καρβονυλίου, >C=O. Με βάση το επαγωγικό φαινόμενο να εξηγήσετε τη διαφορά δραστικότητας των καρβονυλικών ενώσεων, HCH=O, CH_3CH=O και CH_3COCH_3.

12.13. Να γράψετε τις εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες από κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard και την κατάλληλη καρβονυλική ένωση προκύπτει:
α) Πρωτοταγής αλκοόλη με το μικρότερο δυνατό αριθμό ατόμων C ανά μόριο.
β) Δευτεροταγής αλκοόλη με το μικρότερο δυνατό αριθμό ατόμων C ανά μόριο.
γ) Η τριτοταγής αλκοόλη με το μικρότερο δυνατό αριθμό ατόμων C ανά μόριο.

12.14. Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων:
α) Επίδραση H_2/Ni σε 2-μεθυλοβουτανάλη.
β) Επίδραση HCN σε $CH_3CH_2COCH_3$ και υδρόλυση του προϊόντος σε όξινο περιβάλλον.
γ) Επίδραση 3-μεθυλο-2-βουτανόνης σε CH_3CH_2MgBr και υδρόλυση του σχηματιζόμενου ενδιαμέσου.
δ) Παρασκευή CH_3CH_2COOH από κατάλληλο νιτρίλιο.
ε) Παρασκευή της αμίνης $CH_3CH_2CH_2NH_2$ με καταλυτική υδρογόνωση κατάλληλου νιτρίλιου.

12.15. Με βάση την αντίδραση που ακολουθεί, ποιος ο συντακτικός τύπος του τελικού προϊόντος (Β);

$$C_6H_5CH{=}O + C_6H_5MgBr \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{απόλυτος}} (A) \xrightarrow[-\,Mg(OH)Br]{H_2O} (B)$$

12.16. Ποια είναι τα προϊόντα που θα προκύψουν με την αντίδραση $CH_3CH_2CH_2MgBr$ με:
α) H_2O σε όξινο περιβάλλον.
β) Αιθανάλη και υδρόλυση του ενδιάμεσου.
γ) Μεθανάλη και υδρόλυση του ενδιάμεσου.
δ) Προπανόνη και υδρόλυση του ενδιάμεσου.

12.17. Πώς από την ένωση CH_3CHO (με ποιες αντιδράσεις) μπορούν να προκύψουν οι παρακάτω οργανικές ενώσεις;

α) CH_3CH_2OH β) $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCN$ γ) $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCOOH$

12.18. Το CO_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή καρβοξυλικών οξέων με την επίδραση αντιδραστηρίων Grignard με την παρακάτω διαδικασία:

$$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCOOMgX \xrightarrow{H^+} RCOOH$$

Ποιο αντιδραστήριο Grignard πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για να παραχθεί το παρακάτω οξύ;

$$C_2H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-COOH$$

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

12.19. Ποσότητα 2-χλωροπροπανίου κατεργάζεται με Mg σε άνυδρο αιθέρα και το προϊόν που προκύπτει κατεργάζεται με ποσότητα κετόνης Α. Μετά από υδρόλυση του ενδιαμέσου λαμβάνουμε οργανική ένωση Β του τύπου $C_7H_{16}O$. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α και Β;

12.20. Σε κάθε μία από τις παρακάτω κετόνες Ι και ΙΙ επιδρούμε το κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard, οπότε τελικά προκύπτει μετά από υδρόλυση του σχηματιζόμενου ενδιαμέσου και στις δύο περιπτώσεις αλκοόλη Α με τον ίδιο συντακτικό τύπο και μοριακό τύπο $C_8H_{18}O$.

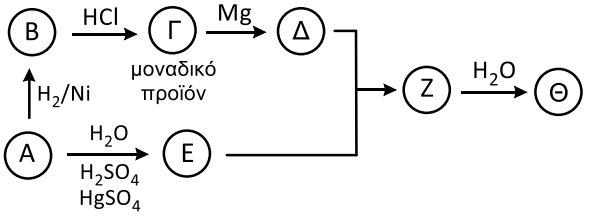
$$CH_3CH(CH_3)-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \quad (I) \qquad CH_3CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \quad (II)$$

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αντιδραστηρίων Grignard, καθώς και το συντακτικό τύπο της αλκοόλης Α.

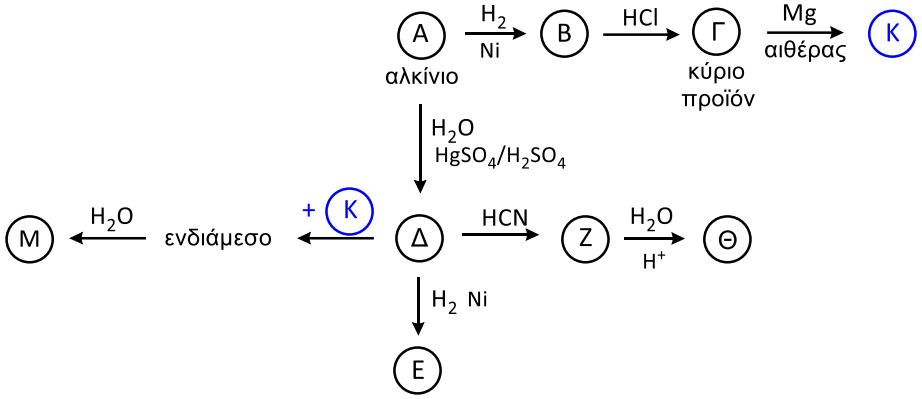
Για καλούς… λύτες

12.21. 8,8 g μιας κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Χ καίγονται πλήρως και προκύπτουν 11,2 L αερίου CO_2 (σε STP).
α) Αν είναι γνωστό ότι η αλκοόλη Χ προκύπτει με την επίδραση κάποιας κετόνης σε κατάλληλο αντιδραστήριο Grignard, ποιος ο συντακτικός τύπος της;
β) Ποιοι οι δυνατοί συνδυασμοί αντιδραστηρίων Grignard και καρβονυλικών ενώσεων με τους οποίους προκύπτει η αλκοόλη Χ; Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις.
γ) Να εξετάσετε αν μπορεί να προκύψει η αλκοόλη Χ με προσθήκη H_2 σε κατάλληλη καρβονυλική ένωση.

12.22. Το παρακάτω διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων οδηγεί στην ένωση Θ με μοριακό τύπο $C_8H_{18}O$. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ;

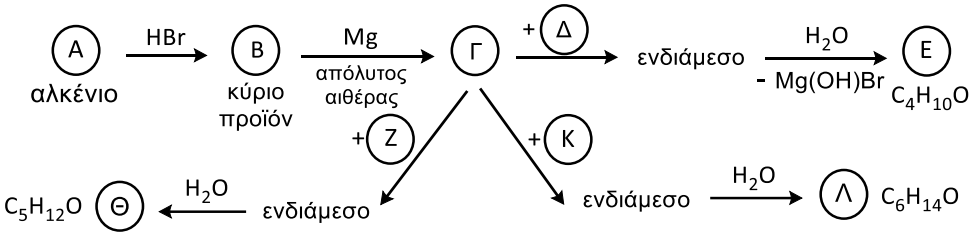


12.23. Δίνεται το διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί:



Αν το αλκίνιο Α έχει μοριακό τύπο C_4H_6, να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Μ.

12.24. Μία πρωτοταγής, μία δευτεροταγής και μία τριτοταγής αλκοόλη παρασκευάζονται από το ίδιο αλκένιο (Α) με βάση τη χημεία των αντιδραστηρίων Grignard και σύμφωνα με το παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων.



Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ.

Χημεία και… τέρατα: «Μία υπερ-τοξική ουσία»

Το Κολλέγιο Dartmouth είναι ιδιωτικό ερευνητικό πανεπιστήμιο στο Νιου Χάμσαϊρ από τα καλύτερα στις Ηνωμένες Πολιτείες. Στις 14 Αυγούστου 1996 η Karen Wetterhahn, καθηγήτρια Χημείας, ήταν στο εργαστήριό της στο κολλέγιο και μελετούσε τον τρόπο αντίδρασης των ιόντων υδραργύρου με πρωτεΐνες που επιδιορθώνουν το DNA. Κατά τη διάρκεια του πειράματος μια-δυο σταγόνες υγρού διμεθυλοϋδραργύρου, $(CH_3)_2Hg$, έπεσαν στο γάντι τύπου λάτεξ που φορούσε στα χέρια της. Η Wetterhahn ήξερε τη μεγάλη τοξικότητα της ένωσης και σκούπισε αμέσως προσεκτικά και κατέστρεψε τα γάντια. Στη συνέχεια έπλυνε σχολαστικά τα χέρια της. Όμως, δεν αντιλήφθηκε ότι ο $(CH_3)_2Hg$ είχε διαπεράσει το γάντι και είχε απορροφηθεί από το δέρμα της.

Πέντε μήνες αργότερα άρχισε να παρουσιάζει προβλήματα με την ισορροπία της, την όραση και την ακοή της. Τα δάκτυλά της μούδιαζαν και παρουσίαζε δυσκολία στην άρθρωση στην ομιλία. Είχε χάσει ήδη πολλά κιλά και είχε συμπτώματα ναυτίας. Στις 28 Ιανουαρίου διαγνώσθηκε με δηλητηρίαση από υδράργυρο. Η κατάστασή της χειροτέρεψε και τον Ιούνιο του 1997 έφυγε από τη ζωή.

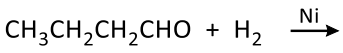
Η ειρωνεία είναι το ότι η Wetterhahn ήταν διεθνώς γνωστή για τις επιστημονικές της εργασίες πάνω στην τοξικότητα διαφόρων βαρέων μετάλλων, αλλά υπερεκτίμησε τις προστατευτικές ιδιότητες των απλών γαντιών Latex. Δεν έδρασαν παρά μόνο σαν αγωγός της φοβερής νευροτοξικής ένωσης. Εκ των υστέρων μελέτες έδειξαν ότι ο $CH_3)_2Hg$ διαπερνούσε σχεδόν ακαριαία τα προστατευτικά γάντια από Latex και μόνο γάντια με στρώσεις προστατευτικού υλικού παρείχαν μια κάπως ικανοποιητική προστασία.

Ο καθηγητής της Χημείας Dean E. Wilcox στο κολλέγιο Dartmouth δήλωσε χαρακτηριστικά μετά το θάνατο της Wetterhahn: *«Πριν από δυστύχημα με την Karen πιστεύαμε ότι η τοξικότητα του* $(CH_3)_2Hg$ *ήταν 10 στα 10. Τώρα ξέρουμε ότι η τοξικότητά του είναι εκτός κλίμακας».*

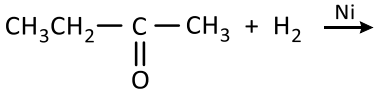
Πηγή: www.uoa.gr, Η χημική ένωση του μήνα

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

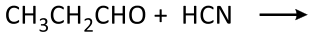
Α. Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις που ακολουθούν:



.....



.....

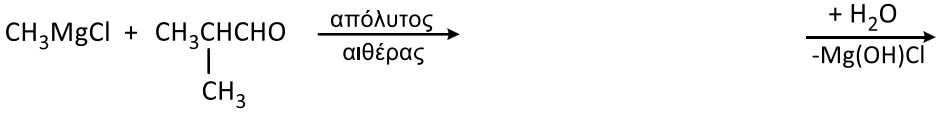


.....



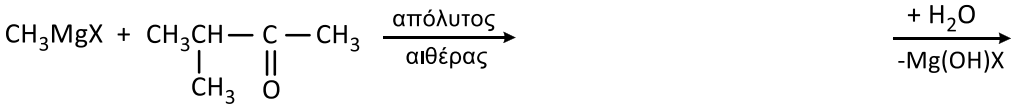
ενδιάμεσο

.....



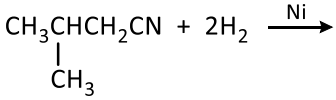
ενδιάμεσο

.....

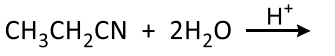


ενδιάμεσο

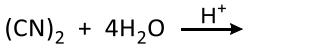
.....



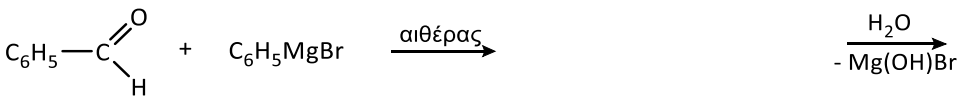
.....



.....

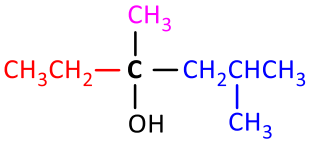


.....

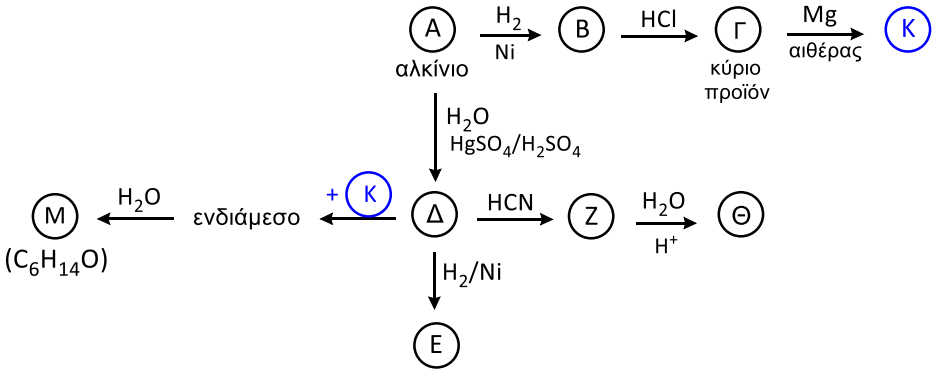


.....

Β. Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις με τις οποίες να παρασκευάζεται η αλκοόλη που ακολουθεί με βάση τα κατάλληλα αντιδραστήρια Grignard και τις κατάλληλες καρβονυλικές ενώσεις. Να γραφούν **όλοι** οι δυνατοί συνδυασμοί.



Γ. Δίνεται το διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί:



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Μ.





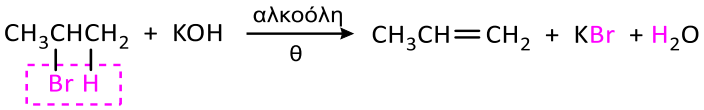
13 Αντιδράσεις Απόσπασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

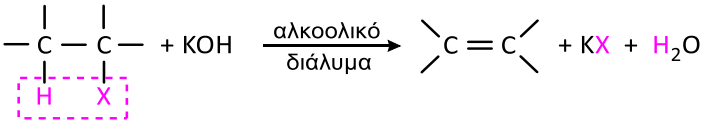
1. Αφυδραλογόνωση αλκυλαλογονιδίων

Η αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονιδίων ανήκει στις λεγόμενες αντιδράσεις απόσπασης που μπορούν να θεωρηθούν ως οι αντίστροφες των αντιδράσεων προσθήκης. Στις αντιδράσεις απόσπασης ανήκει και η αντίδραση αφυδάτωσης των αλκοολών προς αλκένια που θα δούμε στη συνέχεια.

Όταν το 2-βρωμοπροπάνιο κατεργαστεί με πυκνό και θερμό αιθανολικό διάλυμα ισχυρής βάσης (π.χ. NaOH ή KOH) παράγεται προπένιο, σύμφωνα με την εξίσωση:

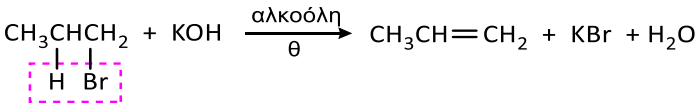


Παρατηρούμε ότι ένα άτομο Η και ένα άτομο Br αποσπώνται από διπλανά άτομα C, ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται διπλός δεσμός ανάμεσα στα δύο άτομα C που συνέβη η απόσπαση. Η παραπάνω αντίδραση χαρακτηρίζεται ως αφυδραλογόνωση και αποδίδεται με το εξής γενικό σχήμα (Χ: αλογόνο):



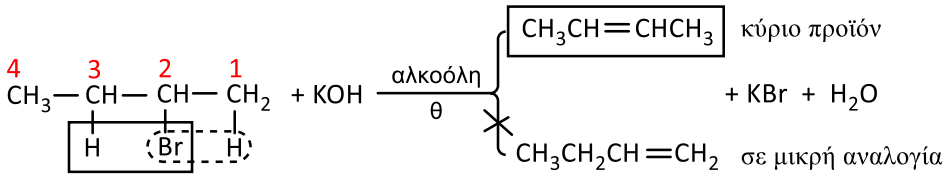
Η αφυδραλογόνωση του 2-βρωμοπροπανίου είναι πιο ευνοϊκή από εκείνη του 1-βρωμοπροπανίου, καθώς υπάρχουν περισσότερα διαθέσιμα άτομα Η (6 έναντι 2). Γενικότερα, η ευκολία αφυδραλογόνωσης των αλκυλαλογονιδίων ακολουθεί τη σειρά:
Τριτοταγές > δευτεροταγές > πρωτοταγές

Στο παραπάνω παράδειγμα αφυδραλογόνωσης του 2-βρωμοπροπανίου υπάρχουν έξι άτομα υδρογόνου διαθέσιμα προς αφυδραλογόνωση από τα οποία όποιο και να αποσπαστεί το προϊόν θα είναι το ίδιο. Το 1-βρωμοπροπάνιο αφυδραλογονώνεται με ανάλογο τρόπο, μόνο που τώρα τα διαθέσιμα για αφυδραλογόνωση άτομα υδρογόνου είναι μόνο δύο, καθώς το διπλανό άτομο άνθρακα με το άτομο C που φέρει το Br διαθέτει δύο μόνο άτομα υδρογόνου:



2. Προσανατολισμός αφυδραλογόνωσης – Κανόνας του Zaitsev

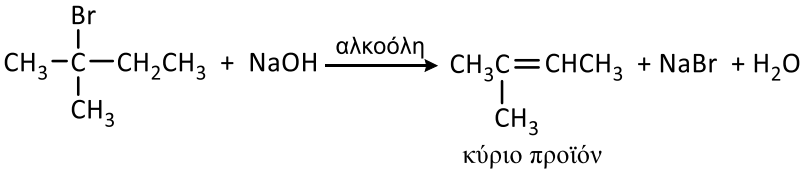
Σε πολλές περιπτώσεις όμως υπάρχουν δύο διαφορετικές δυνατότητες αφυδραλογόνωσης, όπως για παράδειγμα στο 2-βρωμοβουτάνιο:



Για περιπτώσεις σαν αυτές ο Zaitsev διατύπωσε τον περίφημο κανόνα του:

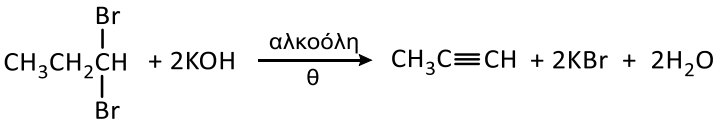
«Κατά την απόσπαση μορίου ΗΑ από οργανική ένωση, το άτομο Η αποσπάται ευκολότερα από τριτοταγές άτομο C, λιγότερο εύκολα από δευτεροταγές άτομο C και δυσκολότερα από πρωτοταγές άτομο C».

Εφαρμόζουμε τον κανόνα του Zaitsev στο προηγούμενο παράδειγμα. Το άτομο C(1) στο 2-βρωμοβουτάνιο είναι πρωτοταγές, ενώ το άτομο C(3) δευτεροταγές. Ευνοείται, επομένως, η απόσπαση ατόμου Η από το άτομο C(3), με αποτέλεσμα το σχηματισμό 2-βουτενίου σε μεγαλύτερο ποσοστό. Ας δούμε ένα άλλο παράδειγμα.

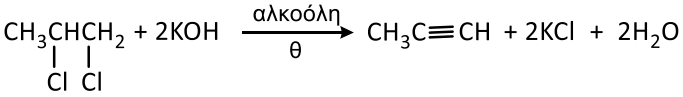


3. Διπλή αφυδραλογόνωση διαλογονιδίων

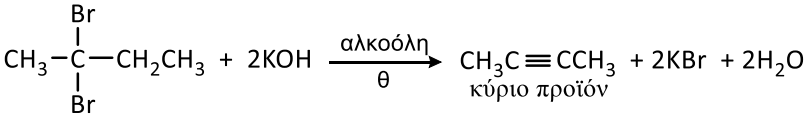
Τα αλκίνια μπορούν να παρασκευαστούν με διπλή απόσπαση υδραλογόνου (HX) από κατάλληλο διαλογονίδιο:



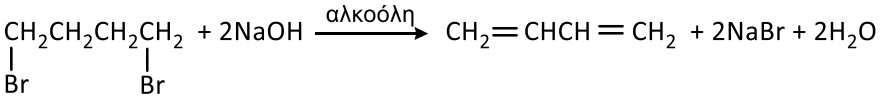
Το ίδιο αλκίνιο μπορεί να προκύψει με διπλή αφυδραλογόνωση του 1,2-διχλωροπροπανίου:



Το σχηματιζόμενο αλκίνιο προκύπτει σύμφωνα με τον κανόνα του Zaitsev, π.χ.:



Σε κάποιες περιπτώσεις η διπλή αφυδραλογόνωση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό αλκαδιενίου:





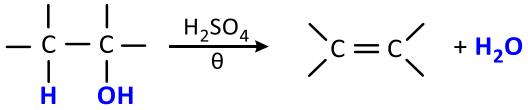
Alexander Mikhaylovich Zaitsev ή Saytseff (1841-1910). Ρώσος χημικός, καθηγητής στο Πανεπιστήμιο του Καζάν. Δημοσίευσε τον ομώνυμο κανόνα του το 1875.

Στην εξίσωση της αφυδραλογόνωσης γράφουμε συνήθως μόνο το κύριο προϊόν.

Σε πολλές περιπτώσεις στη διπλή αφυδραλογόνωση χρησιμοποιείται ισχυρότερη βάση από το KOH, π.χ. το νατραμίδιο, $NaNH_2$!

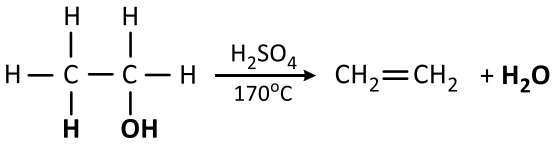
4. Αφυδάτωση αλκοολών προς αλκένια

Μία άλλη αντίδραση απόσπασης είναι και η αφυδάτωση των αλκοολών. Στις αντιδράσεις αυτές, μια αλκοόλη μετατρέπεται σε αλκένιο με απόσπαση ενός μορίου H_2O, με θέρμανση σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες και παρουσία H_2SO_4. Η αντίδραση περιγράφεται από την εξής γενική εξίσωση:

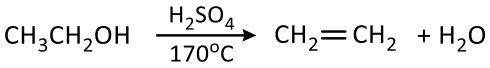


Γενικά, οι πρωτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται σχετικά δύσκολα. Αντίθετα, οι δευτεροταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται σε πιο ήπιες συνθήκες. Τέλος, οι τριτοταγείς αλκοόλες αφυδατώνονται πιο εύκολα απ' όλες. Τυπικές θερμοκρασίες για την αφυδάτωση των αλκοολών προς αλκένια είναι οι εξής:
Πρωτοταγείς: 170 - 180 °C
Δευτεροταγείς: 100 - 140 °C
Τριτοταγείς: 25 - 80 °C
Με θέρμανση σε σχετικά χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσία H_2SO_4 οι αλκοόλες μετατρέπονται σε αιθέρες.

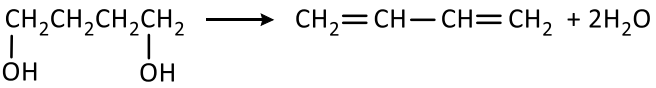
Π.χ.:



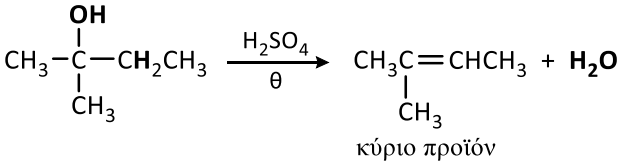
Ή πιο απλά:



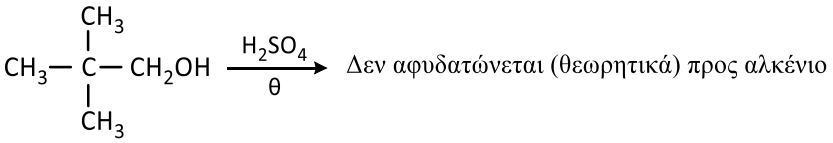
Επίσης:



Ο κανόνας του Zaitsev ισχύει και στην αφυδάτωση των αλκοολών. Δηλαδή, όταν μπορούν θεωρητικά να σχηματιστούν περισσότερα από δύο αλκένια, προτιμάται η απόσπαση υδρογόνου από άτομο άνθρακα με τη μεγαλύτερη τάξη:



Οι αλκοόλες οι οποίες δεν διαθέτουν άτομο Η σε διπλανό άτομο C σε σχέση με αυτό που φέρει το −OH δεν μπορούν να αφυδατωθούν (θεωρητικά):



Ανάλογα πράγματα ισχύουν και για την αφυδραλογόνωση των αλκυλαλογονιδίων προς αλκένια.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. 0,5 mol **αιθανόλης υποβλήθηκε στην ακόλουθη κατεργασία:**

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4} \text{αέριο X} \xrightarrow[CCl_4]{Br_2} \Psi$$

Όλη η ποσότητα του παραγόμενου αερίου X **αντέδρασε πλήρως με** 40 g Br_2 **(**M_r = 160**).**
Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές; Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
Α) Παράχθηκαν 11,2 L **του αερίου** Ψ **(μετρημένα σε** STP**).**
Β) Η ένωση X **είναι το βρωμοαιθάνιο.**
Γ) Η αντίδραση της αφυδάτωσης έχει απόδοση 50%**.**
Δ) Το αέριο X **μπορεί να μετατραπεί πάλι στην αιθανόλη με προσθήκη νερού.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Η αντίδραση με την οποία η αιθανόλη μετατρέπεται στην αέρια ένωση X είναι η αφυδάτωση της αιθανόλης προς αιθένιο:

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$$

Το αιθένιο αντιδρά πλήρως με $n = 40/160 = 0{,}25$ mol Br_2.

$$\underset{0{,}25\text{ mol}}{CH_2{=}CH_2} + \underset{0{,}25\text{ mol}}{Br_2} \xrightarrow{CCl_4} \underset{\begin{matrix}|\\Br\end{matrix}\quad\begin{matrix}|\\Br\end{matrix}}{CH_2{-}CH_2} \quad \text{άχρωμο, ελαιώδες υγρό}$$

Όμως, τα 0,25 mol Br_2 αντιδρούν με 0,25 mol $CH_2{=}CH_2$, που παράχθηκαν με την αφυδάτωση ισάριθμων mol της αιθανόλης. Επομένως:

- Η πρόταση Α είναι λανθασμένη γιατί το προϊόν Ψ δεν είναι αέριο.
- Η πρόταση Β είναι επίσης λανθασμένη γιατί το X είναι το αιθένιο.
- Η πρόταση Γ είναι σωστή καθόσον αφυδατώθηκαν τα 0,25 mol αιθανόλης, δηλαδή το 50% της ποσότητάς της.
- Η πρόταση Δ είναι επίσης σωστή, γιατί:

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2OH$$

2. Διάλυμα αιθανόλης - νερού έχει περιεκτικότητα σε νερό 8% w/w**. Σε** 20 g **από το διάλυμα αυτό προστίθεται ποσότητα πυκνού διαλύματος** H_2SO_4 **και το μίγμα θερμαίνεται στους** 170 °C**. Προκύπτουν έτσι** 6,72 L **αερίου αλκενίου (**A**) σε** STP**.**
α) Να υπολογιστεί το % **ποσοστό της αιθανόλης που μετατράπηκε στο αλκένιο** A**.**
β) Όλη η ποσότητα του αλκενίου A **διαβιβάζεται σε** 300 g **υδατικού διαλύματος** Br_2 4% w/w**. Διαπιστώνεται ότι το διάλυμα του** Br_2 **αποχρωματίστηκε πλήρως, ενώ η ποσότητα από το αέριο αλκένιο** A **που δεν αντέδρασε ελευθερώθηκε στο περιβάλλον. Ποια η μάζα του διαλύματος μετά από τη διαβίβαση και ποιος ο όγκος του αλκενίου** A**, μετρημένος σε** STP**, που δεν συγκρατήθηκε από το υδατικό διάλυμα;**

ΛΥΣΗ
α) Το διάλυμα αιθανόλης - νερού περιέχει $(92/100)\cdot 20 = 18{,}4$ g C_2H_5OH που αντιστοιχούν σε $n = 18{,}4/46 = 0{,}4$ mol C_2H_5OH ($M_r = 46$). Έστω ότι από τα 0,4 mol της αιθανόλης τα ω mol μετατρέπονται σε αιθένιο (ένωση A):

mol	$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^oC]{H_2SO_4}$	$CH_2=CH_2$	$+ H_2O$
Αρχικά	0,4		
Μεταβολές	– ω	ω	ω
Τελικά	0,4 – ω	ω	ω

Θα ισχύει: ω·22,4 = 6,72, ω = 0,3 mol. Το ποσοστό της αλκοόλης που μετατράπηκε σε αιθένιο είναι:

$$\frac{0,3}{0,4}\cdot 100 = 75\%$$

β) Αφού τα 100 g διαλύματος Br_2 περιέχουν 4 g Br_2, τα 300 g διαλύματος θα περιέχουν (300/100)·4 = 12 g Br_2. Τα 12 g Br_2 αντιστοιχούν σε:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{12}{160} = 0,075 \text{ mol}$$

και αντιδρούν με ισάριθμα mol CH_2=CH_2 (το αιθένιο είναι σε περίσσεια):

$$\underset{0,075\text{ mol}}{CH_2=CH_2} + \underset{0,075\text{ mol}}{Br_2} \longrightarrow \underset{Br\quad Br}{CH_2-CH_2}$$

Η μάζα του αιθενίου που αντέδρασε είναι: 0,075·28 = 2,1 g. Μετά τη διαβίβαση του αιθενίου, το διάλυμα του Br_2 έχει μεγαλύτερη μάζα λόγω της ποσότητας του αιθενίου που «εγκλωβίστηκε» σε αυτό. Η νέα μάζα του διαλύματος θα είναι τώρα: 300 + 2,1 = 302,1 g. Η μάζα του αιθενίου που δεν συγκρατήθηκε από το διάλυμα, είναι: (0,3·28) − 2,1 = 6,3 g, που αντιστοιχούν σε *n* = 6,3/28 = 0,225 mol. Επομένως:

$$V = 0,225\cdot 22,4 = 5,04 \text{ L}.$$

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Για νέους… λύτες

13.1. Με επίδραση θερμού αιθανολικού διαλύματος KOH σε 2-χλωροβουτάνιο προκύπτει:
Α) 1-βουτένιο ως κύριο προϊόν
Β) 2-βουτένιο ως κύριο προϊόν
Γ) μίγμα όλων των αλκενίων του τύπου C_4H_8
Δ) ισομοριακό μίγμα που αποτελείται από 1-βουτένιο και 2-βουτένιο

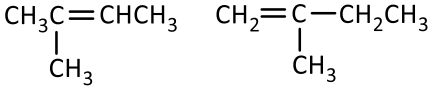
13.2. Το 2-βρωμο-2-μεθυλοβουτάνιο αφυδραλογονώνεται σε κατάλληλες συνθήκες.
i. Ποιες από τις παρακάτω συνθήκες θα διαλέγατε για την αντίδραση;
Α) Θέρμανση με πυκνό αλκοολικό διάλυμα KOH
Β) Θέρμανση παρουσία H_2SO_4
Γ) Θέρμανση παρουσία Al_2O_3
Δ) H_2 παρουσία Ni
ii. Ποια είναι τα προϊόντα της αντίδρασης (είναι υπογραμμισμένο το κύριο προϊόν):
Α) 1-βουτένιο και <u>2-βουτένιο</u>
Β) βουτάνιο και <u>2-μεθυλοβουτάνιο</u>
Γ) <u>2-μεθυλο-2-βουτένιο</u> και 2-μεθυλο-1-βουτένιο
Δ) <u>3-μεθυλο-1-βουτένιο</u> και 3-μεθυλο-2-βουτένιο

13.3. Ποιο από τα παρακάτω είναι το προϊόν της αφυδραλογόνωσης της 3-χλωρο-2-προπεν-1-όλης σε κατάλληλες συνθήκες;
Α) $CH_2{=}CHCH_2OH$ Β) $CH{\equiv}C{-}CH_2OH$
Γ) $CH_2{=}C{=}CH_2$ Δ) $Cl{-}CH_2{=}CH{=}CH_2$

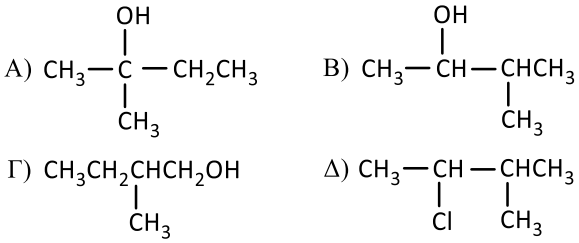
13.4. Ποια από τις αντιδράσεις που ακολουθούν **δεν** παράγει προπένιο;
Α) Επίδραση πυκνού και θερμού διαλύματος H_2SO_4 σε 1-προπανόλη
Β) Επίδραση θερμού υδατικού διαλύματος NaOH σε 2-βρωμοπροπάνιο
Γ) Επίδραση θερμού αιθανολικού διαλύματος NaOH σε 1-βρωμοπροπάνιο
Δ) Επίδραση θερμού αιθανολικού διαλύματος KOH σε 1-βρωμοπροπάνιο ή σε 2-βρωμοπροπάνιο

13.5. Ποιος είναι ο συνηθισμένος καταλύτης για την αφυδάτωση της αιθανόλης σε αιθένιο στους 170 °C;
Α) NaOH
Β) H_2SO_4
Γ) $HgSO_4$
Δ) Ni

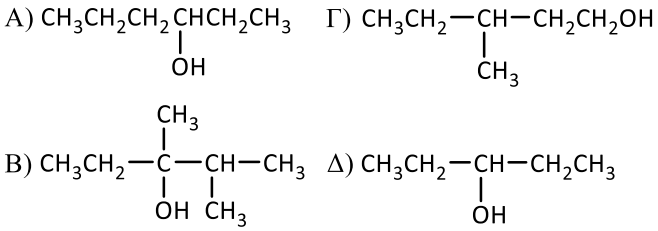
13.6. Ένωση (Χ) αφυδατώνεται με πυκνό H_2SO_4 παράγοντας τα παρακάτω αλκένια (κύριο και δευτερεύον προϊόν).



Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης (Χ);

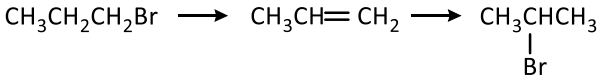


13.7. Ποια από τις ισομερείς αλκοόλες που ακολουθούν δίνει με αφυδάτωση, παρουσία H_2SO_4, τον μεγαλύτερο αριθμό αλκενίων ως προϊόντα, κύρια ή δευτερεύοντα;



13.8. Να χαρακτηρίσετε τις παρακάτω προτάσεις ως σωστές (Σ) ή λανθασμένες (Λ). Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
α) Δεν είναι δυνατόν να προκύψει αλκένιο με αφυδάτωση της μεθανόλης.
β) Το προπένιο μπορεί να σχηματιστεί με αφυδάτωση δύο διαφορετικών αλκοολών.
γ) Από την αντίδραση 2-χλωροβουτανίου με διάλυμα KOH σε αιθανόλη παράγεται ισομοριακό μίγμα δύο αλκενίων.
δ) Με θέρμανση ισομοριακού μίγματος 1-προπανόλης και 2-προπανόλης στους 170 °C, παρουσία H_2SO_4, παράγεται ισομοριακό μίγμα δύο αλκενίων.
ε) Αν 46 g CH_3CH_2OH παράγουν με θέρμανση παρουσία H_2SO_4 28 g $CH_2{=}CH_2$ και 18 g H_2O, η αντίδραση είναι πλήρης.

13.9. Δίνεται το διάγραμμα μετατροπών:



α) Σε ποιες κατηγορίες οργανικών αντιδράσεων ανήκει καθεμία από τις μετατροπές αυτές;
β) Να αναφέρετε τις κατάλληλες συνθήκες (αντιδραστήρια) για τις μετατροπές αυτές.
γ) Να εξηγήσετε γιατί δεν είναι δυνατόν να προκύψει η αντίστροφη διαδικασία, δηλαδή από 2-βρωμοπροπάνιο να πάρουμε 1-βρωμοπροπάνιο.

13.10. Ποσότητα 2-μεθυλο-2-βουτανόλης κατεργάζεται με H_2SO_4 σε συνθήκες σχηματισμού αλκενίου. Ποια τα δυνατά προϊόντα της αντίδρασης; Να εξηγήσετε ποιο αλκένιο περιμένετε να σχηματιστεί σε μεγαλύτερο ποσοστό.

13.11. Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων απόσπασης. Όπου απαιτείται, να γραφεί το κύριο προϊόν της αντίδρασης.
α) Θέρμανση 1-προπανόλης με H_2SO_4 στους 170 °C.
β) Επίδραση αλκοολικού διαλύματος KOH σε 2-μεθυλο-1-χλωροπροπάνιο.
γ) Επίδραση αλκοολικού διαλύματος KOH σε 2,2-διμεθυλο-3-χλωροεξάνιο.
δ) Επίδραση αλκοολικού διαλύματος NaOH σε 2-χλωροβουτάνιο.

13.12. Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις με τις οποίες παρασκευάζεται προπένιο από:
α) 1-προπανόλη. β) 2-προπανόλη. γ) 2-χλωροπροπάνιο.

13.13. Να αναφέρετε δύο αλκοόλες η αφυδάτωση των οποίων, σε κατάλληλες συνθήκες, οδηγεί στο μεθυλοπροπένιο. Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις.

13.14. Ποσότητα προπενίου κατεργάζεται με HCl και το προϊόν Α που παράγεται αντιδρά με θερμό αλκοολικό διάλυμα KOH και προκύπτει η οργανική ένωση Β.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α και Β;
β) Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων.

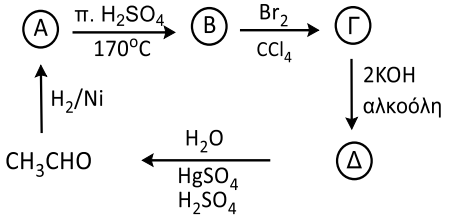
13.15. Πώς μπορεί να προκύψει το 2-χλωροπροπάνιο από το 1-χλωροπροπάνιο σε δύο βήματα-αντιδράσεις; Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων.

Για καλούς… λύτες

13.16. Ποια αλκυλοβρωμίδια με 1-6 άτομα C στο μόριό τους δεν αφυδραλογονώνονται (θεωρητικά); Ποιες κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες με 1-6 άτομα C στο μόριό τους δεν αφυδατώνονται (θεωρητικά) προς αλκένιο;

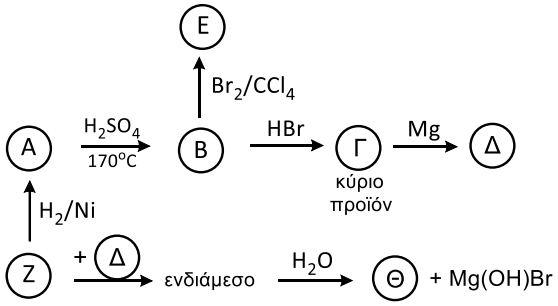
13.17. Τελικά στην αφυδάτωση των αλκοολών τα πράγματα δεν είναι τόσο απλά, όσο τα είδαμε στη «δικιά μας» θεωρία. Σε μία διδακτορική διατριβή στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών αναφέρονται τα προϊόντα αφυδάτωσης της 1-εξανόλης, με τη χρήση Al_2O_3 ως καταλύτη: 40% 2-εξένιο και 60% 1-εξένιο.
α) Να εξηγήσετε γιατί το προϊόν 2-εξένιο δεν μπορεί να προκύψει με βάση τη θεωρία που έχουμε αναφέρει.
β) Στην ίδια διατριβή αναφέρονται και τα προϊόντα αφυδάτωσης της 3-μεθυλο-2-εξανόλης κατά την οποία τα προϊόντα είναι όπως τα περιμέναμε: 92,2 % από το προϊόν Α και 7,8 % από το προϊόν Β. Μπορείτε να προβλέψετε τους συντακτικούς τύπους των Α και Β;

13.18. Δίνονται οι μετατροπές οργανικών ενώσεων:

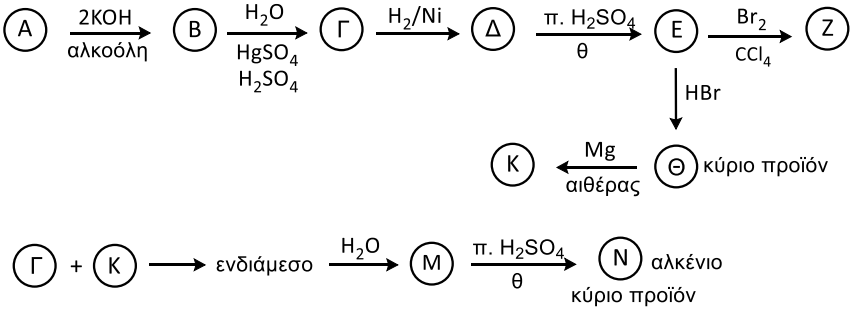


α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ.
β) Ποσότητα CH_3CHO αντιδρά πλήρως με 5,6 L αερίου HCN (σε STP) και προκύπτει η ένωση Ζ. Στη συνέχεια η ένωση Ζ υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον παράγοντας τελικά την οργανική ένωση Θ.
i. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Ζ και Θ.
ii. Να υπολογίσετε τη μάζα της CH_3CHO που αντέδρασε με το HCN.

13.19. Στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί η ένωση Θ είναι η 2-μεθυλο-3-πεντανόλη. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ;



13.20. Στο διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί η ένωση Α είναι το 1,1-διχλωροπροπάνιο.



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των υπολοίπων οργανικών ενώσεων Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Μ και Ν.

Χημεία και… τέρατα: «Μποπάλ ή Welcome to death…»

Έμοιαζε με ταινία θρίλερ ή επιστημονικής φαντασίας εκείνη η παγερή, ξάστερη νύχτα στις ακραίες εξαθλιωμένες συνοικίες της ινδικής βιομηχανικής πόλης Μποπάλ. Εκατοντάδες άνθρωποι έτρεχαν στους δρόμους με μάτια δακρυσμένα, κατακόκκινα. Σκόνταφταν ο ένας πάνω στον άλλο στο σκοτάδι, έπεφταν κάτω και ξεψυχούσαν, παίρνοντας παράξενες στάσεις, σαν πουλιά, που έπεσαν από τον ουρανό χτυπημένα από σκάγια. Έμοιαζε με εφιαλτική ταινία, αλλά ήταν πραγματικότητα…

Λίγες ώρες πριν, από μία ελαττωματική βαλβίδα κάποιας δεξαμενής του τοπικού εργοστασίου παραγωγής εντομοκτόνων της αμερικανικής εταιρίας Union Carbide 45 τόνοι ισοκυανικού μεθυλεστέρα ($CH_3NC=O$) ξεχύθηκαν στην ατμόσφαιρα σχηματίζοντας ένα τεράστιο πυκνό σύννεφο με κατεύθυνση προς την πόλη Μποπάλ και τα γύρω χωριά. Τύλιξε σαν θανάσιμος κλοιός τις αχυροκαλύβες χιλιάδων κοιμισμένων Ινδών και προχώρησε στην περιοχή του σιδηροδρομικού σταθμού δίνοντας τέλος στα βάσανα των ζητιάνων που συγκεντρώνονταν εκεί τη νύχτα.

Πριν συμπληρωθούν δύο εβδομάδες οι νεκροί έφθασαν στους 8000 και περίπου 20.000 συνολικά. Μερικές χιλιάδες έμειναν τυφλοί. Συνολικά 150 χιλιάδες άτομα οδηγήθηκαν στο νοσοκομείο.

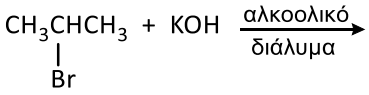
Τα πτώματα χιλιάδων ανθρώπων και ζώων έμειναν εκτεθειμένα στους δρόμους, μέρες ολόκληρες, βορά των όρνιων, των σκύλων και των ποντικιών…

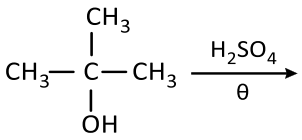
Η εταιρία πλήρωσε αποζημιώσεις το 1989 ύψους 470 εκατομμυρίων δολαρίων. Η εκδίκαση της υπόθεσης ολοκληρώθηκε το 2010 (!) με κατηγορούμενους επτά ανώτατα στελέχη της Union Carbide India Limited. Οι κατηγορούμενοι καταδικάστηκαν για φόνο εξ αμελείας σε δύο χρόνια φυλάκισης και πρόστιμο 100.000 ινδικές ρουπίες έκαστος, η μέγιστη ποινή που προέβλεπε ο νόμος. [Από τις εφημερίδες της εποχής]



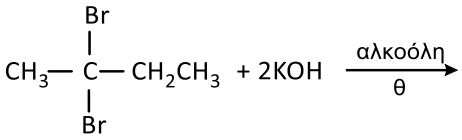
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

Α. Να συμπληρωθούν οι εξισώσεις των αντιδράσεων απόσπασης που ακολουθούν.

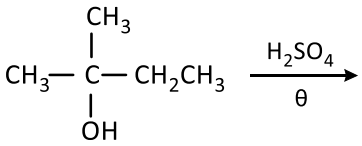




αλκένιο

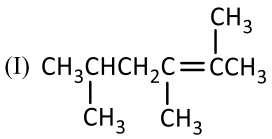


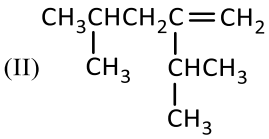
αλκίνιο (κύριο προϊόν)

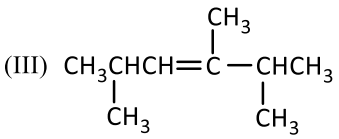


αλκένιο
κύριο προϊόν

Β. Ποια από τα αλκένια,







μπορούν να προκύψουν κατά την αφυδάτωση της 2,3,5-τριμεθυλο-3-εξανόλης με θέρμανση σε υδατικό διάλυμα H_2SO_4, σύμφωνα με τον κανόνα του Saytzeff;

Α) Και τα τρία αλκένια σε ισομοριακό μίγμα

Β) Μίγμα και των τριών αλκενίων εκ των οποίων το (I) είναι το κύριο προϊόν

Γ) Το αλκένιο (III) ως κύριο προϊόν

Δ) Μίγμα και των τριών αλκενίων εκ των οποίων το (III) είναι το κύριο προϊόν

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

.....

.....

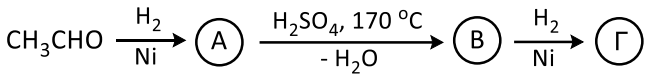
.....

.....

.....

.....

Γ. Δίνεται η παρακάτω σειρά αντιδράσεων:



Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ. [ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

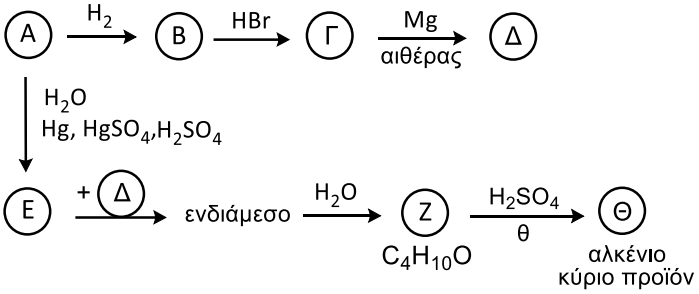
.....

.....

.....

.....

Δ. Με βάση το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ.



.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....





14 Αντιδράσεις Υποκατάστασης

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι οι αντιδράσεις υποκατάστασης;

Οι υποκαταστάσεις είναι χαρακτηριστικές αντιδράσεις κυρίως στις κορεσμένες ενώσεις, όπως τα αλκυλαλογονίδια, οι αλκοόλες κτλ. Γενικά, παριστάνονται με την εξίσωση:

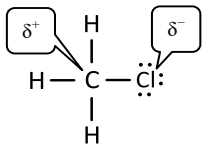
$$R\overset{\delta^+}{-}X\overset{\delta^-}{} + A\overset{\delta^+}{}B\overset{\delta^-}{} \longrightarrow R-B + AX$$

Π.χ. το CH_3Cl αντιδρά με υδατικό διάλυμα NaOH παράγοντας CH_3OH:

$$CH_3Cl + NaOH \longrightarrow CH_3OH + NaCl$$

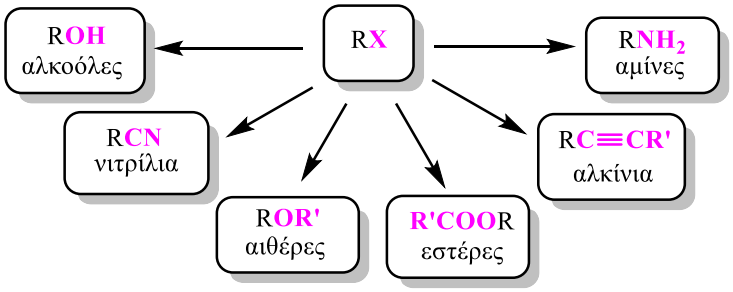
Στην αντίδραση αυτή το OH^- έλκεται από το θετικά φορτισμένο άτομο C, με αποτέλεσμα το σχηματισμό δεσμού C–OH, ενώ αποχωρεί από την ένωση το Cl^- (αποχωρούσα ομάδα).

Τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, καθώς ο δεσμός C–X είναι πολωμένος. Το ηλεκτραρνητικότερο άτομο του αλογόνου έλκει περισσότερο προς το μέρος του το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων του ομοιοπολικού δεσμού, με αποτέλεσμα το άτομο C να εμφανίζει κλάσμα θετικού φορτίου:



2. Αντιδράσεις υποκατάστασης στα αλκυλαλογονίδια

Λόγω της ισχυρής πόλωσης του δεσμού C–X, τα αλκυλαλογονίδια είναι πολύ δραστικές ενώσεις και δίνουν εύκολα μια μεγάλη ποικιλία οργανικών προϊόντων υποκατάστασης:



Για την αντίδρασης υποκατάστασης στα αλκυλαλογονίδια απαιτείται σχάση του δεσμού C − X. Η ισχύς του δεσμού αυτού ακολουθεί τη σειρά C − F >> C − Cl > C − Br > C − I και επομένως η σειρά δραστικότητας είναι ακριβώς η αντίστροφη. Μάλιστα, καθώς ο δεσμός C – F είναι πολύ ισχυρότερος από τους άλλους, τα αλκυλοφθορίδια είναι πρακτικά αδρανή στις αντιδράσεις υποκατάστασης.

Η δραστικότητα των αλκυλαλογονιδίων στις αντιδράσεις υποκατάστασης ακολουθεί τη σειρά: RI > RBr > RCl > RF.

α) Μετατροπή σε αλκοόλες. Τα αλκυλαλογονίδια μπορούν να μετατραπούν σε αλκοόλες με την επίδραση <u>υδατικών</u> διαλυμάτων βάσεων (NaOH, KOH κτλ.):

$$RX + KOH \xrightarrow[\text{διάλυμα}]{\text{υδατικό}} ROH + KX$$

Κατά την επίδραση αλκοολικού διαλύματος NaOH σε αλκυλαλογονίδια ευνοείται η απόσπαση HCl (σχηματισμός αλκενίου), ενώ με την επίδραση υδατικού διαλύματος NaOH σε αλκυλαλογονίδια ευνοείται η υποκατάσταση (σχηματισμός αλκοόλης).

Π.χ.: $CH_3CH_2Cl + NaOH \xrightarrow[\text{διάλυμα}]{\text{υδατικό}} CH_3CH_2OH + NaCl$

β) Μετατροπή σε νιτρίλια (RCN). Τα νιτρίλια μπορούν να προκύψουν από αλκυλαλογονίδια με επίδραση NaCN ή KCN σε κατάλληλο διαλύτη:

$$RX + NaCN \longrightarrow RCN + NaX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + KCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + KBr$

Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται **ανοικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας**, καθώς το προϊόν που σχηματίζεται έχει μεγαλύτερο αριθμό ατόμων C σε σχέση με την αρχική ένωση.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στις αντιδράσεις προσθήκης, τα νιτρίλια υδρολύονται σε όξινο ή βασικό περιβάλλον παρέχοντας τελικά καρβοξυλικά οξέα:

$$RCN + 2H_2O \xrightarrow{H^+ \text{ ή } OH^-} RCOOH + NH_3$$

Π.χ.: $CH_3CH_2CN + 2H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2COOH + NH_3$

Η υδρόλυση των νιτριλίων σε όξινο περιβάλλον οδηγεί σε RCOOH και NH_4^+, ενώ η υδρόλυση σε βασικό περιβάλλον οδηγεί σε $RCOO^-$ και NH_3.

γ) Μετατροπή σε αιθέρες. Γίνεται με επίδραση αλκοξειδίων (RONa) σε αλκυλαλογονίδια:

$$RX + R'ONa \longrightarrow ROR' + NaX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + CH_3ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaBr$

$$CH_3\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}HCH_3 + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2O\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3 + NaCl$$



Η διπλανή αντίδραση αναφέρεται και ως σύνθεση Williamson από τον πρώτο χημικό που ασχολήθηκε με την αντίδραση αυτή (1850).
Το άτομο του αλογόνου είναι καλύτερα να είναι σε πρωτοταγές άτομο C, καθώς υπάρχει κίνδυνος αφυδραλογόνωσης.

Όπως θα δούμε στον οξεοβασικό χαρακτήρα των οργανικών ενώσεων, τα αλκοξείδια (ή αλκοολικά άλατα) παρασκευάζονται με την επίδραση μετάλλων (π.χ. Na, K κτλ.) στις αντίστοιχες αλκοόλες:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2$$

Στην περίπτωση που ο αιθέρας είναι μικτός (δηλαδή με δύο διαφορετικά αλκύλια), έχουμε δύο συνδυασμούς αντιδρώντων. Έτσι, ο αιθυλοπροπυλαιθέρας ($CH_3CH_2CH_2OCH_2CH_3$) μπορεί να προκύψει με τους εξής δύο συνδυασμούς αντιδρώντων:

1ος συνδυασμός:

$$CH_3CH_2Cl + CH_3CH_2CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + NaCl$$

2ος συνδυασμός:

$$CH_3CH_2CH_2Cl + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3 + NaCl$$

δ) Μετατροπή σε αμίνες

Τα αλκυλαλογονίδια όταν κατεργάζονται με αμμωνία (NH_3) οδηγούν στο σχηματισμό αμινών (RNH_2):

$$R{-}X + H{-}NH_2 \longrightarrow \underset{\text{πρωτοταγής αμίνη}}{RNH_2} + HX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{αιθυλαμίνη}}{CH_3CH_2NH_2} + HBr$

Ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων C με τα οποία ενώνεται το άτομο του N, οι αμίνες διακρίνονται σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς. Π.χ. η αμίνη $CH_3CH_2NH_2$ είναι πρωτοταγής, ενώ η αμίνη $CH_3CH_2{-}NH{-}CH_3$ είναι δευτεροταγής.

Στην πραγματικότητα, παράλληλα με την αντίδραση της υποκατάστασης γίνεται και η αντίδραση της εξουδετέρωσης, από την οποία με επίδραση βάσης προκύπτει τελικά η αντίστοιχη αμίνη:

$$RNH_2 + HX \longrightarrow RNH_3X$$

$$RNH_3X + NaOH \longrightarrow RNH_2 + H_2O + NaX$$

ε) Μετατροπή σε εστέρες. Τα αλκυλαλογονίδια με την επίδραση καρβοξυλικών αλάτων, RCOONa, μετατρέπονται σε εστέρες:

$$\mathbf{R}X + R'{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}ONa \longrightarrow R'{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O\mathbf{R} + NaX$$

Π.χ.: $CH_3Cl + CH_3CH_2COONa \longrightarrow \underset{\text{προπανικός μεθυλεστέρας}}{CH_3CH_2COOCH_3} + NaCl$

ζ) Μετατροπή σε αλκίνια. Η μετατροπή αυτή επιτυγχάνεται με την επίδραση αλκινίδιου (ή ακετυλιδίου, RC≡CNa) σε αλκυλαλογονίδιο:

$$\mathbf{R}X + \underset{\text{ακετυλίδιο}}{R'C{\equiv}CNa} \longrightarrow R'C{\equiv}C\mathbf{R} + NaX$$

Π.χ.: $CH_3CH_2Br + CH_3C{\equiv}CNa \longrightarrow CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 + NaBr$

Όπως θα δούμε στις αντιδράσεις του όξινου χαρακτήρα, τα αλκινίδια ή ακετυλίδια ($RC{\equiv}C^-Na^+$) προκύπτουν με επίδραση μεταλλικού Na σε αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας ($RC{\equiv}CH$):

$$RC{\equiv}CH + Na \longrightarrow RC{\equiv}CNa + 1/2\ H_2$$

Η αντίδραση αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο για τη σύνθεση «μεγάλων» αλκινίων από άλλα μικρότερα. Π.χ. στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί, ξεκινώντας από αιθίνιο καταλήγουμε τελικά σε 2-πεντίνιο:

$$HC{\equiv}CH \xrightarrow[-\,1/2\,H_2]{Na} NaC{\equiv}CH \xrightarrow[-\,NaBr]{CH_3CH_2Br} CH_3CH_2{-}C{\equiv}CH$$

$$CH_3CH_2{-}C{\equiv}CH \xrightarrow[-\,1/2\,H_2]{Na} CH_3CH_2{-}C{\equiv}CNa$$

$$CH_3CH_2{-}C{\equiv}CNa \xrightarrow[-\,NaBr]{CH_3Br} CH_3CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH_3$$

3. Μετατροπή αλκοολών σε αλκυλαλογονίδια

Η αντίδραση έχει αρκετά καλές αποδόσεις, καθώς τα απομακρυνόμενα αέρια SO_2 και HCl οδηγούν την αντίδραση προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier.

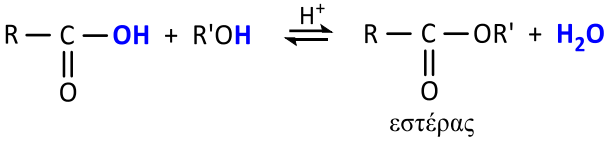
Η μετατροπή αυτή μπορεί να γίνει με θέρμανση των αλκοολών με $SOCl_2$ (θειονυλοχλωρίδιο) και περιλαμβάνει σχάση του δεσμού R−OH. Παράλληλα σχηματίζεται ισομοριακό μίγμα δύο αερίων (SO_2 και HCl):

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$$

Π.χ.: $CH_3CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

4. Υποκατάσταση σε καρβοξυλικά οξέα και εστέρες

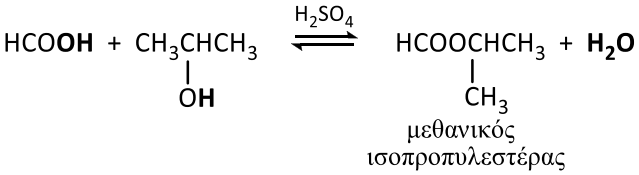
Α) Εστεροποίηση. Πρόκειται για τη σημαντικότερη αντίδραση υποκατάστασης στα καρβοξυλικά οξέα κατά την οποία αυτά αντιδρούν με αλκοόλες σχηματίζοντας εστέρες σε μία αντίδραση που καταλήγει σε χημική ισορροπία. Στην αντίδραση αυτή το −OH του καρβοξυλικού οξέος ενώνεται με το H του −OH της αλκοόλης προς σχηματισμό H_2O:



Το οξύ (ή η αλκοόλη) χρησιμοποιείται συχνά σε περίσσεια, ώστε η απόδοση παραγωγής του εστέρα να αυξηθεί. Σε άλλες περιπτώσεις η απόδοση αυξάνεται με την απομάκρυνση ενός από τα δύο προϊόντα (π.χ. του νερού) με απόσταξη.

Π.χ.: $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \overset{H_2SO_4}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

οξικό οξύ — οξικός αιθυλεστέρας



Η εστεροποίηση καταλύεται από ανόργανα οξέα, π.χ. το H_2SO_4 ή το HCl και για τη χημική ισορροπία ισχύει η αρχή Le Chatelier. Η σταθερά K_c της ισορροπίας εστεροποίησης δίνεται από τη σχέση:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[CH_3CH_2OH]}$$

Το νερό συμμετέχει κανονικά στην έκφραση της σταθεράς ισορροπίας (K_c).

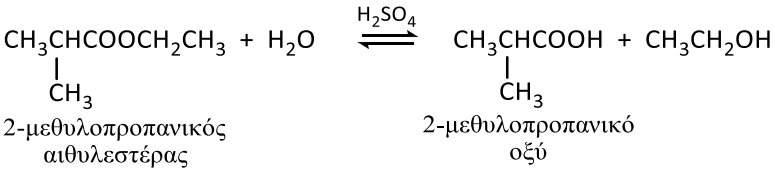
Συχνά και για τα απλούστερα οξέα και αλκοόλες: $K_c \approx 4$.

Β) Μετατροπή εστέρων σε οξέα (όξινη υδρόλυση των εστέρων). Είναι η αντίστροφη αντίδραση της εστεροποίησης:

$$RCOOR' + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} RCOOH + R'OH$$

εστέρας

Π.χ.:



Σε βασικό περιβάλλον οι εστέρες μετατρέπονται στα αντίστοιχα άλατα των καρβοξυλικών οξέων. Η βασική αυτή υδρόλυση των εστέρων αναφέρεται ως **σαπωνοποίηση**:

$$RCOOR' + NaOH \longrightarrow RCOONa + R'OH$$

Η σαπωνοποίηση θεωρείται μονόδρομη αντίδραση και αντί για το οξύ που προκύπτει στην όξινη υδρόλυση παράγεται το αντίστοιχο άλας.

Π.χ.:

$$CH_3CH_2COOCH_3 + KOH \longrightarrow CH_3CH_2COOK + CH_3OH$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Με τη βοήθεια των κατάλληλων αντιδραστηρίων να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των μετατροπών του CH_3CH_2Br σε:

α) CH_3CH_2OH

β) $CH_3COOCH_2CH_3$

γ) $CH_3CH_2OCH_3$

δ) $CH_3CH_2NH_2$

ε) CH_3CH_2CN

στ) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) $CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + NaBr$

β) $CH_3CH_2Br + CH_3COONa \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + NaBr$

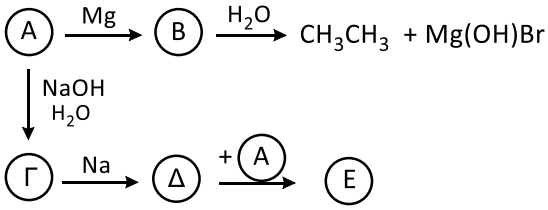
γ) $CH_3CH_2Br + CH_3ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3 + NaBr$

δ) $CH_3CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_2 + HBr$

ε) $CH_3CH_2Br + KCN \longrightarrow CH_3CH_2CN + KBr$

στ) $CH_3CH_2Br + CH_3C{\equiv}CNa \longrightarrow CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 + NaBr$

2. Με βάση το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε. Να γραφούν οι πλήρεις εξισώσεις όλων των αντιδράσεων.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ένωση Α είναι αλκυλοβρωμίδιο με 2 άτομα C και επομένως πρόκειται για το CH_3CH_2Br. Οι άλλες οργανικές ενώσεις του διαγράμματος είναι οι εξής:

Β: CH_3CH_2MgBr (αντιδραστήριο Grignard),

Γ: CH_3CH_2OH (αλκοόλη),

Δ: CH_3CH_2ONa (αλκοξείδιο),

Ε: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ (αιθέρας).

Χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων:

$CH_3CH_2Br + Mg \longrightarrow CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_3 + Mg(OH)Br$

$CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH + NaBr$

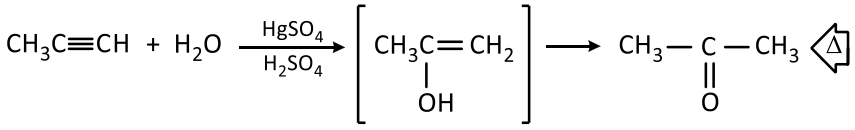
$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$

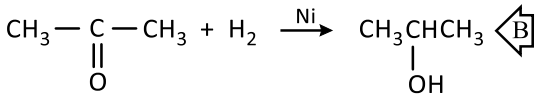
$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$

3. Ποσότητα εστέρα Α **υδρολύεται και προκύπτουν δύο προϊόντα, το** Β **και το** Γ **(κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ) με την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Ποσότητα προπινίου κατεργάζεται με** H_2O, **παρουσία** $HgSO_4/H_2SO_4$ **και προκύπτει ένωση** Δ**, η οποία με καταλυτική προσθήκη** H_2/Ni **οδηγεί επίσης στην ένωση** Β**. Να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων** Α, Β, Γ **και** Δ **και να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που αναφέρονται.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ξεκινάμε από το 2ο μέρος της άσκησης καθώς είναι γνωστός ο συντακτικός τύπος της αρχικής ένωσης (προπίνιο):

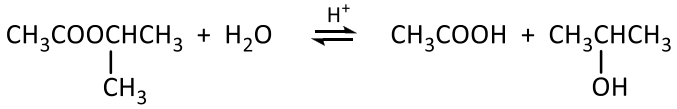




Η ένωση Β είναι, επομένως, η 2-προπανόλη με $M_r = 3\cdot12 + 8 + 16 = 60$. Η ένωση Γ έχει γενικό τύπο $C_vH_{2v+1}COOH$. Επομένως:

$14v + 46 = 60,\ v = 1\ (CH_3COOH)$

Ο εστέρας, λοιπόν, θα είναι ο αιθανικός ισοπροπυλεστέρας και η εξίσωση υδρόλυσής του θα είναι η εξής:

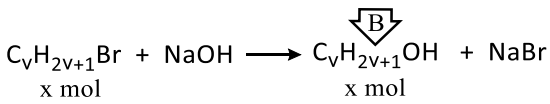


4. Ποσότητα αλκυλοβρωμίδιου (Α**) μάζας** 5,45 g **μετατρέπεται πλήρως σε** 2,3 g **οργανικής ένωσης (**Β**), όταν κατεργαστεί με περίσσεια υδατικού διαλύματος** NaOH**.**
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος του Α**;**
β) Με βάση το αλκυλοβρωμίδιο Α**, ως μοναδική οργανική πρώτη ύλη, πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε διαιθυλαιθέρα;**

ΛΥΣΗ

α) Έστω $C_vH_{2v+1}Br$ το αλκυλαλογονίδιο Α και x mol η ποσότητά του. Θα ισχύει:

$$x = \frac{5,45}{14v + 81} \quad (1),$$ όπου $14v + 81$ η σχετική μοριακή μάζα του Α.



Από τη μάζα της Β που παράγεται σχηματίζουμε την εξίσωση:

$$x = \frac{2,3}{14v + 18} \quad (2)$$

Από τις (1) και (2) εξισώνοντας τα δεύτερα μέλη έχουμε: $v = 2$. Επομένως, το αλκυλοβρωμίδιο Α είναι το αιθυλοβρωμίδιο, CH_3CH_2Br.

β) Ο διαιθυλαιθέρας, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, παρασκευάζεται από το CH_3CH_2Br με βάση τις εξισώσεις:

$$CH_3CH_2Br + NaOH \xrightarrow[\text{διάλυμα}]{\text{υδατικό}} CH_3CH_2OH + NaBr$$

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2$$

$$CH_3CH_2Br + CH_3CH_2ONa \longrightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + NaBr$$

5. 3,2 g **κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης** Α **αντιδρά πλήρως με** $SOCl_2$ **και σχηματίζεται μίγμα αερίων συνολικού όγκου** 4,48 L **(μετρημένα σε** STP**).**
α) Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο της αλκοόλης Α**.**
β) Άλλα 3,2 g **της αλκοόλης** Α **κατεργάζονται με περίσσεια** CH_3COOH **και σχηματίζεται εστέρας** Β **με απόδοση** 80%**. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να υπολογίσετε τη μάζα του εστέρα που παράχθηκε.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω $C_vH_{2v+1}OH$ η αλκοόλη Α και x mol η ποσότητά της. Η σχετική μοριακή μάζα της Α είναι $M_r = 14v + 18$ και επομένως ισχύει:

$$x = \frac{3,2}{14v+18} \quad (1)$$

$$\underset{x\ mol}{C_vH_{2v+1}OH} + SOCl_2 \longrightarrow C_vH_{2v+1}Cl + \underset{x\ mol}{SO_2\uparrow} + \underset{x\ mol}{HCl\uparrow}$$

Για τον όγκο των αερίων προϊόντων θα ισχύει: 2x = 4,48/22,4 = 0,2, x = 0,1 mol. Άρα, από την (1) έχουμε: v = 1 (CH_3OH, μεθανόλη).

β) Για την ένωση Α, $M_r = 32$ και $n = m/M_r = 3,2/32 = 0,1$ mol. Από την εξίσωση της αντίδρασης με το CH_3COOH (εστεροποίηση) έχουμε:

$$CH_3COOH + CH_3OH \underset{}{\overset{B}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_3 + H_2O$$

Η θεωρητικά σχηματιζόμενη ποσότητα του εστέρα είναι 0,1 mol ενώ με βάση την απόδοση σχηματίζονται 0,1·(80/100) = 0,08 mol εστέρα.

CH_3COOCH_3 ($M_r = 74$): $m = 0,08 \cdot 74 = 5,92$ g

6. Ομογενές υγρό μίγμα περιέχει αρχικά 0,05 mol **αιθανικού οξέος και ποσότητα μεθανόλης, σε θερμοκρασία** θ °C**. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας εστεροποίησης το μίγμα ισορροπίας περιέχει** 0,01 mol **αιθανικού οξέος και έχει όγκο** $V = 50$ mL**. Αν είναι επίσης γνωστή η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της εστεροποίησης** $K_c = 4$**, στους** θ °C**, να προσδιοριστούν:**
α) Οι συγκεντρώσεις όλων των συστατικών της ισορροπίας.
β) Η απόδοση της αντίδρασης.

ΛΥΣΗ
α) Σύμφωνα με τα δεδομένα κατασκευάζουμε τον πίνακα που ακολουθεί:

mol	CH_3COOH +	CH_3OH $\overset{H^+}{\rightleftharpoons}$	CH_3COOCH_3 +	H_2O
Αρχικά	0,05	x	–	–
Μεταβολές	–0,04	–0,04	0,04	0,04
Χ.Ι.	0,01	x − 0,04	0,04	0,04

Από την έκφραση της σταθεράς της ισορροπίας (K_c), έχουμε:

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[CH_3CH_2OH]} = 4 \,,\; \frac{\frac{0,04}{V}\cdot\frac{0,04}{V}}{\frac{0,01}{V}\cdot\frac{x-0,04}{V}} = 4 \,,\; x = 0,08 \text{ mol.}$$

Άρα, οι συγκεντρώσεις στη χημική ισορροπία θα είναι:

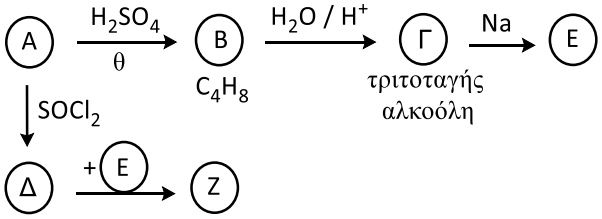
$$[CH_3COOCH_3] = [H_2O] = \frac{0,04}{0,05} = 0,8 \text{ M}\,,\; [CH_3COOH] = \frac{0,01}{0,05} = 0,2 \text{ M}\,,$$

$[CH_3OH] = 0,8$ M.

β) Η απόδοση της αντίδρασης υπολογίζεται με βάση το CH_3COOH (περιοριστικό αντιδρών) ως εξής:

$$.\,\alpha = \frac{0,04}{0,05} = 0,8\ (80\%)$$

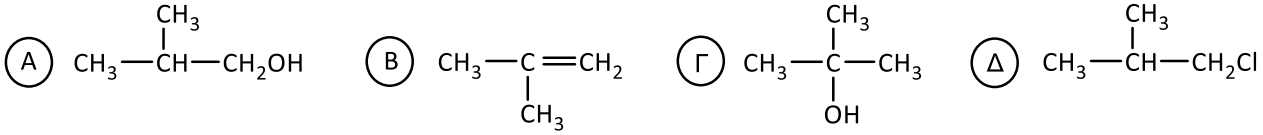
7. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.

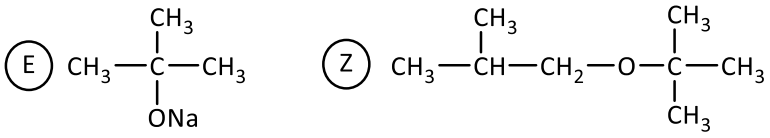


Με βάση το διάγραμμα αυτό να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των διαφορετικών οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ**.**

ΛΥΣΗ

Το αλκένιο (Β) θα πρέπει να έχει διακλάδωση $-CH_3$ ώστε με προσθήκη H_2O να προκύψει τριτοταγής αλκοόλη. Παράλληλα, η αλκοόλη Α θα πρέπει να είναι διαφορετικά από τη Γ αλλά με την ίδια ανθρακική αλυσίδα. Επομένως:





ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Για νέους… λύτες

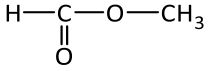
14.1. Από τα αντιδραστήρια, CH_3COONa (I), $CH_3C{\equiv}CNa$ (II), CH_3ONa (III) και NaCN (IV):
i. Αντιδρούν με αλκυλαλογονίδια:
Α) μόνο τα αντιδραστήρια (II) και (IV)
Β) μόνο τα αντιδραστήρια (I) και (III)
Γ) όλα εκτός από το (I)
Δ) όλα
ii. Οδηγεί σε σχηματισμό νιτριλίου κατά την αντίδρασή τους με CH_3CH_2Cl:
Α) το αντιδραστήριο (I)
Β) το αντιδραστήριο (II)
Γ) το αντιδραστήριο (III)
Δ) το αντιδραστήριο (IV)

14.2. Κατά την επίδραση υδατικού διαλύματος NaOH σε 1-χλωροπροπάνιο, κάτω από κατάλληλες συνθήκες, παράγεται οργανική ένωση Α. Κατά την επίδραση $SOCl_2$ στην ένωση Α προκύπτει:
Α) ισομοριακό μίγμα δύο αλκυλοχλωριδίων
Β) 2-χλωροπροπάνιο
Γ) 1-χλωροπροπάνιο
Δ) 1-προπανόλη

14.3. Με ποιο αντιδραστήριο γίνεται η μετατροπή της 1-προπανόλης σε 1-χλωροπροπάνιο;
Α) Cl_2/CCl_4 Β) $CHCl_3$ Γ) $SOCl_2$ Δ) $COCl_2$

14.4. Η ένωση με τύπο $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ μπορεί να προκύψει με την αντίδραση:
Α) $CH_3CH_2CH_2Cl$ με CH_3CH_2ONa
Β) CH_3COONa με $CH_3CH_2CH_2Cl$
Γ) CH_3CH_2COOH με CH_3CH_2OH
Δ) CH_3COOH με $CH_3CH_2CH_2OH$

14.5. Ποια είναι τα προϊόντα της επίδρασης NaOH στην ένωση που ακολουθεί;



Α) Μόνο το HCOONa Β) HCOOH και CH_3ONa
Γ) HCOONa και CH_3ONa Δ) HCOONa και CH_3OH

14.6. Η ένωση που αντιδρά με CH_3ONa και παράγει $CH_3OCH_2CH_2CH_3$ είναι:
Α) η 2-προπανόλη Β) η 1-προπανόλη
Γ) το 1-χλωροπροπάνιο Δ) το προπανικό νάτριο

14.7. Ποιο από τα αντιδραστήρια που ακολουθούν <u>δεν</u> δίνει αντίδραση υποκατάστασης με αλκυλαλογονίδια;
Α) CH_3ONa Β) NaCN
Γ) Cl_2/CCl_4 Δ) $CH_3CH_2C{\equiv}CNa$

14.8. Ποιο αντιδραστήριο απαιτείται για τη μετατροπή του 1-βρωμοπροπανίου σε προπυλαμίνη;
Α) KCN Β) HNO_3 Γ) NH_3 Δ) HCN

14.9. Πώς μπορεί να αυξηθεί η απόδοση μιας αντίδρασης εστεροποίησης;
Α) Με τα χρήση κατάλληλου καταλύτη (H^+)
Β) Χρησιμοποιώντας ισομοριακές ποσότητες οξέος και αλκοόλης ως αρχικές ποσότητες
Γ) Με την αύξηση της πίεσης
Δ) Με την απομάκρυνση ποσότητας του σχηματιζομένου νερού, π.χ. με την προσθήκη αφυδατικής ουσίας

14.10. Να χαρακτηριστούν οι παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.
α) Με την επίδραση H_2O στο CH_3Cl σε όξινο περιβάλλον παράγεται CH_3OH, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$CH_3Cl + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HCl$$

β) Από την αντίδραση αλκυλαλογονιδίου με KCN παράγεται οργανική ένωση, που έχει στο μόριό της περισσότερα άτομα άνθρακα σε σχέση με το αλκυλαλογονίδιο.
γ) Αν προσθέσουμε x g $SOCl_2$ σε δοχείο που περιέχει y g μεθανόλης, το περιεχόμενο του δοχείου μετά την πλήρη αντίδραση και την απομάκρυνση των αερίων προϊόντων θα έχει μάζα (x + y) g.
δ) Από την αντίδραση 2 mol αιθανικού οξέος με 2 mol αιθανόλης, παρουσία H_2SO_4, προκύπτουν τελικά 2 mol αιθανικού αιθυλεστέρα και 2 mol H_2O.

14.11. Να χαρακτηριστούν οι παρακάτω προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.
α) Τα αλκυλοχλωρίδια είναι χημικά αδρανή και επομένως δεν παρουσιάζουν ενδιαφέρον για τη σύνθεση άλλων οργανικών ενώσεων.
β) Τα αλκυλαλογονίδια αντιδρούν με NaCN και παράγουν αμίνες, με τον ίδιο αριθμό ατόμων C στο μόριό τους.
γ) Στις αντιδράσεις υποκατάστασης των αλκυλαλογονιδίων (RX) υφίσταται σχάση ο δεσμός C–X.
δ) Η εστεροποίηση ενός καρβοξυλικού οξέος με αλκοόλη μπορεί να γίνει είτε σε όξινο είτε σε βασικό περιβάλλον.
ε) Το KCN αντιδρά πιο γρήγορα με το CH_3Cl παρά με το CH_3Br.
στ) Η αντίδραση με τη χημική εξίσωση που ακολουθεί είναι αντίδραση υποκατάστασης.

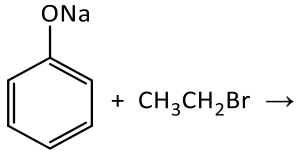
$$CH_3COOCH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CH_3OH$$

14.12. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι προτάσεις που ακολουθούν.
α) Με την επίδραση KCN σε αλκυλαλογονίδιο προκύπτει νιτρίλιο με ένα άτομο C περισσότερο στο μόριό του.
β) Πρωτοταγείς αμίνες μπορούν να προκύψουν με επίδρασης αμμωνίας σε αλκυλαλογονίδια καθώς και με αναγωγή νιτριλίων με H_2/Ni.

14.13. Με υποκατάσταση του αλογόνου των αλκυλαλογονιδίων με καθένα από τα αντιδραστήρια της στήλης (Ι) παράγονται οργανικές ενώσεις, που ανήκουν στις τάξεις της στήλης (ΙΙ). Να γίνει η σχετική αντιστοίχηση.

	Ι		ΙΙ
Α.	NaOH	1.	αιθέρας
Β.	NH_3	2.	εστέρας
Γ.	KCN	3.	αλκίνιο
Δ.	CH_3ONa	4.	αλκοόλη
Ε.	$CH_3C{\equiv}CNa$	5.	νιτρίλιο
ΣΤ.	RCOONa	6.	αμίνη

14.14. Να συμπληρωθεί η χημική εξίσωση που ακολουθεί.

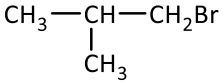


Σε ποια κατηγορία οργανικών ενώσεων ανήκει το οργανικό προϊόν της αντίδρασης;

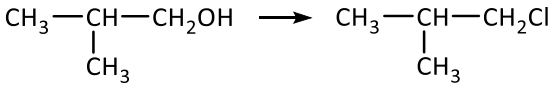
14.15. Να γράψετε τις εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες από το CH_3CH_2Br (και όποιες άλλες ενώσεις απαιτηθούν) παράγονται:
α) CH_3CH_2OH β) $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$
γ) $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$ δ) CH_3CH_2CN

14.16. Κατά την αντίδραση του αιθανικού οξέος με την αιθανόλη, παρουσία H_2SO_4, αποκαθίσταται χημική ισορροπία.
α) Ποια η γενική χημική εξίσωση της ισορροπίας αυτής και πώς ονομάζεται;
β) Να περιγράψετε δύο τρόπους με τους οποίους μπορούμε να αυξήσουμε την απόδοση της αντίδρασης.
γ) Για τη διευκρίνηση του μηχανισμού της παραπάνω αντίδρασης εστεροποίησης, χρησιμοποιείται επισημασμένη αλκοόλη ($CH_3CH_2{}^*OH$) με το ισότοπο ^{18}O που θα αναφέρεται ως *Ο. Μετά την αποκατάσταση της χημικής ισορροπίας σε ποια από τις ενώσεις θα υπάρχει το *Ο;
Α) Στον εστέρα $CH_3CO{}^*OCH_2CH_3$ και στην $CH_3CH_2{}^*OH$
Β) Αποκλειστικά στο νερό $H_2O{}^*$
Γ) Στον εστέρα και στο νερό
Δ) Και στις τέσσερις ενώσεις της ισορροπίας
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

14.17. Να γραφεί η χημική εξίσωση της αντίδρασης της ένωσης που ακολουθεί με το CH_3CH_2ONa.



14.18. Πώς μπορεί να πραγματοποιηθεί η μετατροπή που ακολουθεί; Να γραφεί η σχετική χημική εξίσωση.



14.19. Αλκυλοϊωδίδιο Α κατεργάζεται με υδατικό διάλυμα NaOH, σε κατάλληλες συνθήκες, οπότε προκύπτει δευτεροταγής αλκοόλη Β με τύπο C_4H_9OH. Η αλκοόλη Β με θέρμανση με H_2SO_4 δίνει ως κύριο προϊόν το αλκένιο Γ. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β και Γ;

14.20. Άλας με νάτριο (Α) κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος κατεργάζεται με CH_3CH_2Cl, σε κατάλληλες συνθήκες, οπότε προκύπτει εστέρας Β με τύπο $C_5H_{10}O_2$. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι και οι ονομασίες των Α και Β;

14.21. Εστέρας Α υδρολύεται σε κατάλληλες συνθήκες και παράγεται HCOOH καθώς και δευτεροταγής αλκοόλη Β του τύπου $C_4H_{10}O$. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α και Β.

14.22. Από την αντίδραση του C_6H_5COOH (βενζοϊκό οξύ), με την $HO(CH_2)_4OH$ (1,4-βουτανοδιόλη), σχηματίστηκε προϊόν (Χ) με μοριακό τύπο $C_{18}H_{18}O_4$. Ποιος ο συντακτικός τύπος του προϊόντος Χ; Να γράψετε τη σχετική αντίδραση.

14.23. Με ποιες χημικές αντιδράσεις μπορούμε να μετατρέψουμε την 1η χαρακτηριστική ομάδα στη 2η;
α) $-OH$ σε $-Cl$ β) $-Br$ σε $-OH$
γ) $-ONa$ σε $-OCH_3$ δ) $-Br$ σε $-NH_2$

14.24. Να γραφούν οι εξισώσεις των παρακάτω χημικών αντιδράσεων:
α) Επίδραση $SOCl_2$ σε 2-προπανόλη.
β) Επίδραση Na σε 3-μεθυλο-1-βουτίνιο και στη συνέχεια επίδραση 2-βρωμοπροπανίου στο σχηματιζόμενο προϊόν.
γ) Επίδραση 2-μεθυλο-1-ιωδοπροπανίου σε CH_3COONa.
δ) Επίδραση 1 mol Na σε 1 mol $CH{\equiv}CH$ και κατεργασία του οργανικού προϊόντος της αντίδρασης με CH_3CH_2Cl.
ε) Κατεργασία 2-μεθυλο-1-ιωδοπροπανίου με KCN.
στ) Θέρμανση CH_3CH_2Cl με NH_3 σε κατάλληλο διαλύτη.
ζ) Επίδραση NaOH σε CH_3Cl σε κατάλληλο διαλύτη.
η) Επίδραση $NaOH/H_2O$ σε $CH_3CH_2CH_2Br$.
θ) Κατεργασία του 2-βρωμοβουτανίου με KCN και στη συνέχεια επίδραση H_2O/H^+ στο σχηματιζόμενο προϊόν.
ι) Θέρμανση C_6H_5COOH με CH_3CH_2OH παρουσία οξέος.
κ) Επίδραση H_2O/H^+ σε προπανικό ισοπροπυλεστέρα.
λ) Κατεργασία 1-προπανόλης με μεταλλικό Na και επίδραση CH_3CH_2Br στο οργανικό προϊόν που παράγεται.

14.25. Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων με τις οποίες από CH_3CH_2Cl και κατάλληλες άλλες ενώσεις προκύπτουν:
α) CH_3CH_2CN β) $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$
γ) $CH_3CH_2NH_2$ δ) $CH_3CH_2C{\equiv}CCH_3$
ε) $(CH_3)_2CHCH_2OCH_2CH_3$ στ) CH_3CH_2OH

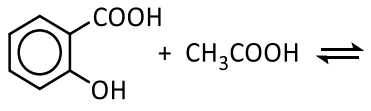
14.26. Εκτός από τις γνωστές αντιδράσεις υποκατάστασης τα αλκυλαλογονίδια δίνουν υποκατάσταση και με άλλα αντιδραστήρια, όπως π.χ. με το NaHS (όξινο θειούχο νάτριο) παράγοντας τις λεγόμενες θειόλες. Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης υποκατάστασης του CH_3CH_2Br με το NaHS.

14.27. Κορεσμένη αμίνη έχει μοριακό τύπο C_2H_7N.
α) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της αμίνης; Να χαρακτηρίσετε τα ισομερή ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς αμίνες.
β) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις με τις οποίες να προκύπτει η πρωτοταγής αμίνη, i. από κατάλληλο αλκυλοβρωμίδιο και ii. από κατάλληλο νιτρίλιο.

14.28. Η ένωση $CH_3CH_2OCH_2CH_2CH_3$ παρασκευάζεται με δύο δυνατούς συνδυασμούς αντιδρώντων (RONa και RCl). Να γράψετε τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

Για καλούς… λύτες

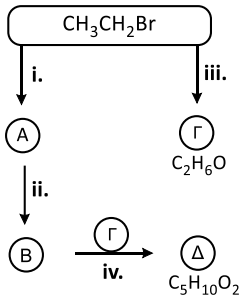
14.29. Το 1853 ο Gerhardt παρασκεύασε το ακετυλοσαλικυλικό οξύ (ασπιρίνη). Το τελευταίο στάδιο της συνθετικής πορείας που ακολούθησε ήταν η αντίδραση μεταξύ του σαλικυλικού οξέος και του οξικού οξέος:



σαλικυλικό οξύ

α) Να συμπληρώσετε την παραπάνω εξίσωση προσδιορίζοντας έτσι και το συντακτικό τύπο της ασπιρίνης.
β) Να εξηγήσετε γιατί ένα δισκίο ασπιρίνης αποθηκευμένο για αρκετό χρόνο παρουσία υγρασίας παρουσιάζει οσμή ξιδιού (οξικού οξέος).

14.30. Το διπλανό διάγραμμα δίνει τα επί μέρους στάδια για την παρασκευή του εστέρα Δ ($C_5H_{10}O_2$) με πρώτη ύλη το βρωμοαιθάνιο.



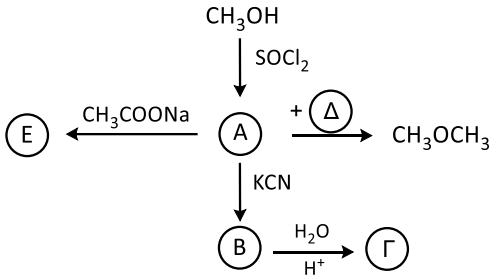
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α (νιτρίλιο), Β, Γ, Δ;
β) Να γράψετε τα αντιδραστήρια ή και τις συνθήκες για τις αντιδράσεις i, ii, iii και iv.
γ) Ποια από τις παραπάνω αντιδράσεις θεωρείται αμφίδρομη;

14.31. Ποσότητα εστέρα Α υδρολύεται και προκύπτουν δύο προϊόντα Β και Γ με την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Ποσότητα αιθινίου κατεργάζεται με H_2O κάτω από κατάλληλες συνθήκες, οπότε προκύπτει ένωση Δ, που με καταλυτική προσθήκη H_2 οδηγεί επίσης στην ένωση Β.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ και Δ;
β) Να γραφούν οι χημικές αντιδράσεις που αναφέρονται.

14.32. Η υδρόλυση του προπανικού ισοπροπυλεστέρα σε όξινο περιβάλλον οδηγεί σε δύο οργανικά προϊόντα Α και Β. Το προϊόν Α διαλύεται σε H_2O σχηματίζοντας όξινο διάλυμα. Το προϊόν Β αντιδρά με $SOCl_2$ παράγοντας νέο οργανικό προϊόν Γ. Τέλος, το Γ με κατεργασία με KCN οδηγεί στο οργανικό προϊόν Δ. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ και Δ; Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις.

14.33. Ποσότητα CH_3CH_2OH μάζας 2,3 g κατεργάζεται με $SOCl_2$ και προκύπτει μίγμα δύο αερίων συνολικού όγκου 1,792 L σε STP. Να υπολογιστούν:
α) Το ποσοστό της αιθανόλης που αντέδρασε.
β) Η ποσότητα (σε mol) του οργανικού προϊόντος της αντίδρασης.

14.34. Δίνεται το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί.



α) Να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α (αλκυλαλογονίδιο), Β, Γ, Δ και Ε.
β) Να γράψετε τις εξισώσεις όλων των αντιδράσεων που αναφέρονται στο παραπάνω διάγραμμα αντιδράσεων.

14.35. Σε 30,6 g εστέρα (Α) προστίθεται περίσσεια H_2O παρουσία οξέος και αποκαθίσταται η χημική ισορροπία που περιγράφεται με την εξίσωση που ακολουθεί.

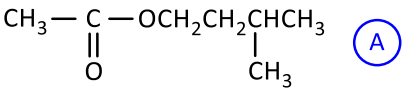
$$A(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCOOH(\ell) + B(\ell),$$

Στην κατάσταση της ισορροπίας υπάρχουν 9,2 g μεθανικού οξέος (HCOOH) και 14,8 g κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Β).
α) Ποιος ο μοριακός τύπος της αλκοόλης (Β);
β) Αν η αλκοόλη (Β) είναι δευτεροταγής, ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι της αλκοόλης (Β) και του εστέρα (Α);
γ) Ποια η απόδοση της αντίδρασης της υδρόλυσης;

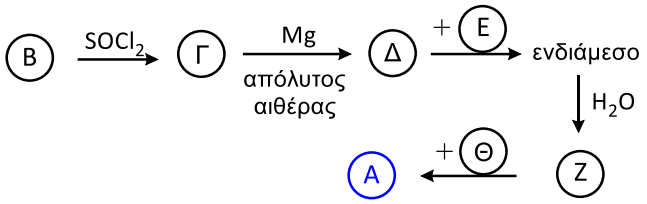
14.36. 9,2 g κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Α αντιδρούν πλήρως με $SOCl_2$ και προκύπτει μίγμα δύο αερίων όγκου 8,96 L (σε STP).
α) Να δείξετε ότι η αλκοόλη Α είναι η αιθανόλη.
β) 23 g της ίδιας αλκοόλης Α κατεργάζονται με περίσσεια CH_3COOH και σχηματίζεται οργανική ένωση Β με απόδοση 80%. Να υπολογίσετε τη μάζα της ένωσης Β που παράχθηκε καθώς και τη μάζα του CH_3COOH που χρησιμοποιήθηκε. Για την ισορροπία της εστεροποίησης, $K_c = 4$.

14.37. Με την επίδραση KOH σε 1,25 mol ενός αλκυλοβρωμιδίου Α προκύπτουν 18,4 g μιας κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Β με $M_r = 46$, ένας αέριος ακόρεστος υδρογονάνθρακας Γ και 119 g KBr.
α) Με βάση τη σχετική μοριακή μάζα της Β, να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ.
β) Ποιος ο όγκος του υδρογονάνθρακα Γ (σε STP) που σχηματίστηκε από την παραπάνω αντίδραση;
γ) Ποιο ποσοστό του αλκυλοβρωμιδίου Α μετατράπηκε στα προϊόντα; Ποιο ποσοστό του Α μετατράπηκε στην ένωση Β και ποιο στην ένωση Γ;

14.38. Στα πλαίσια μιας νέας συλλογής αρωμάτων του, ένας διάσημος Γάλλος αρωματοποιός χρησιμοποίησε το άρωμα μπανάνας. Το άρωμα αυτό αντιστοιχεί στον παρακάτω συντακτικό τύπο (ένωση Α).

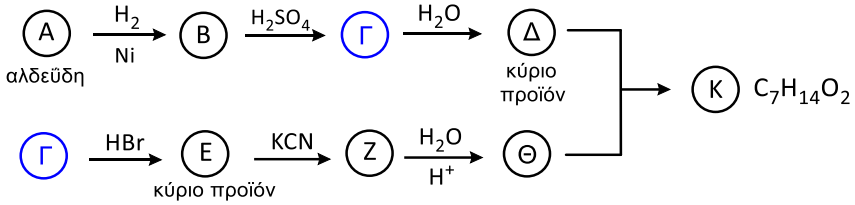


Η παραπάνω αρωματική ουσία (Α) μπορεί να συντεθεί με βάση το παρακάτω διάγραμμα οργανικών αντιδράσεων.



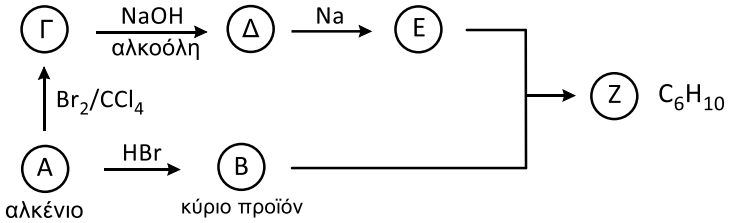
α) Ποιοι είναι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Θ που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση του αρώματος (Α);
β) Πόσα g ένωσης Α θα προκύψουν με την αντίδραση 5 mol Θ με 1 mol Ζ, αν η αντίδραση έχει απόδοση 80%;

14.39. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



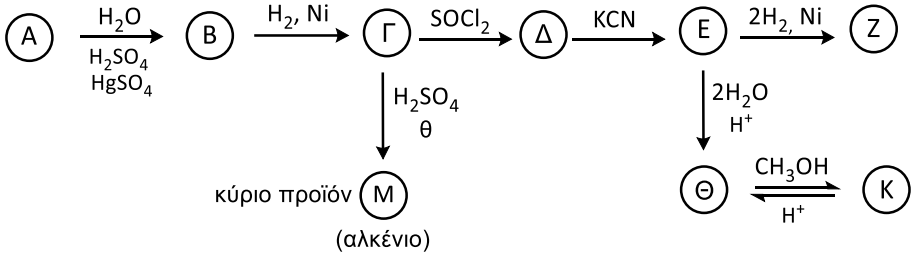
Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ και Κ;

14.40. Το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί οδηγεί στη σύνθεση του αλκινίου Ζ.



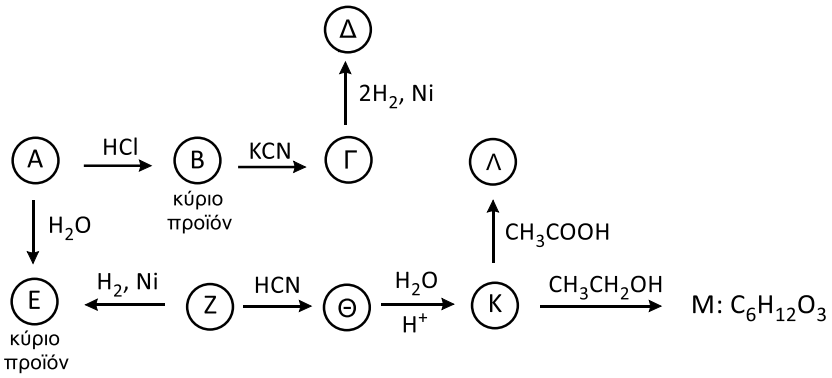
Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ;

14.41. Αλκένιο Χ υφίσταται προσθήκη HCl και στο κύριο προϊόν που προκύπτει επιδρούμε HC≡CNa, οπότε παράγεται η ένωση Α με μοριακό τύπο C_5H_8.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι του αλκενίου Χ και της ένωσης Α;
β) Η ένωση Α συμμετέχει στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί:

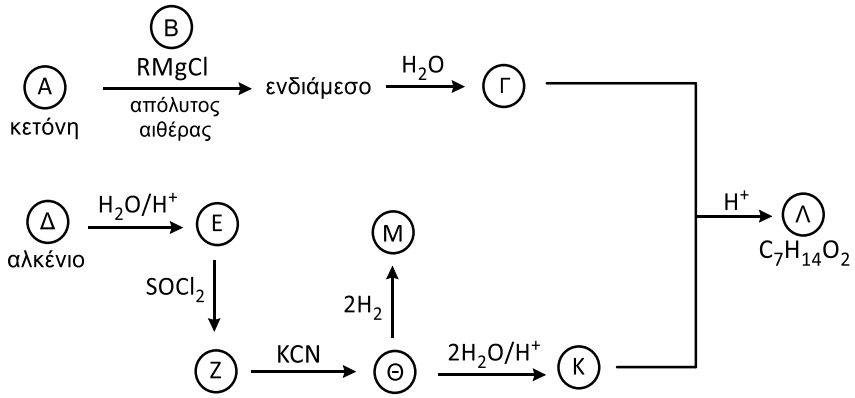


Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Μ;

14.42. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί, ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ;



14.43. Δίνεται το σχήμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ.

Χημεία και… τέρατα: «Τρόμος πάνω από την πόλη…»

«Τρόμος πάνω από την πόλη» ήταν ο τίτλος μιας γαλλικής ταινίας-θρίλερ με τον Ζαν Πολ Μπελμοντό που γυρίστηκε στο Παρίσι το 1975. Το πραγματικό θρίλερ όμως γυρίστηκε στην πραγματικότητα σε μία άλλη πόλη ένα μόλις χρόνο μετά...

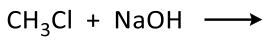


10 Ιουλίου 1976, ώρα 12.37, στο Σεβέζο, μία πόλη 20 Km βόρεια από το Μιλάνο της Ιταλίας. Από τον αντιδραστήρα Β του εργοστασίου της εταιρείας Roche, διέφυγε στην ατμόσφαιρα 2,4,5-τριχλωροφαινόλη σε θερμοκρασία περίπου 300 °C. Η επαφή της με τον αέρα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή διοξίνης. Περίπου 2 kg από το θανατηφόρο αυτό δηλητήριο διασκορπίστηκαν στην περιοχή και με τον άνεμο διαχύθηκαν σε μια έκταση 18 εκατομμυρίων τετραγωνικών μέτρων. Πολύ σύντομα 3.300 ζώα πέθαναν και πολλά άλλα θανατώθηκαν για την πρόληψη της μεταφοράς του δηλητηρίου στην τροφική αλυσίδα. Ο πληθυσμός της ζώνης που επηρεάστηκε ανήλθε σε 22 εκατομμύρια άτομα.

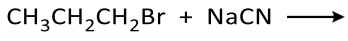
Για την απολύμανση της περιοχής και την αποζημίωση των κατοίκων η Roche αναγκάστηκε να διαθέσει 100 δις λιρέτες (γύρω στα 3 εκατομμύρια ευρώ) εκείνης της εποχής.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

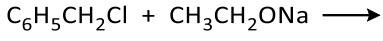
Α. Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις που ακολουθούν:



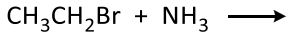
.....



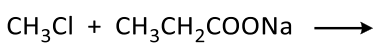
.....



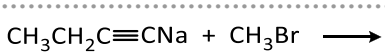
.....



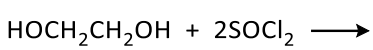
.....



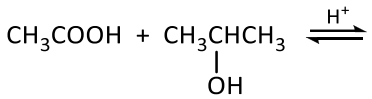
.....



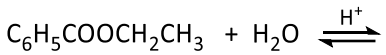
.....



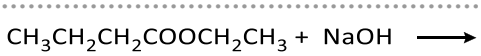
.....



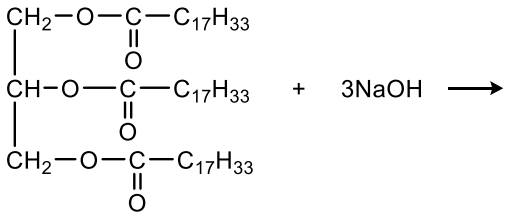
.....



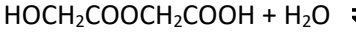
.....



.....

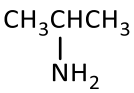


.....



.....

Β. Η ένωση που ακολουθεί,



χαρακτηρίζεται ως:

Α) δευτεροταγής αμίνη και μπορεί να προκύψει από κατάλληλο νιτρίλιο με H_2/Ni

Β) πρωτοταγής αμίνη και μπορεί να προκύψει με επίδραση NH_3 σε κατάλληλο αλκυλοβρωμίδιο

Γ) πρωτοταγής αμίνη και με επίδραση HCl παράγει νιτρίλιο

Δ) δευτεροταγής αμίνη και με HCN οδηγεί σε κυανυδρίνη

Γ. Το εξαιρετικό άρωμα και η γεύση των πορτοκαλιών οφείλεται κατά ένα σημαντικό μέρος στον αιθανικό οκτυλεστέρα:

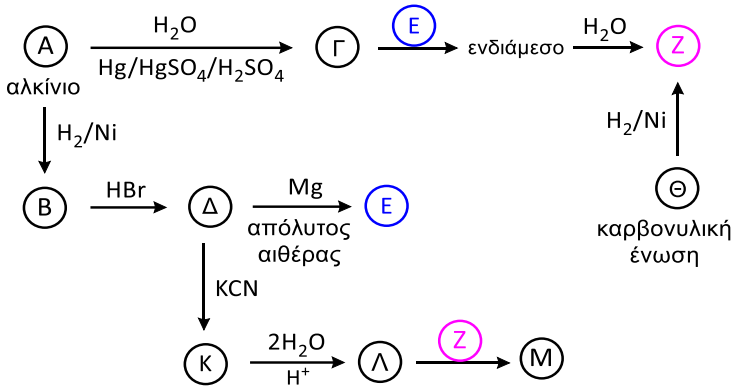


$CH_3COOCH_2(CH_2)_6CH_3$

Με ποιο συνδυασμό αντιδρώντων μπορεί να προκύψει η ένωση αυτή;
Α) $CH_3(CH_2)_6CH_2Cl$ και CH_3CH_2ONa Β) CH_3CH_2COOH και $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$
Γ) $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$ και CH_3COOH Δ) CH_3CH_2ONa και $CH_3(CH_2)_6CH_2OH$

Δ. Ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Α μάζας 4,6 g αντιδρά πλήρως με $SOCl_2$ και προκύπτει μίγμα δύο αερίων συνολικού όγκου 4,48 L (σε STP). Ποιος ο συντακτικός τύπος της αλκοόλης Α;
Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16.

Ε. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ.





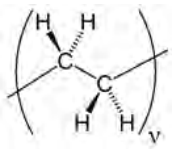
15 Αντιδράσεις Πολυμερισμού

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Τι είναι τα πολυμερή;

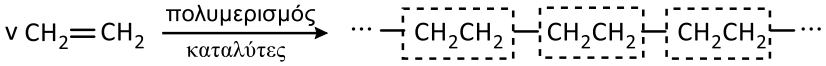
Τα πολυμερή είναι ενώσεις που αποτελούνται από πολύ μεγάλα μόρια, συχνά «τεράστια», τα μακρομόρια. Τα μακρομόρια είναι κατασκευασμένα από πολλές όμοιες επαναλαμβανόμενες μοριακές υπομονάδες που λέγονται μονομερή ενώ η αντίδραση με την οποία τα μόρια του μονομερούς ενώνονται μεταξύ τους για το σχηματισμού του μακρομορίου, λέγεται αντίδραση πολυμερισμού (ή πολυμερισμός).

Τα πολυμερή χαρακτηρίζονται ως φυσικά (π.χ. άμυλο) ή συνθετικά (π.χ. πολυαιθυλένιο):

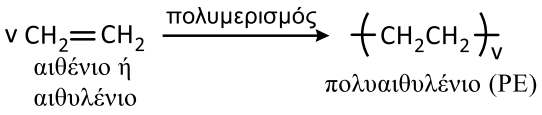


Το πολυαιθυλένιο, αλλά και τα άλλα πολυμερή που θα εξετάσουμε χαρακτηρίζονται ως πολυμερή προσθήκης, καθώς σχηματίζονται με αντίδραση προσθήκης στο διπλό δεσμό.

Ας δούμε ένα παράδειγμα:



Ή πιο απλά:



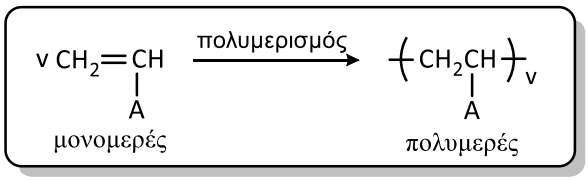
Οι αντιδράσεις πολυμερισμού ακολουθούν αλυσιδωτό μηχανισμό με τρία βασικά στάδια: την έναρξη, τη διάδοση και τον τερματισμό. Μάλιστα, για την εκκίνηση του πολυμερισμού γίνεται συχνά χρήση υπεροξειδικών ενώσεων του τύπου RO−OR από τις οποίες προκύπτουν πολύ δραστικές ρίζες του τύπου RO·.



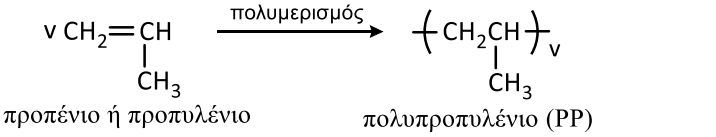
2. Πολυμερισμός ενώσεων που έχουν τη ρίζα βινύλιο (CH_2=CH−)

Ο πολυμερισμός του αιθυλενίου και πολλών υποκατεστημένων παραγώγων του (π.χ. αυτά που περιέχουν τη ρίζα αιθενύλιο ή βινύλιο, CH_2=CH−) περιλαμβάνει σχάση του π δεσμού των μονομερών μορίων με ταυτόχρονες συνενώσεις τους. Για το λόγο αυτό αναφέρονται ως πολυμερισμός προσθήκης. Οι ενώσεις που περιέχουν τη ρίζα βινύλιο πολυμερίζονται σύμφωνα με τη γενική εξίσωση:

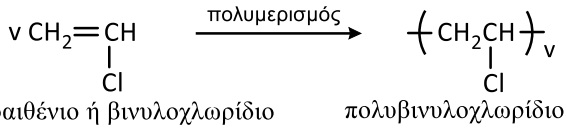
Α: μονοσθενές στοιχείο ή μονοσθενής ρίζα, π.χ. −Cl, $-CH_3$, $-C_6H_5$, −CN κτλ.



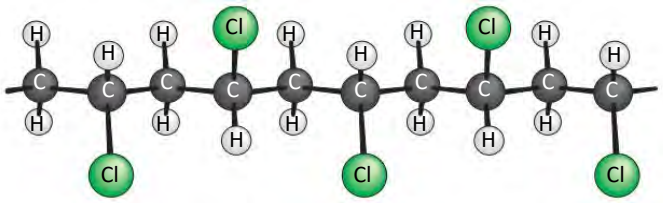
Π.χ.:



προπένιο ή προπυλένιο — πολυπροπυλένιο (PP)



χλωροαιθένιο ή βινυλοχλωρίδιο — πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)



Σχήμα 1. *Σχηματική αναπαράσταση ενός τμήματος μορίου PVC. Παρατηρείται η σχάση του διπλού δεσμού C=C και η δημιουργία νέων δεσμών C − C.*



Το πολυπροπυλένιο χρησιμοποιείται σε τεχνητούς χλοοτάπητες, σε παιχνίδια, σε συσκευασίες κτλ., ενώ το πολυβινυλοχλωρίδιο χρησιμοποιείται σε φιάλες, πλακάκια, συσκευασίες, σωληνώσεις κτλ.

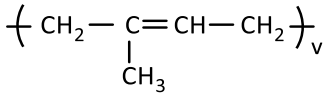
Το πολυακρυλονιτρίλιο χρησιμοποιείται σε συνθετικά υφάσματα, το πολυστυρόλιο σε ψυγεία, σε CD και DVD κτλ., ενώ ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) χρησιμοποιείται στην κατασκευή συνθετικών υαλοπινάκων.

Μερικά άλλα κοινά πολυμερή προσθήκης είναι και τα εξής:

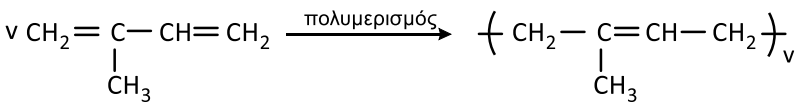
ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	$CH_2=CHCN$	$CH_2=CHC_6H_5$	$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	$-(CH_2CH(CN))_v-$ πολυακρυλονιτρίλιο	$-(CH_2CH(C_6H_5))_v-$ πολυστυρόλιο	$-(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))_v-$ πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας)

3. Πολυμερισμός 1,4

Το φυσικό καουτσούκ είναι φυσικό πολυμερές με την εξής δομή:



Το πολυμερές αυτό μπορεί να παρασκευαστεί με έναν ειδικού τύπου πολυμερισμό προσθήκης που ονομάζεται πολυμερισμός-1,4. Στην περίπτωση αυτή ονομάζεται συνθετικό καουτσούκ:



2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο ή ισοπρένιο — συνθετικό καουτσούκ

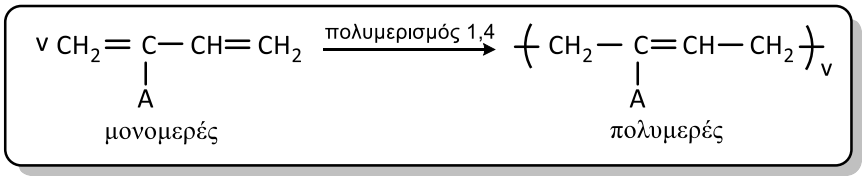
Με άλλα λόγια, το φυσικό και το συνθετικό καουτσούκ παρουσιάζουν την ίδια δομή μόνο που το φυσικό καουτσούκ απαντάται στη φύση ενώ το συνθετικό παρασκευάζεται συνθετικά με πολυμερισμό-1,4.



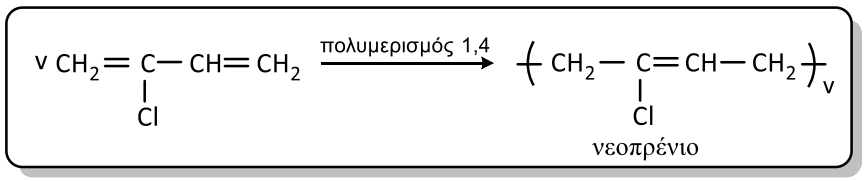
Συλλογή φυσικού καουτσούκ από το καουτσουκόδεντρο. Πηγή: Wikipedia

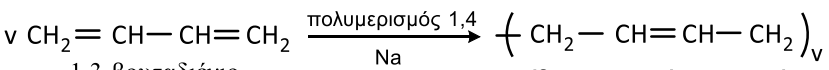
Στα συζυγή αλκαδιένια οι δύο διπλοί δεσμοί C=C περιβάλλουν έναν απλό δεσμό C−C.

Ο πολυμερισμός-1,4 περιλαμβάνει δύο διασπάσεις διπλών δεσμών C=C και δημιουργία νέου διπλού δεσμού ανάμεσα στους διπλούς δεσμούς του μονομερούς. Γενικά, πολυμερισμό-1,4 παρουσιάζουν τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους και η γενική εξίσωση του είναι η εξής (A = −H, $-CH_3$, −Cl κτλ.):



Π.χ.:

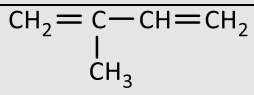
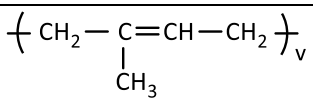
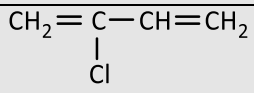
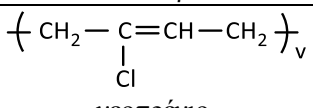
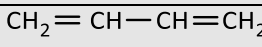
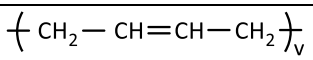






Το 70% περίπου του Buna χρησιμοποιείται στα ελαστικά των αυτοκινήτων.
Πηγή: Morio - Own work

Μερικά από τα πιο κοινά πολυμερή 1,4 εμφανίζονται στον πίνακα που ακολουθεί:

ΜΟΝΟΜΕΡΕΣ	ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ
 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο ή ισοπρένιο	 πολυισοπρένιο
 2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο ή χλωροπρένιο	 νεοπρένιο
 1,3-βουταδιένιο	 Buna

Το συνθετικά παρασκευαζόμενο πολυ(ισοπρένιο) χρησιμοποιείται ως συνθετικό καουτσούκ (σε ελαστικά αυτοκινήτων, σόλες κτλ.). Το νεοπρένιο χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ (ελαστικά, στολές δυτών κτλ.).

4. Συμπολυμερισμός

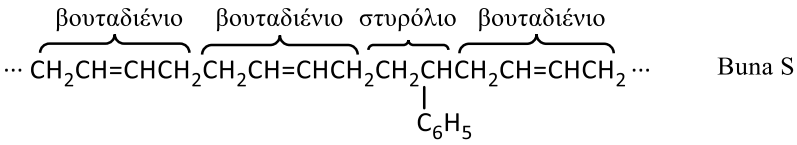
Συμπολυμερισμός ονομάζεται ο πολυμερισμός που γίνεται με δύο ή περισσότερα είδη μονομερούς στην ίδια πολυμερική αλυσίδα.

Η εναλλαγή των μονομερών στο μόριο του συμπολυμερούς μπορεί να είναι είτε τυχαία, είτε αυστηρά εναλλασσόμενη κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας, π.χ.:

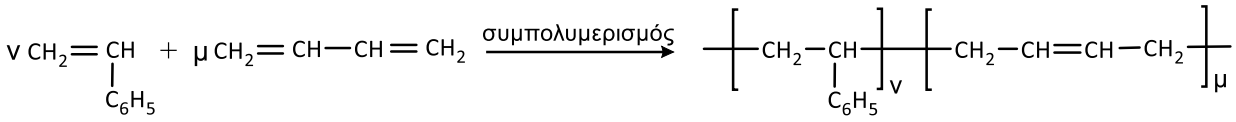
….ααβαβαββααα… (τυχαία)
…αβαβαβαβαβ…. (εναλλασσόμενη)

Για τη βελτίωση των ιδιοτήτων ενός πολυμερούς ενσωματώνονται στο μακρομόριο ενός πολυμερούς και μόρια ενός άλλου μονομερούς (συμπολυμερισμός).

Για παράδειγμα τρία μέρη βουταδιενίου και ένα στυρολίου, όταν συμπολυμεριστούν δίνουν γνωστό συνθετικό ελαστικό με τύπο:



Η αντίδραση που οδηγεί στο παραπάνω συμπολυμερές μπορεί να παρασταθεί με τη γενική εξίσωση που ακολουθεί.



Μερικά από τα πιο γνωστά συμπολυμερή είναι και τα εξής:

- Συμπολυμερές 1,3-βουταδιενίου-στυρολίου ($C_6H_5CH=CH_2$) που πολυμερίζεται παρουσία Na και χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ με το όνομα **Buna S**.
- Συμπολυμερές 1,3-βουταδιενίου-ακρυλονιτριλίου ($CH_2=CHCN$) που και αυτό χρησιμοποιείται ως τεχνητό καουτσούκ με το όνομα **Buna N**.

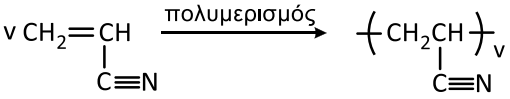
Το Buna-S (ή SBR) παρουσιάζει υψηλή αντοχή στη φθορά και τη γήρανση. Χρησιμοποιείται σε ελαστικά αυτοκινήτων, δάπεδα και μονώσεις καλωδίων. Η ονομασία προέρχεται από τα αρχικά των μονομερών και του νατρίου (Na) που χρησιμοποιείται στην παραγωγή του.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

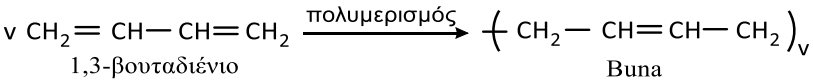
1. Να εξετάσετε την ισχύ της πρότασης: «Ένα μόριο πολυακρυλονιτριλίου με 2026 **μόρια μονομερούς περιέχει** 4052 π **δεσμούς ενώ ένα μόριο Buna με** 2026 **μόρια μονομερούς περιέχει** 2026 π **δεσμούς». Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.**

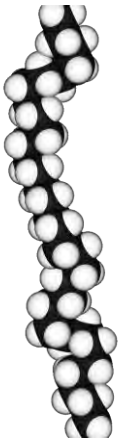
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Το ακρυλονιτρίλιο, $CH_2=CHC\equiv N$, διαθέτει ένα τριπλό και ένα διπλό δεσμό. Ο διπλός δεσμός διασπάται κατά τον πολυμερισμό προς πολυακρυλονιτρίλιο και απομένει μόνο ο τριπλός δεσμός (2 π δεσμοί). Έτσι, στο μόριο του πολυακρυλονιτριλίου με 2026 μόρια μονομερούς υπάρχουν 4052 π δεσμοί.



Το Buna είναι πολυμερές του 1,3-βουταδιένιου, $CH_2=CHCH=CH_2$, το οποίο διαθέτει δύο διπλούς δεσμούς ανά μόριο. Με τον πολυμερισμό 1,4 διασπώνται και οι δύο διπλοί δεσμοί και δημιουργείται ένας ανάμεσά τους, οπότε σε κάθε μόριο πολυμερούς αντιστοιχούν 2026 διπλοί δεσμοί και επομένως 2026 π δεσμοί.





2. Πολυμερές του αιθυλενίου παρουσιάζει μέση σχετική μοριακή μάζα M_r = 224.000.
α) Να γραφεί η χημική εξίσωση της αντίδρασης πολυμερισμού του αιθυλενίου.
β) Ποιος είναι ο αριθμός των μορίων αιθυλενίου περιέχονται κατά μέσο όρο στο μόριο του πολυμερούς;
γ) Ποια η μάζα πολυμερούς που προκύπτει από τον πολυμερισμό 28 kg **αιθυλενίου:**
i. Αν θεωρήσουμε την αντίδραση πολυμερισμού πλήρη.
ii. Αν θεωρήσουμε ότι η αντίδραση πολυμερισμού έχει απόδοση 80%.

ΛΥΣΗ

α) $\nu\, CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{πολυμερισμός}} \left(CH_2CH_2\right)_\nu$

αιθένιο ή αιθυλένιο — πολυαιθυλένιο (PE)

β) Προφανώς ισχύει:

M_r (πολυμερούς) = ν·M_r (μονομερούς)

Στα πολυμερή προσθήκης ισχύει: M_r (πολυμερούς) = ν·M_r (μονομερούς).

Αρχή διατήρησης της μάζας στις χημικές αντιδράσεις: Η μάζα των αντιδρώντων είναι ίση με τη μάζα των προϊόντων.

Επειδή η σχετική μοριακή μάζα του $CH_2{=}CH_2$ είναι 2·12 + 4 = 28, θα έχουμε: ν·28 = 224.000, οπότε: ν = 8000. Δηλαδή, το μόριο του πολυμερούς αποτελείται από 8000 μονομερή κατά μέσο όρο.

γ) i. Θα πρέπει το πολυμερές να έχει μάζα επίσης 28 kg, αλλά ας το δείξουμε:

$\nu\, CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{\text{πολυμερισμός}} \left(CH_2CH_2\right)_\nu$

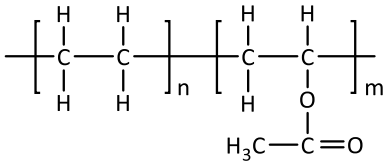
x mol — $\frac{x}{\nu}$ mol

Η ποσότητα του μονομερούς αντιστοιχεί σε x = 28.000 g/28 = 1000 mol. Η ποσότητα του πολυμερούς είναι (x/ν) mol και η μάζα του (x/ν)·28ν = 28x = 28.000 g ή 28 kg.

ii. Αν η απόδοση της αντίδρασης του πολυμερισμού είναι 80% θα παραχθούν:

(80/100)·28 = 22,4 kg πολυμερούς

3. Ένα συγκολλητικό υλικό (κόλλα) είναι συμπολυμερές του αιθυλενίου και του αιθανικού βινυλεστέρα και περιγράφεται με τον παρακάτω τύπο.



Ένα μόριο του πολυμερούς αυτού έχει σχετική μοριακή μάζα 12.040 **και αποτελείται κατά** 20% w/w **από το μονομερές** $CH_3COOCH{=}CH_2$ **(αιθανικός βινυλεστέρας). Πόσα άτομα άνθρακα εμφανίζονται στο μόριο αυτό του συμπολυμερούς;**

ΛΥΣΗ

Το συμπολυμερές αυτό έχει ως μονομερή το αιθυλένιο ($CH_2{=}CH_2$, M_r = 28) και τον αιθανικό βινυλεστέρα ($CH_3COOCH{=}CH_2$, M_r = 86). Έστω ότι το μόριο του πολυμερούς διαθέτει m μόρια $CH_3COOCH{=}CH_2$ και n μόρια αιθυλενίου. Θα ισχύει:

$$\frac{86\cdot m}{12.040}\cdot 100 = 20,\ m = \frac{2408}{86} = 28$$

Επίσης, για τη σχετική μοριακή μάζα θα ισχύει:

28·n + 86·28 = 12.040, n = 344

Τα συνολικά άτομα C στο μόριο του συμπολυμερούς είναι:

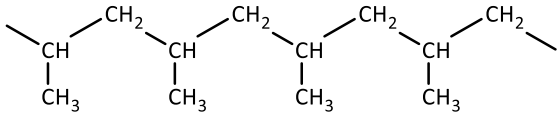
2n + 4m = 2·344 + 4·28 = 800 άτομα C.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

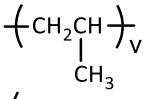
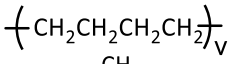
Για νέους… λύτες

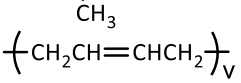
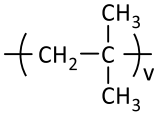
15.1. Στο σχήμα που ακολουθεί εμφανίζεται τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας ενός πολυμερούς.



Ποιο το μονομερές που αντιστοιχεί σε αυτό το πολυμερές;
Α) $(CH_3)_2CHCH_3$ Β) $CH_3CH=CHCH_3$
Γ) $CH_3CH=CH_2$ Δ) $CH_3CH=CHCH_2CH_3$

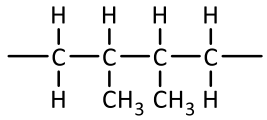
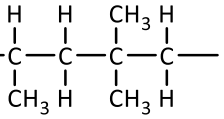
15.2. Το ελαστικό βουτυλίου είναι πολυμερές που χρησιμοποιείται σε σαμπρέλες. Προκύπτει με πολυμερισμό του μεθυλοπροπενίου, $(CH_3)_2C=CH_2$. Ποιος είναι ο τύπος του;

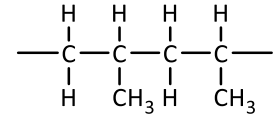
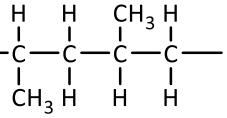
Α)  Β) 

Γ)  Δ) 

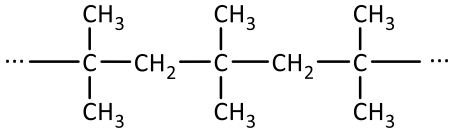
15.3. Μόριο πολυαιθυλενίου, $(-CH_2CH_2-)_v$, έχει $M_r = 5{,}6\cdot10^4$. Πόσα άτομα άνθρακα διαθέτει το μόριο αυτό;
Α) 1500 Β) 2000 Γ) 4000 Δ) $2\cdot10^{27}$

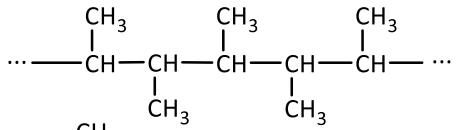
15.4. Ποιο από τα ακόλουθα τμήματα πολυμερικής αλυσίδας **δεν** μπορεί να παρατηρηθεί με πολυμερισμό του προπυλενίου, $CH_3CH=CH_2$;

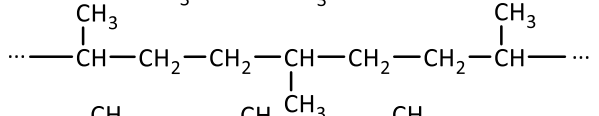
Α)  Β) 

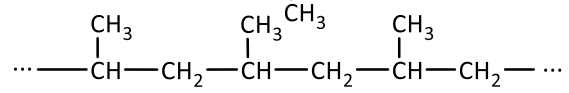
Γ)  Δ) 

15.5. Ποια από τις παρακάτω δομές αντιστοιχεί σε τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας που προκύπτει με πολυμερισμό του 2-βουτένιου;

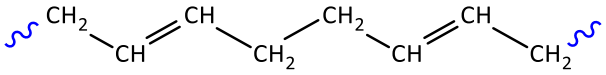
Α) 

Β) 

Γ) 

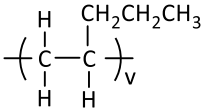
Δ) 

15.6. Ποιο είναι το μονομερές από το οποίο σχηματίστηκε η παρακάτω πολυμερική αλυσίδα;



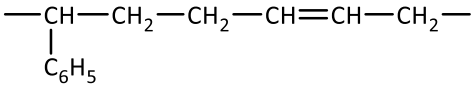
Α) $CH_2=CH_2$ Β) $CH_3CH=CH_2$
Γ) $CH_3CH=CHCH_3$ Δ) $CH_2=CHCH=CH_2$

15.7. Στο μόριο του διπλανού πολυμερούς περιέχονται 40 άτομα C. Από πόσα μόρια μονομερούς αποτελείται το μόριο αυτό του πολυμερούς;



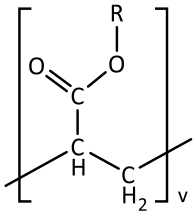
Α) 40 Β) 8 Γ) 5 Δ) 4

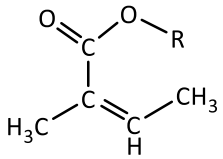
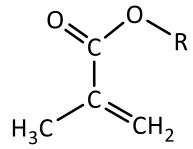
15.8. Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται το τμήμα της πολυμερικής αλυσίδας ενός συμπολυμερούς που είναι είδος τεχνητού καουτσούκ.

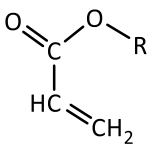
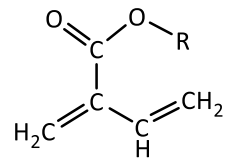


Ποια είναι τα μονομερή αυτού του πολυμερούς;
Α) $C_6H_5CH_3$ και $CH_3CH=CHCH_3$
Β) $C_6H_5CH_3$ και $CH_2=CHCH=CH_2$
Γ) $C_6H_5CH=CH_2$ και $CH_2=CHCH=CH_2$
Δ) $C_6H_5CH=CH_2$ και $CH_3CH=CHCH_3$

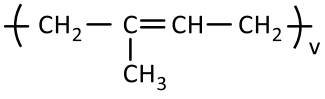
15.9. Τα πολυακρυλικά χρησιμοποιούνται στις εκτυπώσεις 3D, στη στερεολιθογραφία κτλ. Προκύπτουν με φωτοπολυμερισμό και έχουν τον διπλανό τύπο. Ποιο από τα παρακάτω μονομερή οδηγεί με πολυμερισμό στα πολυακρυλικά;



Α)  Β) 

Γ)  Δ) 

15.10. Το φυσικό καουτσούκ είναι φυσικό πολυμερές με την παρακάτω δομή:



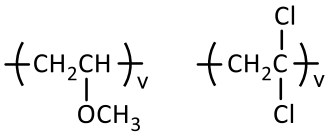
Με πλήρη υδρογόνωση του φυσικού καουτσούκ προκύπτει:
Α) συμπολυμερές αιθυλενίου - προπυλενίου
Β) πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)
Γ) πολυπροπυλένιο
Δ) πολυαιθυλένιο

15.11. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες όχι; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας στην περίπτωση των λανθασμένων προτάσεων.
Α) Η σχετική μοριακή μάζα ενός πολυμερούς προσθήκης είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της σχετικής μοριακής μάζας του μονομερούς του.
Β) Το αιθένιο είναι το μοναδικό αλκένιο που πολυμερίζεται.
Γ) Στο μόριο του αιθενίου υπάρχει ένας διπλός δεσμός C=C, ενώ στο μόριο του πολυαιθυλενίου υπάρχουν μόνο απλοί δεσμοί C − C.
Δ) Το αιθένιο πολυμερίζεται παράγοντας πολυμερές προσθήκης με το όνομα PVC.
Ε) Το 1,3-βουταδιένιο με πολυμερισμό δίνει είδος τεχνητού καουτσούκ που ονομάζεται Buna.
ΣΤ) Το Buna N είναι είδος συμπολυμερούς.

15.12. Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες. Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας μόνο για την περίπτωση λανθασμένων προτάσεων.
Α) Το πολυαιθυλένιο χρησιμοποιείται σε είδη καθημερινής χρήσης, σε πλαστικές σακούλες, σε πλαστικά παιχνίδια κτλ.
Β) Το πολυαιθυλένιο αποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα.
Γ) Το PVC χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων για την παραγωγή δίσκων βινυλίου και πλαστικών χρωμάτων.
Δ) Πολλές φορές για να κλείσει η αλυσίδα ο πολυμερισμός γίνεται παρουσία υπεροξειδικής ένωσης (RO−OR).
Ε) Τα συζυγή αλκαδιένια και τα παράγωγά τους πολυμερίζονται με πολυμερισμό 1,4.
ΣΤ) Η κατανομή των μονομερών σε ένα συμπολυμερές είναι τυχαία ή αυστηρά εναλλασσόμενη.
Ζ) Με το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του ακρυλονιτριλίου (CH_2=CHCN) προκύπτει προϊόν που χρησιμοποιείται ως συνθετική υφάνσιμη ύλη (orlon).

15.13. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις πολυμερισμού:
α) Του μεθυλοπροπένιου, $(CH_3)_2C=CH_2$.
β) Του ακρυλονιτριλίου, CH_2=CHCN.

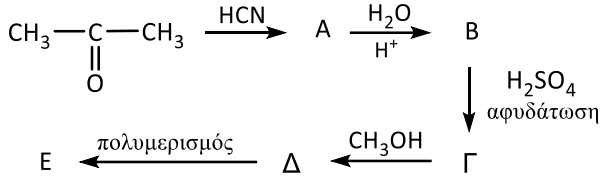
15.14. Ποια τα μονομερή που θα χρησιμοποιούσατε για την παρασκευή των παρακάτω δύο πολυμερών προσθήκης;



Να γραφούν οι σχετικές εξισώσεις πολυμερισμού.

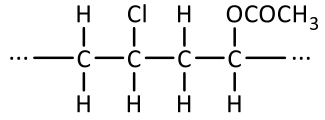
15.15. Μόριο πολυαιθυλενίου έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με $5{,}6\cdot10^4$.
α) Ποιος ο αριθμός των ατόμων υδρογόνου στο μόριο αυτό;
1. 2000 2. 4000 3. 8000
4. $2\cdot10^3\cdot N_A$, όπου N_A η σταθερά του Avogadro
β) Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

15.16. Ο πολυ(μεθακρυλικός μεθυλεστέρας) είναι πολυμερές που αναφέρεται με πολλές εμπορικές ονομασίες όπως το Plexiglas. Χρησιμοποιείται ως υποκατάστατο του γυαλιού, σε μελάνες, σε επικαλύψεις κτλ. Στη βιομηχανία παρασκευάζεται από την προπανόνη με βάση την εξής συνθετική πορεία:



Να σημειώσετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ και Δ καθώς και του πολυμερούς (ένωση Ε).

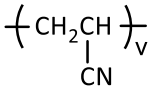
15.17. Στο μόριο ενός πολυμερούς απαντάται το παρακάτω τμήμα.



α) Πώς αναφέρεται το είδος αυτό πολυμερισμού;
β) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των δύο μονομερών;

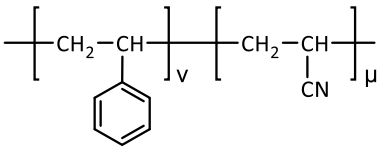
15.18. Ποσότητα βινυλοχλωρίδιου, CH_2=CHCl, μάζας 62,5 kg πολυμερίζεται παράγοντας 50 kg πολυμερούς μέσης σχετικής μοριακής μάζας 125.000.
α) Ποια εξίσωση αποδίδει τον πολυμερισμό του βινυλοχλωρίδιου; Ποια η ονομασία που πολυμερούς;
β) Ποιος αριθμός μορίων μονομερούς περιέχονται κατά μέσο όρο στο μόριο του πολυμερούς;
γ) Ποιο ποσοστό του μονομερούς μετατράπηκε στο πολυμερές;

15.19. Το Orlon είναι πολυμερές που χρησιμοποιείται ως συνθετική υφάνσιμη ίνα και έχει τη διπλανή δομή.



α) Ποιος ο τύπος του μονομερούς; Να γραφεί η χημική εξίσωση της αντίδρασης του πολυμερισμού.
β) Ένα μόριο του πολυμερούς αυτού έχει M_r = 106.000. Πόσα άτομα άνθρακα διαθέτει το μόριο του πολυμερούς;

15.20. Ένα συμπολυμερές περιγράφεται με τον εξής τύπο:



Ένα μόριο του πολυμερούς αυτού με M_r = 11.024 αποτελείται κατά 50% w/w από $C_6H_5CH=CH_2$. Πόσα άτομα C διαθέτει το μόριο αυτό του συμπολυμερούς;

15.21. Ποσότητα πολυμερούς ενός αλκενίου μάζας 2,8 g καίγεται πλήρως με τη βοήθεια O_2.
α) Πόσα g CO_2 θα παραχθούν από την καύση;
β) Με κατάλληλη μέθοδο προσδιορίστηκε ότι η μέση σχετική μοριακή μάζα του πολυμερούς είναι 112.000. Από πόσα άτομα C αποτελείται κατά μέσο όρο κάθε μόριο μονομερούς;

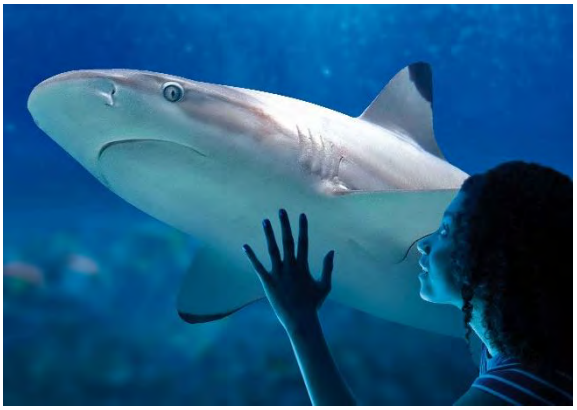
Χημεία και… τέρατα: «Ο θαυμαστός, καινούργιος (πλαστικός) κόσμος»

Το 1932 ο Άγγλος Άλντους Χάξλεϋ στο περίφημο βιβλίο του «*Brave new world*» (*Θαυμαστός καινούριος κόσμος)* περιγράφει μια εφιαλτική, προφητική ενατένιση ενός τέλειου τεχνοκρατικά πολιτισμού μίας μελλοντικής κοινωνίας που βασίζεται στον φυσικό και ψυχολογικό καταναγκασμό. Στο μέλλον η βιοεπιστήμη και η γενετική θα έχουν φτάσει σε τέτοιο σημείο που θα υποκαθιστούν τη φυσική εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Ο χαρακτήρας, ο ψυχικός κόσμος, η ευτυχία, η κοινωνική θέση κάθε ανθρώπου είναι όλα προκαθορισμένα πριν τη γέννησή του. Λίγα χρόνια πριν από την έκδοση του βιβλίου, άρχισε η επανάσταση του θαυμαστού κόσμου των πλαστικών, που στις μέρες μας έχει λάβει επίσης εφιαλτικές διαστάσεις, λίγο πολύ προκαθορισμένες.

Περισσότερο από 100 χρόνια τα πλαστικά υλικά έχουν προκαλέσει επανάσταση στην καθημερινή μας ζωή όπως τα παραδείγματα που ακολουθούν.

- Από το 1938, το νάιλον χρησιμοποιήθηκε εμπορικά σε μια οδοντόβουρτσα με νάιλον τρίχα και ακολούθως ως ύφασμα και από το 1940 στις πιο διάσημες γυναικείες κάλτσες.
- Από το 1946, το πολυαιθυλένιο (PE) χρησιμοποιείται στις συσκευασίες τροφίμων.
- Από το 1951, το πολυστυρόλιο (PS) χρησιμοποιείται στην παραγωγή των στυλό BIC και ως μονωτικό υλικό.
- Από το 1952, το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC) χρησιμοποιείται σε ιατρικά υλικά (φιάλες αίματος, καθετήρες κτλ.) και σε σωλήνες αποχέτευσης.
  Από το 1954, το τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE, TEFLON) χρησιμοποιείται σε αντικολλητικά σκεύη κουζίνας.
- Από το 1968, το πολυπροπυλένιο (PP) χρησιμοποιείται στα ρεζερβουάρ βενζίνης.

Τα πλαστικά υλικά είναι πολύ ανθεκτικά στη διάβρωση χωρίς πρακτικά να βιοδιασπώνται με αποτέλεσμα τη συσσώρευσή τους. Μόνο στις ΗΠΑ το 2014 παρήχθησαν 33 τόνοι πλαστικό ενώ μόλις το 9,5% ανακυκλώθηκε. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή το 50% των πλαστικών που παράγονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση καταλήγουν στις χωματερές κάποια από τα οποία όταν καίγονται, εκλύουν τοξικούς ατμούς. Ειδικά τα μικροπλαστικά (μικροσκοπικά κομμάτια πλαστικών με μήκος λιγότερο από 5 mm) παραμένουν στο περιβάλλον σε υψηλά επίπεδα, ιδιαίτερα σε υδάτινα και θαλάσσια οικοσυστήματα. Ανησυχίες υπάρχουν κυρίως για τα νανοπλαστικά τα οποία έχουν υποκυτταρικό μέγεθος (< 100 μm) και ενδέχεται να επιδρούν στην βιοχημεία του οργανισμού.



Το τεράστιο ενυδρείο της φωτογραφίας είναι ένα μικρό μέρος του γιγαντιαίου ενυδρείου Aquarium de Paris που βρίσκεται κοντά στον πύργο του Άιφελ. Διαθέτει τοιχώματα από πολυ(μεθακρυλικό μεθυλεστέρα) που είναι πιο διαφανές από το γυαλί. Το γεγονός αυτό καθιστά το υλικό ιδανικό για τα τοιχώματα των ενυδρείων τα οποία θα πρέπει να αντέξουν τις τεράστιες πιέσεις από το νερό.

Χημεία και… τέρατα: «Το δέντρο που... κλαίει!»

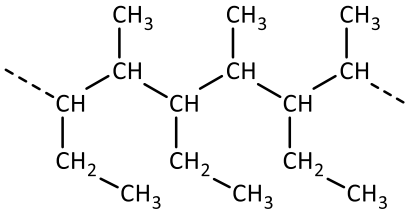
Η ονομασία καουτσούκ προέρχεται από τους ινδιάνους Μάγια και Αζτέκους, cao-chu (το δέντρο που κλαίει), καθώς με την εφαρμογή μιας τομής στον κορμό του δέντρου ρέει κατά σταγόνες ένα γαλακτώδες υγρό, το λάτεξ, που αποτελείται κατά 1/3 από (φυσικό) καουτσούκ και κατά τα υπόλοιπα 2/3 από νερό. Στην προκολομβιανή εποχή οι Μάγια και οι Αζτέκοι το χρησιμοποιούσαν στην κατασκευή παιγνιδιών και στην αδιαβροχοποίηση υποδημάτων.

Το 1823 κατασκευάζονται τα πρώτα αδιάβροχα υφάσματα με τη χρήση διαλυμάτων καουτσούκ ενώ το 1839 ο Charles Goodyear ανακαλύπτει το βουλκανισμό, κατεργασία του καουτσούκ με θείο που βελτιώνει τις μηχανικές του ιδιότητες και την αντοχή του στη θερμοκρασία. Το όνομα του Goodyear δόθηκε στο μεγάλο αμερικανικό εργοστάσιο κατασκευής ελαστικών αυτοκινήτων Goodyear Tire and Rubber Company, που ιδρύθηκε στο Οχάιο το 1898 και το 1926 έγινε η πρώτη παγκόσμια βιομηχανική εταιρεία ελαστικών.

Στο μεσοπόλεμο εμφανίστηκαν τα πρώτα συνθετικά και τεχνητά καουτσούκ. Το 1942 παρασκευάζεται στις ΗΠΑ, αλλά και στη Γερμανία (νωρίτερα), το συμπολυμερές SBR (ή Buna S) με συμπολυμερισμό στυρενίου και βουταδιενίου με τη χρήση Na ως καταλύτη. Το SBR έχει ιδιότητες ανώτερες του φυσικού καουτσούκ και χρησιμοποιείται στην κατασκευή ελαστικών αυτοκινήτων καθώς και γενικότερα σε εφαρμογές που απαιτούν καλή αντοχή στη φθορά και στην τριβή.

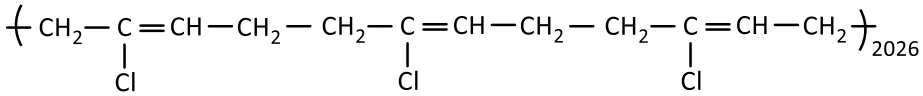
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

Α. Ένα τμήμα πολυμερούς μορίου εμφανίζεται στο διπλανό σχήμα. Ποιο είναι το μονομερές του πολυμερούς αυτού;



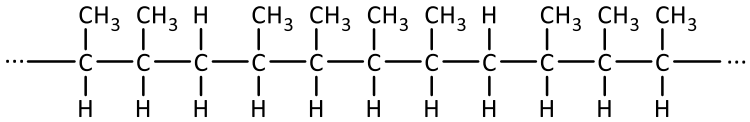
Α) Το 2-μεθυλο-1-βουτένιο Β) Το 1-πεντένιο
Γ) Το 2-πεντένιο Δ) Το 2-μεθυλο-2-βουτένιο

Β. Δίνεται η δομή του παρακάτω πολυμερούς:



Ποιο είναι το μονομερές από το οποίο προέκυψε το πολυμερές αυτό και πόσα μονομερή συνιστούν την πολυμερική αλυσίδα;
Α) Το 2-χλωρο-2-βουτένιο, 6078 μονομερή Β) Το βινυλοχλωρίδιο, 12.156 μονομερή
Γ) Το 2-χλωρο-1,3-βουταδιένιο (ή χλωροπρένιο), 6078 μονομερή Δ) Το 2,5-διχλωρο-2,4-επταδιένιο, 2026 μονομερή

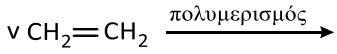
Γ. Στον παρακάτω τύπο εμφανίζεται τμήμα πολυμερικής αλυσίδας που προκύπτει από συμπολυμερισμό δύο αλκενίων. Ποια είναι τα αλκένια αυτά;



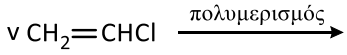
Α) προπένιο και 1-βουτένιο Β) προπένιο και 2-βουτένιο Γ) 1-βουτένιο και 2-βουτένιο Δ) 2-πεντένιο και 2-βουτένιο

Δ. Μία πλαστική σακούλα πολυαιθυλενίου έχει μάζα 11,2 g. Πόσα μόρια αιθυλενίου πρέπει να πολυμεριστούν για την παρασκευή μιας τέτοιας σακούλας; N_A: Αριθμός Avogadro.
Α) $2{,}5 \cdot N_A$ μόρια Β) $11{,}2 \cdot N_A$ μόρια Γ) $0{,}4 \cdot N_A$ μόρια
Δ) $\nu \cdot N_A$ μόρια (ν ο αριθμός των μονομερών στο μόριο του πολυμερούς)

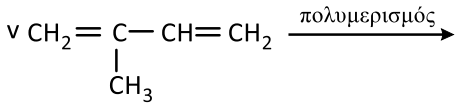
Ε. Να συμπληρώσετε τις χημικές εξισώσεις πολυμερισμού και να απαντήσετε στις ερωτήσεις που ακολουθούν:



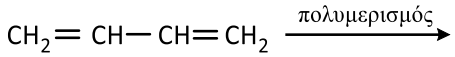
.....



.....



.....



.....

α) Ποιο από τα παραπάνω πολυμερή αναφέρεται ως Buna και ποιο ως PVC; .....

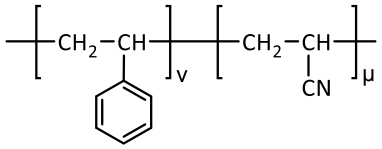
β) Ποιο από τα προϊόντα πολυμερισμού είναι το συνθετικό καουτσούκ; .....

γ) Ποιοι από τους πολυμερισμούς χαρακτηρίζονται ως πολυμερισμοί 1,4; .....

.....

.....

ΣΤ. Το πολυμερές με τον παρακάτω τύπο φέρεται στο εμπόριο με την κωδική ονομασία SAN.



α) Πώς ονομάζεται το είδος αυτό του πολυμερισμού; .....

β) Ποια τα μονομερή από τα οποία προέκυψε η παραπάνω πολυμερική αλυσίδα; .....

γ) Να γράψετε τις εξισώσεις πολυμερισμού των μονομερών αυτών ξεχωριστά. .....

.....

.....

.....

.....

Ζ. Στο μόριο ενός συμπολυμερούς, εμφανίζονται ως μονομερή το 1,3-βουταδιένιο (M_r = 54) και το στυρόλιο ($C_6H_5CH=CH_2$, M_r = 104) σε αναλογία μορίων 3:1, αντίστοιχα. Αν η σχετική μοριακή μάζα του συμπολυμερούς είναι 133.000, από πόσα μόρια $CH_2=CHCH=CH_2$ και $C_6H_5CH=CH_2$ αποτελείται το μόριο του συμπολυμερούς;

.....

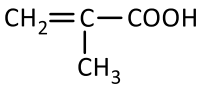
.....

.....

.....

.....

Η. Το μεθακρυλικό οξύ έχει το συντακτικό τύπο που ακολουθεί.



Η ένωση αυτή αντιδρά: i. με Br_2, ii. με CH_3OH και iii. με NaOH παράγοντας, αντίστοιχα, τις οργανικές ενώσεις Α, Β και Γ.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ;
β) Η οργανική ένωση Β πολυμερίζεται προς πολυμερές Δ. Ποιος ο συντακτικός τύπος του πολυμερούς Δ;

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....





16 Αντιδράσεις Οξείδωσης και Αναγωγής

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Οξείδωση οργανικών ενώσεων

Έχουμε ήδη αναφέρει ότι, γενικά, οξείδωση είναι η αύξηση του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ) ενός ατόμου ή ενός ιόντος, ενώ αναγωγή είναι η μείωση του ΑΟ ενός ατόμου ή ενός ιόντος σε μία χημική αντίδραση.

Ειδικά στην οργανική χημεία, ως οξείδωση χαρακτηρίζεται η μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C η οποία προκαλείται π.χ. με σχηματισμό δεσμών του τύπου C–O, C–N, C–X (X: αλογόνο) ή με διάσπαση δεσμών του τύπου C–H. Αναγωγή είναι η αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C, η οποία προκαλείται π.χ. με σχηματισμό των δεσμών C–H ή με διάσπαση δεσμών C–O, C–N, C–X.

Στο παράδειγμα αυτό ο Α.Ο. του C αυξάνεται από –4 στο CH_4 σε +4 στο CO_2, ενώ ταυτόχρονα η ηλεκτρονιακή πυκνότητα του C μειώνεται, καθώς σχηματίζεται δεσμός με το O που είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα οξείδωσης μίας οργανικής ένωσης είναι η αντίδραση καύσης της, π.χ.:

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

Επίσης, πολλές από τις οργανικές αντιδράσεις που έχουμε μελετήσει μέχρι τώρα χαρακτηρίζονται και ως οξειδώσεις, π.χ. η προσθήκη Br_2 στο αιθένιο:

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} BrCH_2CH_2Br$$

Στην αντίδραση αυτή ο ΑΟ καθενός ατόμου C αυξάνεται από −2 στο αιθένιο σε −1 στο 1,2-διβρωμοαιθάνιο ενώ το Br ανάγεται από 0 σε −1.

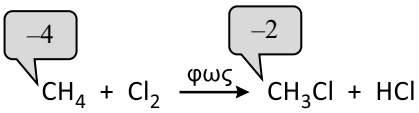
Για να περιγράψουμε με απλό τρόπο την οξείδωση μίας οργανικής ένωσης χρησιμοποιούμε το σύμβολο [O] με το οποίο εννοούμε ένα οποιοδήποτε οξειδωτικό μέσο που προκαλεί την οξείδωση αυτή.

Σε πολλές οργανικές αντιδράσεις η οξείδωση συνεπάγεται αποβολή ατόμων H ή πρόσληψη ατόμων O ή και τα δύο ταυτόχρονα. Π.χ. η μετατροπή της αιθανόλης σε αιθανάλη συνεπάγεται αποβολή δύο ατόμων H, οπότε αντιστοιχεί σε οξείδωση:

$$CH_3\mathbf{C}H_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3\mathbf{C}H{=}O + H_2O$$

Πράγματι, ο ΑΟ του **C** αυξάνεται από −1 στο −**C**H_2− σε +1 στο −**C**H=O.

Επίσης, η αλογόνωση του CH_4 με Cl_2 ή Br_2 παρουσία φωτός εκτός από αντίδραση υποκατάστασης είναι και αντίδραση οξείδωσης, καθώς συνεπάγεται σχηματισμό δεσμού C–Cl με διάσπαση ενός δεσμού C–H:



Στην αντίδραση αυτή ο ΑΟ του C αυξάνεται από −4 σε −2.

2. Συνηθισμένα οξειδωτικά μέσα

Για την πραγματοποίηση μίας συγκεκριμένης αντίδρασης οξείδωσης οργανικής ένωσης απαιτούνται τα οξειδωτικά μέσα τα οποία περιέχουν στοιχείο που ανάγεται (στο οποίο δηλαδή μειώνεται ο ΑΟ του).

Θα θυμηθούμε δύο από τα πιο συνηθισμένα οξειδωτικά μέσα που χρησιμοποιούνται στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.

1) Το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου, $KMnO_4/H^+$ (συνήθως ως μέσο οξίνισης χρησιμοποιείται το θειικό οξύ, H_2SO_4). Το διάλυμα αυτό έχει ιώδες (βυσσινί) χρώμα και όταν οξειδώνει κάποια ένωση τα ιόντα MnO_4^- ανάγονται σε Mn^{2+} που είναι άχρωμα. Έτσι, αν σε διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ προσθέσουμε τη στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα (ή περίσσεια) μιας ένωσης που οξειδώνεται παρατηρείται αποχρωματισμός.



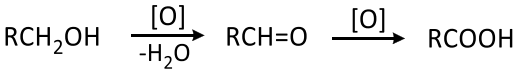
Το άτομο που ανάγεται είναι το Mn, που από ΑΟ +7 στο $KMnO_4$ μειώνεται σε +2 ($Mn^{2+}SO_4^{2-}$). Η μεταβολή του ΑΟ είναι, επομένως: 7 − 2 = 5.

2) Το όξινο διάλυμα διχρωμικού καλίου, $K_2Cr_2O_7/H^+$ (συνήθως ως μέσο οξίνισης χρησιμοποιείται πάλι το θειικό οξύ, H_2SO_4). Το διάλυμα αυτό έχει πορτοκαλί χρώμα και όταν λειτουργεί ως οξειδωτικό τα ιόντα $Cr_2O_7^{2-}$ ανάγονται σε Cr^{3+}, που έχουν πράσινο χρώμα. Σημειώστε ότι η μεταβολή του ΑΟ του Cr είναι κατά 3 (από +6 σε +3). Έτσι, αν σε διάλυμα $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ προσθέσουμε μία ένωση που οξειδώνεται, παρατηρείται μετατροπή του χρώματος του διαλύματος από πορτοκαλί σε πράσινο.

3. Οξείδωση αλκοολών

Στις πρωτοταγείς αλκοόλες, RCH_2OH, ο ΑΟ του **C** είναι −1. Με τη οξείδωσή τους σε αλδεΰδες, R**C**H=O, ο ΑΟ του **C** γίνεται +1, δηλαδή παρατηρείται αύξηση του Α.Ο. κατά 2. Στο οξύ RCOOH ο ΑΟ του C γίνεται +3, οπότε η συνολική αύξηση του ΑΟ είναι κατά 4.

Οι **πρωτοταγείς αλκοόλες** (RCH_2OH) οξειδώνονται σε αλδεΰδες ή σε καρβοξυλικά οξέα, ανάλογα με τις συνθήκες:



Η οξείδωση της CH_3CH_2OH προς CH_3CHO συνεπάγεται αποβολή δύο ατόμων Η, ενώ η περαιτέρω οξείδωση προς CH_3COOH συνεπάγεται επιπλέον πρόσληψη ενός ατόμου Ο. Κατά τις μετατροπές αυτές, η αύξηση του ΑΟ του C είναι κατά 2 από την αλκοόλη στην αλδεΰδη και άλλα 2 από την αλδεΰδη στο οξύ (συνολική αύξηση του ΑΟ κατά 4).

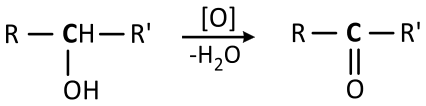
Η οξείδωση των πρωτοταγών αλκοολών προς αλδεΰδες μπορεί να γίνει με την απομάκρυνση της σχηματιζόμενης αλδεΰδης από τη φιάλη της αντίδρασης, π.χ. με απόσταξη ή με τη χρήση ειδικών αντιδραστηρίων σε μη υδατικούς διαλύτες, π.χ. με το σύστημα CrO_3/C_5H_5N σε CH_2Cl_2.

<u>Το όξινο διάλυμα $KMnO_4$ είναι πολύ ισχυρό οξειδωτικό μέσο και για το λόγο αυτό οδηγεί συνήθως τις πρωτοταγείς αλκοόλες στην παραγωγή αποκλειστικά καρβοξυλικών οξέων</u>. Αντίθετα, με τη χρήση του όξινου διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ η αντίδραση οξείδωσης των πρωτοταγών αλκοολών μπορεί να σταματήσει (έστω και δύσκολα) <u>και</u> στο στάδιο των αλδεϋδών ή και να συνεχίσει παράγοντας τα αντίστοιχα καρβοξυλικά οξέα. Συχνά, μία πρωτοταγής αλκοόλη οδηγεί σε μίγμα αλδεΰδης και καρβοξυλικού οξέος.

Οι **δευτεροταγείς αλκοόλες** οξειδώνονται αποκλειστικά προς κετόνες με σύγχρονη αποβολή δύο ατόμων Η:

Στις δευτεροταγείς αλκοόλες, RR΄CHOH, ο ΑΟ του **C** είναι 0. Αν αφαιρέσουμε 2 άτομα Η και σχηματιστεί κετόνη RR΄**C**=O, ο ΑΟ του **C** γίνεται +2, δηλαδή παρατηρείται αύξηση του ΑΟ κατά 2.

Οι κετόνες δεν οξειδώνονται παρά μόνο κάτω από πολύ έντονες οξειδωτικές συνθήκες.

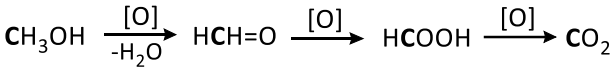


Κατά τη μετατροπή αυτή η αύξηση του ΑΟ του C του καρβονυλίου είναι κατά 2.

Οι **τριτοταγείς αλκοόλες** δεν οξειδώνονται, παρά μόνο υπό έντονες οξειδωτικές συνθήκες που συνεπάγονται διάσπαση της ανθρακικής τους αλυσίδας.

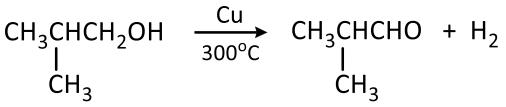
Ειδική περίπτωση αποτελεί η μεθανόλη (CH_3OH) με τελικό προϊόν οξείδωσης το CO_2 και συνολική μεταβολή του ΑΟ του C κατά 6:

Ανάλογα με τις συνθήκες της οξείδωσης, η CH_3OH μπορεί να οξειδωθεί σε HCHO, σε HCOOH ή σε CO_2.

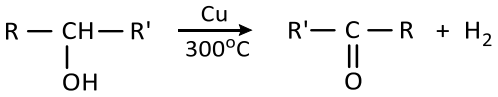


Η μετατροπή μιας πρωτοταγούς αλκοόλης σε αλδεΰδη μπορεί να γίνει και με απόσπαση H_2 (**αφυδρογόνωση**) με θέρμανση παρουσία καταλυτών (Cu ή Ag):

Σε όλες τις καταλυτικές αντιδράσεις έχουν πια αναπτυχθεί συστήματα καταλυτών πολύ πιο αποδοτικά.



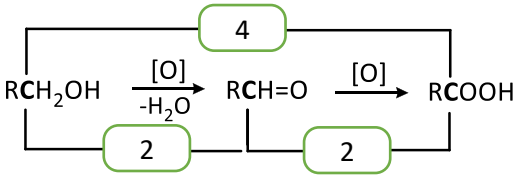
Κατ' αναλογία, μια δευτεροταγής αλκοόλη αφυδρογονώνεται σε κετόνη:



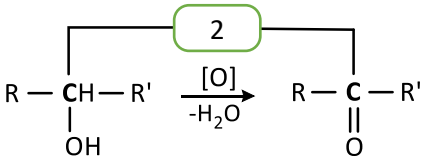
4. Μεταβολές του ΑΟ στις οξειδώσεις των αλκοολών

Για την αναγραφή των πλήρων χημικών εξισώσεων για τις μετατροπές αυτές ακολουθούμε συνήθως τα εξής βήματα:
α) Γράφουμε τη χημική εξίσωση σημειώνοντας αρχικά τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που εμφανίζονται ανάλογα με την περίπτωση.
β) Σημειώνουμε τις μεταβολές στους ΑΟ των στοιχείων που εμπλέκονται.
γ) Χρησιμοποιούμε τον κανόνα: Η μεταβολή του ΑΟ του στοιχείου που ανάγεται καθορίζει τον αριθμό των ατόμων του στοιχείου που οξειδώνεται και αντίστροφα.
δ) Συμπληρώνουμε τη χημική εξίσωση με τους συντελεστές των υπολοίπων σωμάτων που συμμετέχουν σε αυτή.

Γενικά, όταν μία οργανική ένωση αποβάλλει ένα άτομο Η (ή άτομο Na ή K) έχουμε αύξηση του ΑΟ κατά 1, ενώ η πρόσληψη ενός ατόμου Ο αντιστοιχεί σε αύξηση του ΑΟ κατά 2. Έτσι, σε μία πρωτοταγή αλκοόλη που οξειδώνεται σε αλδεΰδη η αύξηση του ΑΟ είναι κατά 2 (αποβολή 2 ατόμων Η), ενώ περαιτέρω οξείδωση σε καρβοξυλικό οξύ η αύξηση του ΑΟ είναι επίσης κατά 2 (πρόσληψη ενός ατόμου Ο). Συνεπώς κατά τη μετατροπή μιας πρωτοταγούς αλκοόλης σε καρβοξυλικό οξύ η αύξηση του ΑΟ είναι κατά 4:

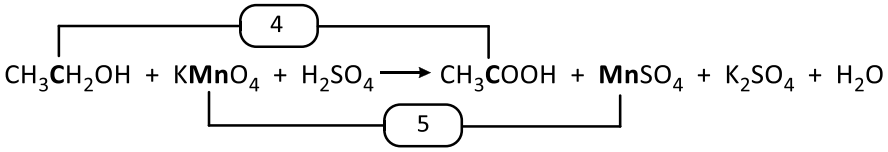


Σε μία δευτεροταγή αλκοόλη που οξειδώνεται σε κετόνη η αύξηση του ΑΟ είναι κατά 2 (αποβολή 2 ατόμων Η):



5. Παραδείγματα χημικών εξισώσεων οξείδωσης αλκοολών

α) Οξείδωση της CH_3CH_2OH με $KMnO_4/H_2SO_4$

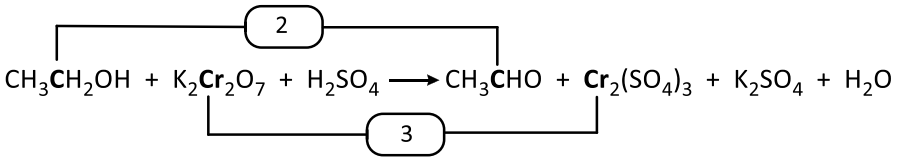


Κατά τα γνωστά, η μεταβολή ΑΟ του C μεταφέρεται ως συντελεστής στο $KMnO_4$, ενώ η μεταβολή του ΑΟ του Mn ως συντελεστής στην αιθανόλη. Συμπληρώνοντας με τους συντελεστές και των υπολοίπων σωμάτων έχουμε:

Θυμόμαστε ότι η αύξηση του ΑΟ του C στην περίπτωση αυτή είναι κατά 4, ενώ η μείωση του ΑΟ του Mn κατά 5;

$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

β) Οξείδωση της CH_3CH_2OH προς CH_3CHO με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$

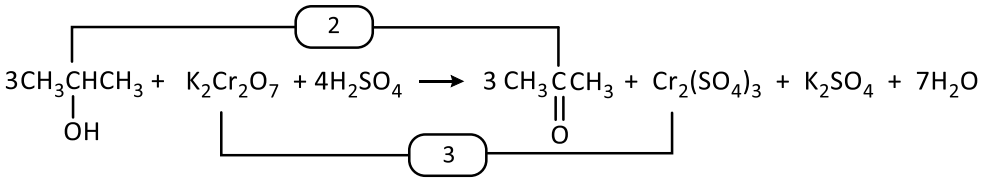


Η μεταβολή του ΑΟ του Cr (3) μεταφέρεται ως συντελεστής στην αιθανόλη και στην αιθανάλη. Η μεταβολή του ΑΟ του C, όμως (2) μεταφέρεται ως συντελεστής στο $K_2Cr_2O_7$ και στο $Cr_2(SO_4)_3$, αφού πρώτα διαιρεθεί με το 2:

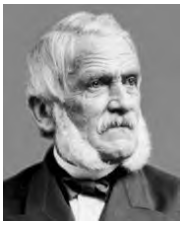
$$3CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$$

$$3CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

γ) Οξείδωση της 2-προπανόλης με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$



6. Οξείδωση αλδεϋδών



Hermann von Fehling, Γερμανός χημικός (1812-1885). Καθηγητής Χημείας στο Πανεπιστήμιο της Στουτγκάρδης.

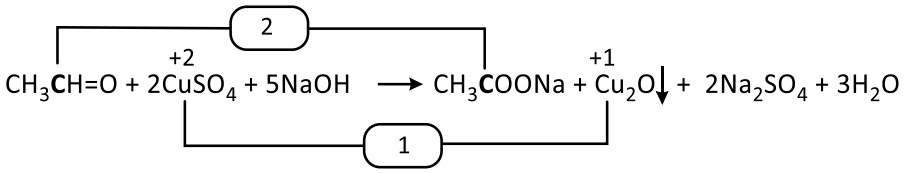
Οι αλδεΰδες οξειδώνονται εύκολα προς τα αντίστοιχα οξέα με τα ίδια άτομα C. Ειδικά για τις αλδεΰδες, εκτός από τα ήδη αναφερόμενα οξειδωτικά μέσα ($KMnO_4/H_2SO_4$, $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$), μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε επιπλέον και δύο ήπια οξειδωτικά μέσα:

α) Το **αντιδραστήριο Fehling** (φελίγγειο υγρό), που αποτελείται κυρίως από αλκαλικό διάλυμα Cu^{2+} (π.χ. $CuSO_4$/NaOH), γαλάζιου χρώματος. Κατά την αντίδραση ο δισθενής χαλκός ανάγεται προς Cu^+, σχηματίζοντας **καστανοκόκκινο ίζημα Cu_2O**.
β) Το **αντιδραστήριο Tollens**, που είναι αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$. Κατά την αντίδραση ο Ag^+ από ΑΟ = +1 μετατρέπεται σε μεταλλικό Ag με ΑΟ = 0, σχηματίζοντας, υπό κατάλληλες συνθήκες, **κάτοπτρο (καθρέφτη) αργύρου.**

Οι αντιδράσεις με το αντιδραστήριο Fehling και το αντιδραστήριο Tollens χρησιμοποιούνται για τη διάκριση των αλδεϋδών από άλλες τάξεις οργανικών ενώσεων, π.χ. τις αλκοόλες, τις κετόνες κτλ. που δεν δίνουν τις αντιδράσεις αυτές.

Παραδείγματα

α) Οξείδωση της αιθανάλης με το αντιδραστήριο Fehling. Όπως όλες οι αλδεΰδες η αιθανάλη οξειδώνεται από το αντιδραστήριο Fehling παράγοντας καστανοκόκκινο ίζημα (Cu_2O):

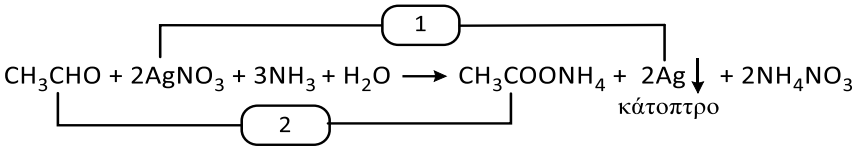


Προσέξτε ότι η μεταβολή κατά 2 του ΑΟ του C είναι ο συντελεστής του $CuSO_4$, αλλά στο Cu_2O πρέπει πρώτα να διαιρεθεί με το 2 καθώς στο Cu_2O υπάρχουν 2 άτομα Cu.



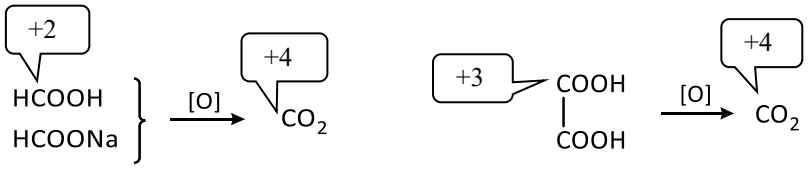
Bernhard Christian Gottfried Tollens (1841–1918). Γερμανός χημικός που σύνδεσε το όνομά του με το περίφημο αντιδραστήριο, το οποίο ανέπτυξε για να διακρίνει τα σάκχαρα που περιέχουν −CH=O (αλδόζες) από τα με τα σάκχαρα που περιέχουν κετονομάδα (κετόζες).

β) Οξείδωση της αιθανάλης με το αντιδραστήριο Tollens. Με το αντιδραστήριο αυτό οι αλδεΰδες παράγουν κάτοπτρο αργύρου (Ag):



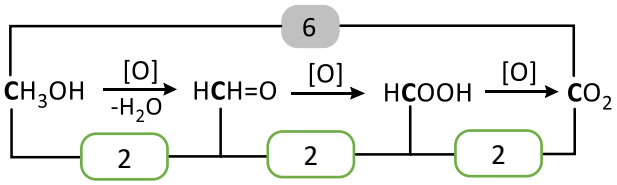
7. Οξείδωση του HCOOH και του $(COOH)_2$ και των αλάτων τους

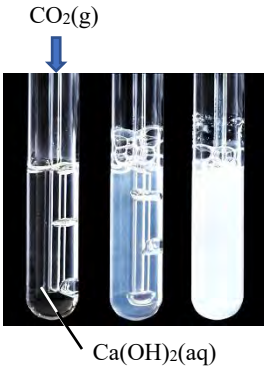
Τα καρβοξυλικά οξέα δεν οξειδώνονται με τις συνηθισμένες οξειδωτικές ουσίες. Εξαίρεση αποτελούν το μεθανικό οξύ και το οξαλικό οξύ. Έτσι, τόσο το HCOOH και το $(COOH)_2$, όσο και τα άλατά τους με Na ή K οξειδώνονται και μετατρέπονται σε CO_2. Στην πρώτη περίπτωση η μεταβολή του ΑΟ είναι κατά 2 (από +2 σε +4). Στην περίπτωση της οξείδωσης του $(COOH)_2$ και των αλάτων του η μεταβολή του ΑΟ είναι κατά 1 (από +3 σε +4):



$(COOH)_2$: αιθανοδιικό ή οξαλικό οξύ
HCOOH: μυρμηκικό ή μεθανικό οξύ

Λόγω της οξείδωσης του HCOOH προς CO_2 η πλήρης οξείδωση της CH_3OH μπορεί σε κατάλληλες συνθήκες να οδηγήσει τελικά σε CO_2 (συνολική μεταβολή ΑΟ κατά 6):

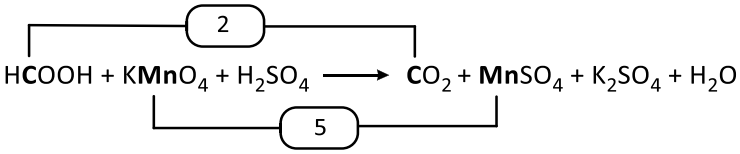




Το CO_2 που παράγεται προκαλεί άσπρο θόλωμα (σχηματισμός $CaCO_3$) όταν διαβιβαστεί σε υδατικό διάλυμα $Ca(OH)_2$ (ασβεστόνερο):

Παραδείγματα

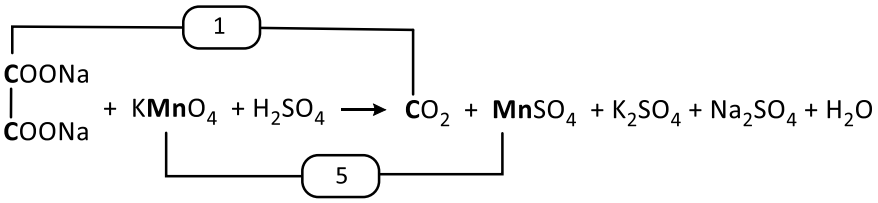
α) Οξείδωση του HCOOH από όξινο διάλυμα $KMnO_4$. Στην αντίδραση αυτή το HCOOH οξειδώνεται σε CO_2 (μεταβολή του ΑΟ κατά 2) και το Mn του $KMnO_4$ ανάγεται από +7 σε +2):



$$5HCOOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Το HCOOH δεν είναι το μοναδικό κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ που οξειδώνεται. Π.χ. το βουτανικό οξύ οξειδώνεται με την επίδραση $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ σε αιθανικό οξύ και CO_2. Καθώς όμως αυτό συνεπάγεται διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας θεωρούμε το HCOOH ως το μοναδικό κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ που οξειδώνεται.

β) Οξείδωση του $(COONa)_2$ από όξινο διάλυμα $KMnO_4$



Προσέξτε ότι στην περίπτωση του $(COOH)_2$ και των αλάτων του υπάρχουν δύο άτομα C ανά μόριο που οξειδώνονται.

Η μεταβολή του ΑΟ του Mn (5) πρέπει να διαιρεθεί με το 2 πριν μπει συντελεστής στο $(COONa)_2$. Για την αποφυγή, επομένως, κλασματικών συντελεστών οι δύο μεταβολές των ΑΟ πρέπει να πολλαπλασιαστούν με το 2. Τελικά:

$$5\ \begin{matrix}COONa\\|\\COONa\end{matrix} + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$$

γ) Πλήρης οξείδωση της CH_3OH από όξινο διάλυμα $KMnO_4$

$$5CH_3OH + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \longrightarrow 5CO_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 19H_2O$$

Η CH_3OH με περίσσεια $KMnO_4$ ή $K_2Cr_2O_7$, σε όξινο περιβάλλον οξειδώνεται προς HCOOH και τελικά σε CO_2.

8. Αντιδράσεις αναγωγής των οργανικών ενώσεων

Τις πιο κοινές αντιδράσεις αναγωγής οργανικών ενώσεων τις έχουμε ήδη αναφέρει ως αντιδράσεις προσθήκης H_2 σε:

- Αλκένια, αλκίνια προς αλκάνια.

$$CH_2{=}CH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2Cl \quad \text{μοναδικό προϊόν}$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow[Ni]{+H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

- Αλδεΰδες ή κετόνες προς αλκοόλες.

$$CH_3CH_2CH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt,\ Pd} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt,\ Pd} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

- Νιτρίλια προς πρωτοταγείς αμίνες.

$$RCN + 2H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt,\ Pd} RCH_2NH_2$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Να εξηγήσετε γιατί οι αντιδράσεις προσθήκης, $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$ **και** $CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br$ **είναι και οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Να εξηγήσετε επίσης γιατί η αντίδραση υποκατάστασης,** $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$**, είναι και οξειδοαναγωγική αντίδραση.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

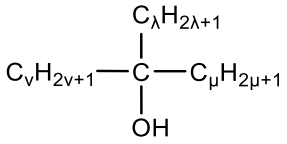
Στη χημική εξίσωση, $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_3CH_2Br$ τα δύο άτομα C σχηματίζουν δεσμό C−Br (μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα δύο άτομα C) και επομένως οξειδώνονται. Το στοιχείο Br_2 ανάγεται καθώς από αριθμό οξείδωσης ίσο με το 0 (στο Br_2) αποκτά αριθμό οξείδωσης ίσο με −1 στην ένωση $BrCH_2CH_2Br$.

Εννοείται πως οι οξειδοαναγωγικές αυτές αντιδράσεις μπορούν να εξηγηθούν και με τη μέθοδο των αριθμών οξείδωσης.

Στην εξίσωση, $CH_2{=}CH_2 + HBr \rightarrow CH_3CH_2Br$, το ένα άτομο C σχηματίζει έναν επιπλέον δεσμό C−H (αύξηση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας) και επομένως ανάγεται και το άλλο άτομο C σχηματίζει δεσμό C−Br και επομένως οξειδώνεται (μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας). Έτσι, στην ίδια ένωση περιέχεται και το στοιχείο που οξειδώνεται και το στοιχείο που ανάγεται.

Στη χημική εξίσωση, $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$, διασπάται ένας δεσμός C−H και σχηματίζεται ένας δεσμός C−Cl. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του C και άρα την αύξηση του αριθμού του οξείδωσης. Παράλληλα, ανάγεται το Cl από 0 στο Cl_2 σε −1 στην ένωση CH_3Cl και στο HCl.

2. Αλκοόλη A **παριστάνεται με το διπλανό τύπο.**



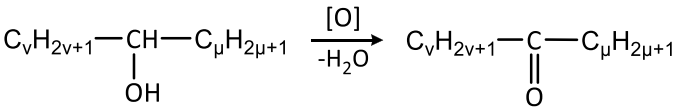
α) Για ποιες τιμές των ν, μ **και** λ **η αλκοόλη είναι δευτεροταγής και για ποιες τιμές <u>δεν</u> αποχρωματίζει διάλυμα** $KMnO_4/H_2SO_4$**;**

β) Έστω ότι λ = 0 **και** ν·μ ≠ 0 **και ότι** 15 g **της** A **οξειδώνονται πλήρως προς οργανικό προϊόν μάζας** 14,5 g**. Ποιος ο συντακτικός τύπος της** A**;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Για να είναι η αλκοόλη δευτεροταγής θα πρέπει ένα μόνο από τα λ, μ και ν να είναι μηδέν. Δηλαδή: λ = 0 (ν·μ ≠ 0) ή μ = 0 (λ·ν ≠ 0) ή ν = 0 (λ·μ ≠ 0).
Για να μην αποχρωματίζει το όξινο διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου θα πρέπει η αλκοόλη να είναι τριτοταγής. Άρα ν·μ·λ ≠ 0.

β) Αν λ = 0 και ν, μ ≠ 0, η αλκοόλη είναι δευτεροταγής, οπότε οξειδώνεται σε κετόνη:



n mol *n* mol

Αν M_r είναι η σχετική μοριακή μάζα της αλκοόλης, τότε η σχετική μοριακή μάζα της κετόνης θα είναι (M_r – 2) καθώς αποβάλλονται δύο άτομα H (A_r = 1). Επομένως:

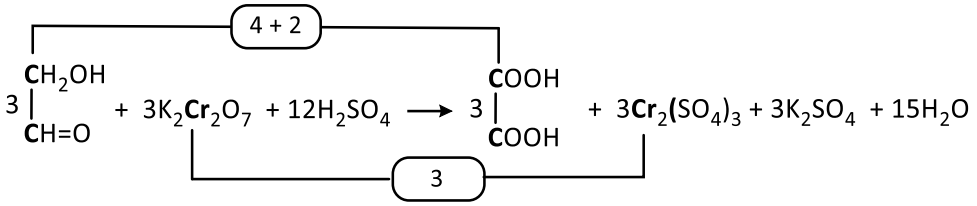
$$n = \frac{15}{M_r} = \frac{14,5}{M_r - 2},\ 15\cdot(M_r - 2) = 14,5\cdot M_r,\ M_r = 60.$$

Από τον τύπο της αλκοόλης προκύπτει: $M_r = 14\cdot(\nu + \mu) + 32 = 60 \Rightarrow \nu + \mu = 2$ ($\nu\cdot\mu \neq 0$) και επομένως $\nu = 1$ και $\mu = 1$. Επομένως, η αλκοόλη είναι η 2-προπανόλη.

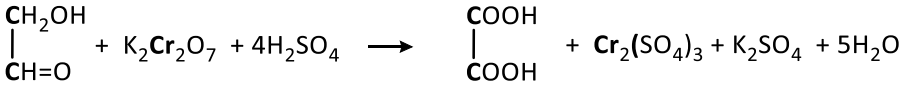
3. Να γράψετε την πλήρη αντίδραση οξείδωσης της ένωσης $HOCH_2CH=O$ **προς οξαλικό οξύ,** $(COOH)_2$**, με τη χρήση διαλύματος** $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$**.**

ΛΥΣΗ

Σε περιπτώσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων στις οποίες υπάρχουν διαφορετικές μεταβολές στους ΑΟ στα διάφορα άτομα C μπορούμε να υπολογίσουμε τη συνολική μεταβολή των ΑΟ για όλα τα άτομα C της οργανικής ένωσης. Έτσι, για την οξείδωση της $HOCH_2CH=O$ προς $(COOH)_2$ η συνολική μεταβολή του ΑΟ και για τα δύο άτομα C που οξειδώνονται είναι: 4 + 2 = 6. Στη συνέχεια εισάγουμε τους συντελεστές της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης κατά τα γνωστά.



Μετά από απλοποίηση προκύπτει τελικά:



Κατά την εισαγωγή του συντελεστή 3 στην ένωση $HOCH_2CH=O$ δεν διαιρέσαμε με τον αριθμό των ατόμων C καθώς έχουμε υπολογίσει τη συνολική μεταβολή του ΑΟ.

4. Με διαβίβαση 0,2 mol **του αλκενίου** X **σε διάλυμα** H_2SO_4 **προκύπτουν** 0,2 mol **αλκοόλης** Ψ **η οποία οξειδώνεται πλήρως από όξινο διάλυμα** $KMnO_4$ 0,5 M**, οπότε προκύπτει το καρβοξυλικό οξύ** Z**.**

α) Από τα παραπάνω δεδομένα συμπεραίνεται ότι το αλκένιο X **είναι το:**

i. $CH_3CH=CH_2$**, ii.** $CH_2=CH_2$**, iii.** $CH_3CH=CHCH_3$**, iv.** $CH_3CH_2CH=CH_2$**.**

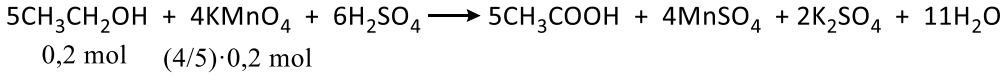
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

β) Να υπολογίσετε τον όγκο του διαλύματος $KMnO_4$ **που καταναλώθηκε.**

ΛΥΣΗ

α) Με την οξείδωση της Ψ προκύπτει καρβοξυλικό οξύ, οπότε η αλκοόλη Ψ θα πρέπει να είναι πρωτοταγής. Το μοναδικό αλκένιο που με προσθήκη νερού δίνει πρωτοταγή αλκοόλη είναι το αιθένιο. Επομένως, η Ψ είναι η CH_3CH_2OH και το αλκένιο X είναι το $CH_2=CH_2$. Σωστή, λοιπόν, είναι η επιλογή ii.

β) Οξείδωση της CH_3CH_2OH σε CH_3COOH:



Ο όγκος του διαλύματος του $KMnO_4$ θα είναι, επομένως: $V = n/c = 0{,}16/0{,}5 = 0{,}32$ L.

Ισομερείς αλκοόλες του τύπου C_4H_9OH:

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
(1-βουτανόλη)

$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
(2-βουτανόλη)

$CH_3CH(CH_3)CH_2OH$
(2-μεθυλο-1-προπανόλη)

$CH_3C(OH)(CH_3)CH_3$
(2-μεθυλο-2-προπανόλη)

5. Για τρεις ισομερείς κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες Α, Β **και** Γ **διαπιστώθηκαν τα εξής:**

Ι. 2,22 g **της** Α **απαίτησαν για πλήρη οξείδωση** 20 mL $K_2Cr_2O_7$ 1 Μ **οξινισμένου με** H_2SO_4**.**

ΙΙ. 2,22 g **της** Β **απαίτησαν για πλήρη οξείδωση** 10 mL $K_2Cr_2O_7$ 1 Μ **οξινισμένου με** H_2SO_4**.**

ΙΙΙ. Η αλκοόλη Γ **δεν οξειδώνεται.**

α) Με βάση τα δεδομένα αυτά, να χαρακτηρίσετε τις αλκοόλες Α, Β **και** Γ **ως πρωτοταγείς δευτεροταγείς ή τριτοταγείς.**

β) Να προσδιορίσετε τον κοινό μοριακό τύπο των τριών αλκοολών και τους δυνατούς συντακτικούς τους τύπους.

ΛΥΣΗ

α) Η Α είναι πρωτοταγής αλκοόλη που οξειδώνεται αρχικά σε αλδεΰδη και στη συνέχεια σε οξύ και επομένως απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα οξειδωτικού απ΄ ότι η Β, που είναι δευτεροταγής και οξειδώνεται μόνο προς κετόνη.

Η Γ που δεν οξειδώνεται είναι τριτοταγής αλκοόλη.

β) Έστω $C_vH_{2v+1}CH_2OH$ η πρωτοταγής αλκοόλη.

$$3C_vH_{2v+1}CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \longrightarrow 3C_vH_{2v+1}COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Η ποσότητα του $K_2Cr_2O_7$ που απαιτήθηκε για την οξείδωση είναι: $1\cdot0,02 = 0,02$ mol, οπότε στοιχειομετρικά υπολογίζουμε 0,03 mol της Α. Επομένως:

$$n = \frac{m}{M_r} \Rightarrow M_r = \frac{2,22}{0,03} = 74$$

M_r(A) = 12ν + 2ν + 32 = 74 και επομένως ν = 3. Άρα η πρωτοταγής αλκοόλη (Α) μπορεί να είναι η 1-βουτανόλη ή η 2-μεθυλο-1-προπανόλη. Η Β θα είναι η 2-βουτανόλη και η Γ θα είναι η 2-μεθυλο-2-προπανόλη.

6. Ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλδεΰδης μάζας 0,58 g **αντιδρούν πλήρως με το αντιδραστήριο Tollens και σχηματίζονται** 2,16 g **κατόπτρου** Ag**. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της αλδεΰδης.**

ΛΥΣΗ

Τα 2,16 g Ag αντιστοιχούν σε $n = \frac{2,16}{108} = 0,02$ mol Ag

$$\underset{0,01\text{ mol}}{RCH{=}O} + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \longrightarrow RCOONH_4 + \underset{0,02\text{ mol}}{2Ag\downarrow} + 2NH_4NO_3$$

$$n = \frac{m}{M_r},\ M_r = \frac{0,58}{0,01} = 58$$

Αν $C_vH_{2v}O$ ο τύπος της αλδεΰδης θα ισχύει: 12ν + 2ν + 16 = 58, ν = 3. Επομένως η αλδεΰδη είναι η CH_3CH_2CHO (δεν υπάρχει άλλη ισομερής αλδεΰδη).

7. 0,1 mol **κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης οξειδώνονται πλήρως αποχρωματίζοντας το πολύ** 120 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ 1 M **οξινισμένου με** H_2SO_4**.**
α) Να εξηγήσετε γιατί το προϊόν της οξείδωσης της αλκοόλης δεν μπορεί να είναι καρβοξυλικό οξύ ή κετόνη.
β) Να γράψετε το συντακτικό τύπο της αλκοόλης καθώς και την αντίδραση της πλήρους οξείδωσής της με το διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ **σωστά ισοσταθμισμένης.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω ότι ο αλκοόλη είναι πρωτοταγής και οξειδώνεται σε καρβοξυλικό οξύ.

$$5C_vH_{2v+2}O + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5C_vH_{2v}O_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$
$$0{,}1\ \text{mol} \quad 0{,}08\ \text{mol}$$

Καθώς η αλκοόλη απαιτεί για την πλήρη οξείδωση $n = c \cdot V = 0{,}12$ mol $KMnO_4$ η περίπτωση αυτή δεν ισχύει.

Έστω ότι ο αλκοόλη είναι δευτεροταγής και οξειδώνεται σε κετόνη.

$$5C_vH_{2v+2}O + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5C_vH_{2v}O + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$0{,}1\ \text{mol} \quad 0{,}04\ \text{mol}$$

Και η περίπτωση αυτή δεν ισχύει.

β) Επομένως, είναι η CH_3OH.

$$5CH_3OH + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 19H_2O$$

8. Για την εύρεση των αλκοολικών βαθμών ενός αλκοολούχου ποτού (% v/v **σε αιθανόλη) εφαρμόστηκε η παρακάτω διαδικασία:** 10 mL **από το αλκοολούχο ποτό αραιώθηκαν με νερό μέχρι τελικού όγκου** 1 L**.** 10 mL **από το αραιωμένο διάλυμα απαίτησαν** 10 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ 0,05 M **οξινισμένου με** H_2SO_4 **για πλήρη οξείδωση. Να υπολογίσετε τους αλκοολικούς βαθμούς του ποτού. Η πυκνότητα της αιθανόλης είναι** $\rho = 0{,}8$ g/mL**.**

ΛΥΣΗ

$$5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Τα 10 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,05 M περιέχουν $n = 0{,}01 \cdot 0{,}05 = 5 \cdot 10^{-4}$ mol $KMnO_4$ και επομένως η ποσότητα της αιθανόλης που οξειδώθηκε είναι ίση με:

$$\frac{5}{4} \cdot 5 \cdot 10^{-4} = 6{,}25 \cdot 10^{-4}\ \text{mol}\ CH_3CH_2OH.$$

Η μάζα της αιθανόλης είναι ίση με $6{,}25 \cdot 10^{-4} \cdot 46 = 2{,}875 \cdot 10^{-2}$ g και αντιστοιχεί σε:

$$V = \frac{m}{\rho} = 0{,}036\ \text{mL}.$$

Η ποσότητα αυτή της αιθανόλης υπάρχει στα 10 mL από το αραιωμένο διάλυμα. Στην αρχική ποσότητα του ποτού, υπάρχουν: $(1000/10) \cdot 0{,}036$ mL = 3,6 mL CH_3CH_2OH. Επομένως:

Σε 10 mL αλκοολικού διαλύματος 3,6 mL CH_3CH_2OH
Σε 100 mL x = 36 mL.

Άρα, το αλκοολούχο ποτό έχει περιεκτικότητα 36% v/v (ή 36 αλκοολικούς βαθμούς).

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

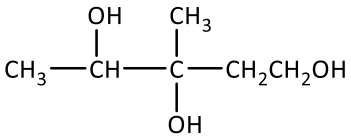
Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

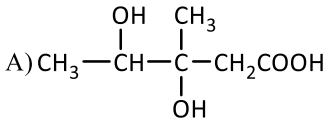
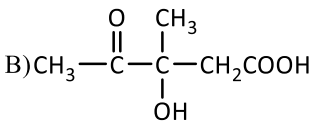
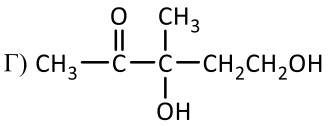
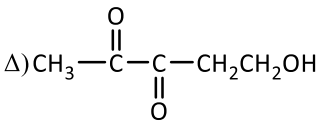
Για νέους… λύτες

16.1. Σε μία οργανική αντίδραση ένα άτομο C οξειδώνεται όταν:
Α) μειώνεται η ηλεκτρονιακή του πυκνότητα, π.χ. με σχηματισμό δεσμού C − O
Β) αυξάνεται η ηλεκτρονιακή του πυκνότητα, π.χ. με σχηματισμό δεσμού C − H
Γ) προσλαμβάνει ηλεκτρόνια
Δ) μειώνεται ο αριθμός του οξείδωσης

16.2. Η οξείδωση της $CH_3CH{=}O$ με $KMnO_4/H^+$ παράγει:
Α) CH_3CH_2OH Β) CH_3COOH Γ) CH_3COOK
Δ) μίγμα CH_3COOH και CH_3CH_2OH

16.3. Ποιο είναι το προϊόν της πλήρους οξείδωσης της ένωσης που ακολουθεί με $K_2Cr_2O_7/H^+$;



Α) 
Β) 
Γ) 
Δ) 

16.4. Με προσθήκη νερού στο αλκίνιο Α, παρουσία καταλυτών, προκύπτει η ένωση Β που στη συνέχεια ανάγει το αντιδραστήριο Fehling. Από τα δεδομένα αυτά προκύπτει ότι το αλκίνιο Α θα είναι:
Α) ένα οποιοδήποτε αλκίνιο
Β) το $CH_3C{\equiv}CH$
Γ) το $CH{\equiv}CH$
Δ) ένα οποιοδήποτε αλκίνιο με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας

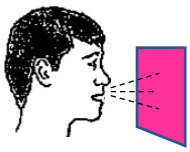
16.5. **i.** Με το αντιδραστήριο Tollens αντιδρούν οι:
Α) αλδεΰδες Β) κετόνες
Γ) αιθέρες Δ) αλκοόλες [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]
ii. Από τις καρβονυλικές ενώσεις του τύπου C_4H_8O, πόσες ανάγουν το αντιδραστήριο Tollens;
Α) μία Β) δύο Γ) τρεις Δ) όλες

16.6. Κατά την πλήρη οξείδωση της CH_3OH προκύπτει:
Α) HCOOH και η μεταβολή του αριθμού οξείδωσης (ΑΟ) του C είναι κατά 6
Β) HCHO και η μεταβολή του ΑΟ του C είναι κατά 4
Γ) CO_2 και η μεταβολή του ΑΟ του C είναι κατά 6
Δ) CH_3CH_2OH και η μεταβολή του ΑΟ του C είναι κατά 4

16.7. Σχετικά με τις καρβονυλικές ενώσεις, ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι λανθασμένη;
Α) Οι αλδεΰδες ανάγονται προς πρωτοταγείς αλκοόλες, ενώ οι κετόνες προς δευτεροταγείς
Β) Οι αλδεΰδες οξειδώνονται από το φελίγγειο υγρό, ενώ οι κετόνες όχι
Γ) Το αντιδραστήριο Tollens οξειδώνει τις αλδεΰδες αλλά όχι τις κετόνες
Δ) Οι αλδεΰδες υφίστανται προσθήκη HCN, ενώ οι κετόνες όχι

16.8. Ένωση Χ του τύπου $C_5H_{10}O_2$ αντιδρά με NaOH και παράγονται δύο οργανικές ενώσεις Ψ και Ζ, εκ των οποίων μόνο η μία μετατρέπει σε πράσινο το πορτοκαλί διάλυμα $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$. Η ένωση Χ μπορεί να είναι:
Α) $HCOOC(CH_3)_3$ Β) $HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$
Γ) $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$ Δ) $HCOOCH_2CH(CH_3)CH_3$
[Π.Μ.Δ.Χ]

16.9. Αλκοόλη (Α) του τύπου $C_vH_{2v+2}O$ οξειδώνεται πλήρως προς οργανική ένωση (Β). Αν η μάζα της ένωσης Β είναι μεγαλύτερη από τη μάζα της Α, τότε η αλκοόλη Α θα είναι:
Α) πρωτοταγής Β) πρωτοταγής ή δευτεροταγής
Γ) δευτεροταγής Δ) η μεθανόλη



16.10. Διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση ατμών CH_3CH_2OH στην εκπνοή ατόμου που έχει καταναλώσει οινόπνευμα. Για το σκοπό αυτό απορροφητικό χαρτί εμποτίζεται με διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ και το άτομο εκπνέει προς το χαρτί από κοντά. Με την εκπνοή ατόμου που έχει καταναλώσει μεγάλη ποσότητα οινοπνεύματος:
Α) η CH_3CH_2OH της εκπνοής ανάγεται προς CH_3COOH
Β) το χρώμα του απορροφητικού χαρτιού μετατρέπεται σε πράσινο
Γ) η CH_3CH_2OH οξειδώνει το $KMnO_4$
Δ) το Mn ανάγεται από +7 σε +2 και στα σημεία εκπνοής το χαρτί αποχρωματίζεται

16.11. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως Σωστές (Σ) ή Λανθασμένες (Λ).
α) Οι κετόνες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Tollens παράγοντας κάτοπτρο αργύρου.
β) Από τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα μόνο το HCOOH παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες.
γ) Η φορμαλδεΰδη ($HCH{=}O$) μπορεί να δράσει και ως οξειδωτικό και ως αναγωγικό μέσο.
δ) Η οξείδωση των πρωτοταγών και των δευτεροταγών αλκοολών επιτυγχάνεται μόνο παρουσία οξειδωτικών μέσων, όπως $KMnO_4$ ή $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
ε) Το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, δεν οξειδώνεται από διάλυμα $KMnO_4$ παρουσία H_2SO_4. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

στ) Το μεθανικό οξύ μπορεί να αποχρωματίσει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.
ζ) Με αναγωγή των αλδεϋδών και των κετονών με H_2/Ni προκύπτουν αλκοόλες.
η) Η πλήρης οξείδωση της CH_3OH παράγει HCOOH.
θ) Το αντιδραστήριο Fehling είναι το $AgNO_3/NH_3$.
ι) Στην αντίδραση προσθήκης, $CH_3CH{=}CH_2 + HCl \rightarrow CH_3CH(Cl)CH_3$, ο C(1) οξειδώνεται, ενώ ο C(2) ανάγεται.
κ) Με οξείδωση της αιθανάλης με το αντιδραστήριο Fehling προκύπτει καστανοκόκκινο ίζημα (Cu_2O).
λ) Αν κατά την πλήρη οξείδωση μιας κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης παράγεται προϊόν με μεγαλύτερη μάζα από την αλκοόλη που οξειδώθηκε, τότε η αλκοόλη είναι πρωτοταγής.

16.12. Να εξηγήσετε αν ισχύουν ή όχι οι προτάσεις που ακολουθούν προσδιορίζοντας το λάθος όπου εμφανίζεται.
α) Το αλκένιο το οποίο με προσθήκη νερού και οξείδωση του μοναδικού προϊόντος προσθήκης δίνει κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ είναι μόνο το αιθένιο.
β) Με επίδραση διαλύματος $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ σε κάθε αλκοόλη του τύπου $C_vH_{2v+2}O$ ($v > 1$) προκύπτει ανάλογα με τις συνθήκες καρβονυλική ένωση με τύπο $C_vH_{2v}O$ ή καρβοξυλικό οξύ με τύπο $C_vH_{2v}O_2$.
γ) Όλες οι ισομερείς αλκοόλες με τύπο $C_4H_{10}O$ οξειδώνονται.
δ) Κάθε κορεσμένη μονοκαρβονυλική ένωση μπορεί να παρασκευαστεί με οξείδωση μίας αλκοόλης.
ε) Με δεδομένο ότι μία αλκοόλη του τύπου $C_4H_{10}O$ δεν αποχρωματίζει όξινο διάλυμα $KMnO_4$ συμπεραίνουμε ότι η αλκοόλη αυτή είναι η 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
στ) Η κορεσμένη καρβονυλική ένωση με τύπο C_4H_8O η οποία με επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens δεν σχηματίζει κάτοπτρο Ag είναι η βουτανόνη.
ζ) Το αντιδραστήριο Fehling είναι οξειδωτικό σώμα.
η) Κάθε μία από τις συντακτικά ισομερείς αλκοόλες με τύπο $C_4H_{10}O$ μπορεί να παραχθεί με την αναγωγή μιας καρβονυλικής ένωσης με H_2, παρουσία καταλύτη.

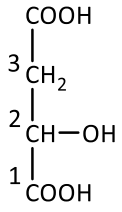
16.13. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων αναγωγής με H_2 παρουσία καταλύτη, των οργανικών ενώσεων: α) προπανόνη, β) προπανάλη, γ) προπανονιτριλίου.

16.14. Να θεωρήσετε όλες τις δυνατές ισομερείς αλκοόλες με τύπο C_4H_9OH.
α) Να γράψετε τα δυνατά προϊόντα οξείδωσης για κάθε ισομερές.
β) Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις οξείδωσης σε μία περίπτωση που προκύπτει οξύ και σε μία περίπτωση που προκύπτει κετόνη με οξειδωτικό της επιλογής σας.

16.15. Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις των παρακάτω αντιδράσεων:
α) Επίδραση διαλύματος $KMnO_4/H_2SO_4$ σε CH_3CH_2OH.
β) Επίδραση διαλύματος $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ σε 2-προπανόλη.
γ) Οξείδωση της $CH_3CH_2CH_2OH$ με $KMnO_4/H_2SO_4$.
δ) Κατεργασία CH_3CHO με το αντιδραστήριο Fehling.
ε) Κατεργασία CH_3CH_2CHO με το αντιδραστήριο Tollens.
στ) Υδρογόνωση μεθυλοπροπανάλης με H_2/Ni.
ζ) Αναγωγή 2-μεθυλοπροπενίου με H_2/Pt.
η) Αναγωγή CH_3CH_2CN με H_2/Ni.
θ) Οξείδωση $CH_3CH_2CH_2OH$ με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από το σ.ζ της CH_3CH_2CHO (49 °C) οπότε ευνοείται ο σχηματισμός CH_3CH_2CHO.
ι) Επίδραση $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ σε CH_3CHO.

16.16. Ποιες από τις άκυκλες κορεσμένες ενώσεις με τύπο C_4H_8O οξειδώνονται με την επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens; Να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις.

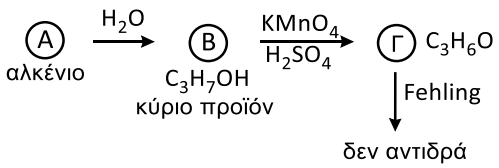
16.17. Ο χυμός μήλου περιέχει το μηλικό οξύ με το διπλανό συντακτικό τύπο.
α) Να σημειώσετε τους αριθμούς οξείδωσης των ατόμων C(1), C(2) και C(3).
β) Να γράψετε την πλήρη χημική εξίσωση της οξείδωσης του μηλικού οξέος με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ οξινισμένο με H_2SO_4.



16.18. Τρεις η ώρα μετά τα μεσάνυχτα. Είστε αστυνομικός της τροχαίας στην παραλιακή οδό και κάνετε περιπολία. Ξαφνικά βλέπετε έναν οδηγό να σταματάει το αυτοκίνητό του, λίγα μέτρα μακριά σας και να βγαίνει παραπατώντας. Τον βλέπετε να ρίχνει νερό στο κεφάλι του. Τον υποχρεώνετε να κάνει το παλιού τύπου αλκοτέστ που έχετε μαζί σας (αυτό με το γυάλινο σωλήνα που περιέχει $K_2Cr_2O_7$, διαποτισμένο με H_2SO_4). Με το που φυσάει μέσα στο σωλήνα το περιεχόμενο γίνεται από πορτοκαλί αμέσως πράσινο. Τι από τα παρακάτω σημαίνει αυτό για σας;
Α) Είναι στουπί στο μεθύσι, θα τον πάω στο τμήμα.
Β) Δεν έχει πιει ούτε σταγόνα, θα πρέπει να είναι αδιάθετος.
Να εξηγήσετε την επιλογή σας.

16.19. Να γραφεί η χημική εξίσωση της αντίδρασης οξείδωσης του $HOCH_2COOH$ (υδροξυαιθανικό οξύ) με την επίδραση διαλύματος $KMnO_4$ οξινισμένου με H_2SO_4, προς CO_2, $MnSO_4$, K_2SO_4 και H_2O.

16.20. Αφού μελετήσετε την παρακάτω σειρά χημικών μετατροπών, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων (Α), (Β) και (Γ). [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

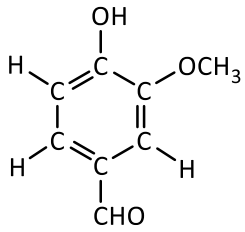


Για καλούς… λύτες

16.21. Οργανική ένωση Α με τύπο $C_5H_{12}O$ διαθέτει τις παρακάτω ιδιότητες.
Ι. Αντιδρά με νάτριο εκλύοντας H_2.
ΙΙ. Αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4$ / H_2SO_4 σχηματίζοντας κετόνη με διακλαδισμένη ανθρακική αλυσίδα.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος της Α;

β) Ποια αλκένια μπορούν να προκύψουν με αφυδάτωση της Α; Ποιο είναι το βασικό προϊόν;
γ) Να γραφούν όλες οι σχετικές χημικές εξισώσεις.

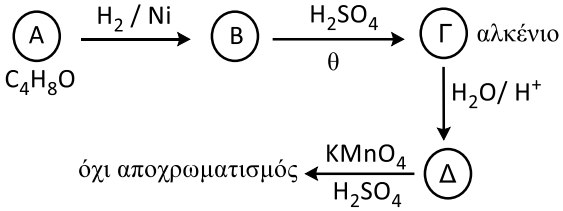
16.22. Το κύριο συστατικό της βανίλλιας είναι η βανιλλίνη που διαθέτει το διπλανό συντακτικό τύπο. Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων της βανιλλίνης με:
i. CH_3COOH/H^+
ii. Το αντιδραστήριο Fehling.



Προβλήματα

16.23. 3,7 g κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Α) του τύπου $C_4H_{10}O$ αποχρωματίζουν το πολύ 200 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Ποιος ο συντακτικός τύπος της Α;

16.24. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ.



16.25. 0,46 g αιθανόλης (CH_3CH_2OH) αποχρωματίζουν μέχρι 100 mL διαλύματος $KMnO_4$ οξινισμένου με H_2SO_4. Να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος $KMnO_4$.
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

16.26. Με επίδραση περίσσειας αντιδραστηρίου Tollens σε μείγμα αιθανόλης και αιθανάλης προκύπτουν 2,16 g Ag.
α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να υπολογίσετε τη μάζα της αιθανάλης στο διαθέσιμο μείγμα.
β) Ίση ποσότητα του παραπάνω μίγματος κατεργάζεται με διάλυμα $KMnO_4$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4 και παρατηρείται ο πλήρης αποχρωματισμός 120 mL από το διάλυμα αυτό. Ποια η μάζα της αιθανόλης στο μείγμα;

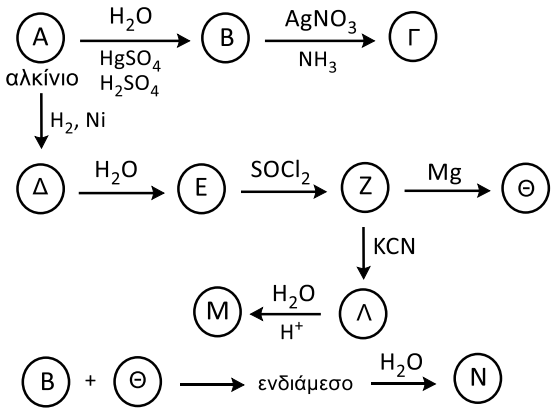
16.27. Σε 300 mL διαλύματος $(COOH)_2$ 0,2 M προστίθενται 200 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4.
α) Να γράψετε την χημική εξίσωση της αντίδρασης σωστά ισοσταθμισμένης.
β) Να εξηγήσετε αν θα προκύψει αποχρωματισμός του διαλύματος $KMnO_4$ και να υπολογίσετε το συνολικό όγκο του παραγόμενου αερίου σε STP συνθήκες.

16.28. Η αλκοολική ζύμωση πραγματοποιείται παρουσία του ενζύμου ζυμάση και περιγράφεται από την εξίσωση:

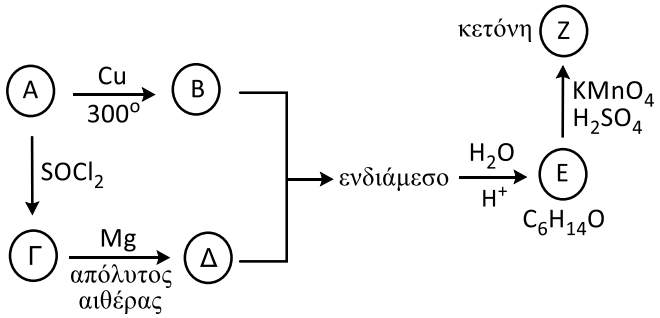
$$C_6H_{12}O_6(aq) \rightarrow 2CH_3CH_2OH(aq) + 2CO_2(g)$$

Διάλυμα που περιέχει 0,05 mol γλυκόζης ($C_6H_{12}O_6$) υφίσταται αλκοολική ζύμωση παρουσία του ενζύμου ζυμάση σε θερμοκρασία 30 °C. Σε κάποια χρονική στιγμή (t) και πριν την ολοκλήρωση της ζύμωσης η ποσότητα της αλκοόλης που έχει σχηματιστεί αποχρωματίζει το πολύ 100 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,2 M, οξινισμένου με H_2SO_4. Να υπολογιστεί το ποσοστό της γλυκόζης που έχει αντιδράσει μέχρι τη χρονική στιγμή t καθώς και ο όγκος του παραγόμενου CO_2 σε STP μέχρι εκείνη τη χρονική στιγμή.

16.29. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Λ, Μ, Ν των χημικών αντιδράσεων του παρακάτω σχήματος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]



16.30. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων:



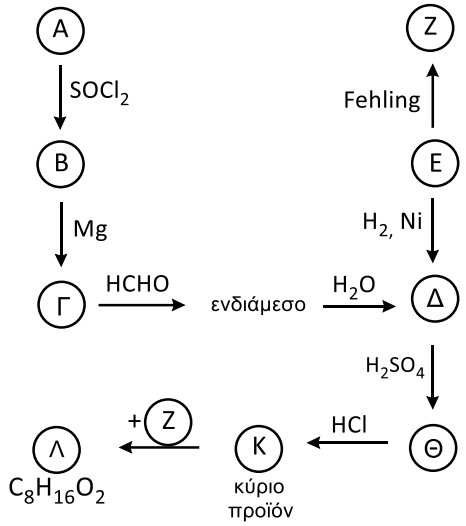
Με βάση το διάγραμμα αυτό να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.

16.31. 0,6 mol $CH_2{=}CH_2$ αντιδρούν πλήρως με H_2O σε όξινο περιβάλλον, οπότε προκύπτει η οργανική ένωση Β. Η Β αντιδρά πλήρως με 350 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1 M παρουσία H_2SO_4, οπότε προκύπτει μείγμα δύο οργανικών ενώσεων Γ και Δ. Να βρείτε τη σύσταση σε mol του μείγματος των Γ και Δ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

16.32. Ποσότητα προπενίου μάζας 4,2 g υφίσταται προσθήκη νερού και όλη η ποσότητά του μετασχηματίστηκε στην αλκοόλη Α (κύριο προϊόν) και στην αλκοόλη Β. Η αλκοόλη Α οξειδώνεται με διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένο με H_2SO_4 προς ένωση Γ. Η αλκοόλη Β οξειδώνεται με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ οξινισμένο με H_2SO_4 προς ένωση Δ, η οποία παράγει κάτοπτρο Ag με την επίδραση κατάλληλου αντιδραστηρίου.

α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ; Με ποιο αντιδραστήριο γίνεται ο σχηματισμός κατόπτρου Ag από την ένωση Δ;
β) Κατά την προσθήκη νερού σε 4,2 g προπενίου βρέθηκε ότι το μίγμα των ενώσεων Α και Β που παράχθηκε αποχρωμάτισε το πολύ 44 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Ποιες οι ποσότητες σε mol των ενώσεων Α και Β που σχηματίστηκαν;

16.33. Στο διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί η ένωση Α είναι κορεσμένη μονοσθενής πρωτοταγής αλκοόλη.



Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ;

16.34. Θέλουμε να προσδιορίσουμε την %w/v περιεκτικότητα ενός αλκοολούχου ποτού σε αιθανόλη (CH_3CH_2OH).

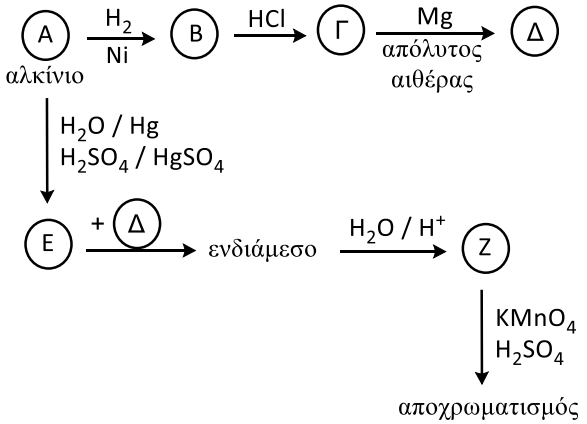
Για το σκοπό αυτό, σε 10 mL από το ποτό προσθέτουμε 50 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 1 M (περίσσεια) οξινισμένο με H_2SO_4, οπότε όλη η ποσότητα της αιθανόλης οξειδώνεται πλήρως σε αιθανικό οξύ. Για την αντίδραση της περίσσειας του $K_2Cr_2O_7$ απαιτήθηκαν 60 mL διαλύματος $FeSO_4$ 1 M.
α) Να συμπληρώσετε με τα κατάλληλα προϊόντα και τους συντελεστές τις αντιδράσεις 1 και 2 που ακολουθούν και οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην παραπάνω διαδικασία.

(1) $FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + \ldots$

(2) $CH_3CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow$

β) Να υπολογίσετε την %w/v περιεκτικότητα του αλκοολούχου ποτού σε αιθανόλη (CH_3CH_2OH).

16.35. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



Με βάση το διάγραμμα αυτό να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ.

Χημεία και… τέρατα: «Παρασκευή κατόπτρου αργύρου»



Υλικά: 4 g γλυκόζης, $C_6H_{12}O_6$, 150 mL διαλύματος $AgNO_3$ 0,1 M, 10 mL πυκνού διαλύματος NH_3, 10 mL απεσταγμένου νερού

Διαδικασία: Διαλύουμε 4 g γλυκόζης σε 10 mL απεσταγμένου νερού σε μία φιάλη των 50 mL. Τοποθετούμε 150 mL διαλύματος $AgNO_3$ 0,1 M σε μία άλλη γυάλινη φιάλη των 250 mL και σε αυτή προσθέτουμε 5 mL πυκνού διαλύματος αμμωνίας υπό ανάδευση. Ένα καστανό ίζημα οξειδίου του αργύρου (Ag_2O) θα σχηματιστεί το οποίο θα διαλυθεί με την προσθήκη επιπλέον 5 mL πυκνού διαλύματος αμμωνίας, λόγω σχηματισμού του υδατοδιαλυτού συμπλόκου $[Ag(NH_3)_2]^+$. Προσθέτουμε στη συνέχεια το διάλυμα της γλυκόζης στο διάλυμα $AgNO_3/NH_3$ υπό ανάδευση και τοποθετούμε τη φιάλη της αντίδρασης σε υδρόλουτρο 70 °C τελείως ακίνητη. Μέσα σε 5 λεπτά το πολύ στο εσωτερικό της φιάλης θα σχηματιστεί το κάτοπτρο αργύρου.

Προσοχή! Το διάλυμα του $AgNO_3$ είναι δηλητηριώδες αν καταποθεί. Αν πέσει στο δέρμα δημιουργεί με την έκθεση στο ηλιακό φως καστανές κηλίδες που εξαφανίζονται με την πάροδο μερικών ημερών. Μην αναπνέετε το διάλυμα της αμμωνίας και προσοχή στα μάτια σας! Το διάλυμα αμμωνίας μπορεί να αντικατασταθεί με πυκνό διάλυμα NaOH ή KOH (π.χ. 8 M). Για το σχηματισμό του κατόπτρου τα γυαλικά πρέπει να είναι τελείως καθαρά.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 16

Α. Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις που ακολουθούν.

$CH_3CH_2OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

.....

$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{CH}CH_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$

.....

$CH_3CHO + CuSO_4 + NaOH \longrightarrow$

.....

$CH_3CHO + AgNO_3 + NH_3 + H_2O \longrightarrow$

.....

$HCOOK + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

.....

$(COONa)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow$

.....

$CH_3OH + KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow$

.....

$CH_3CH_2CHO + H_2 \xrightarrow{Ni}$

.....

$\underset{\underset{CH=O}{|}}{\overset{CH=O}{|}} + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 +$

Β. Για την πλήρη οξείδωση 1 mol CH_3CH_2OH απαιτούνται x L διαλύματος $KMnO_4$ 1 M οξινισμένου με H_2SO_4, είτε y L διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ οξινισμένου με H_2SO_4, της ίδιας συγκέντρωσης 1 M.
α) Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις της οξείδωσης της CH_3CH_2OH με τα δύο παραπάνω οξειδωτικά σώματα.
β) Για τις τιμές του x και του y ισχύει: 1. x = y 2. x > y 3. x < y
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας.

.....

.....

.....

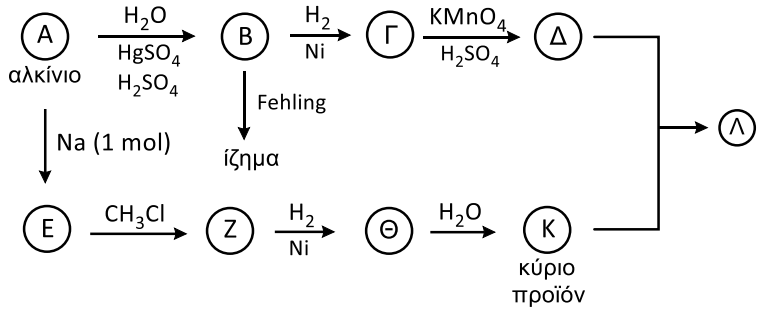
.....

.....

.....

.....

Γ. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί:



α) Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ.

β) 2,3 g της παραπάνω ένωσης Γ προστίθενται σε 800 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Να εξετάσετε αν το διάλυμα του $KMnO_4$ θα αποχρωματιστεί ή όχι.

……

……

……

……

……

……

γ) Ποσότητα της ένωσης Β μάζας 8,8 g οξειδώνονται πλήρως με τη βοήθεια του αντιδραστηρίου Fehling. Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης και να υπολογίσετε τη μάζα του ιζήματος που προκύπτει. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16, Cu:63,5.

……

……

……

……

……

Δ. 0,05 mol κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης οξειδώνονται πλήρως αποχρωματίζοντας το πολύ 60 mL διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 1 M, οξινισμένου με H_2SO_4. Να γράψετε το συντακτικό τύπο της αλκοόλης καθώς και την αντίδραση της οξείδωσής της με το διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ σωστά ισοσταθμισμένης.

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

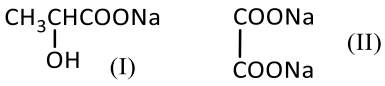
……

……

……

……

Ε. Μείγμα που αποτελείται από τα άλατα νατρίου του γαλακτικού οξέος (δομή Ι) και του οξαλικού οξέος (δομή ΙΙ), αντιδρά πλήρως με 500 mL διαλύματος HCl 1 M.



(I) (II)

Τα προϊόντα των αντιδράσεων αποχρωματίζουν πλήρως 300 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,4 M παρουσία H_2SO_4. Να υπολογίσετε τη σύσταση του μείγματος σε mol. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

……

ΣΤ. 3 g προπανόλης (C_3H_7OH) οξειδώνονται πλήρως με 70 mL υδατικού διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ συγκέντρωσης 1/3 M, παρουσία H_2SO_4, και σχηματίζεται μίγμα αλδεΰδης και οξέος. Να υπολογίσετε το ποσοστό μετατροπής της προπανόλης σε οξύ. Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]





17 Όξινος και Βασικός Χαρακτήρας Οργανικών Ενώσεων

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

1. Όξινος χαρακτήρας οργανικών ενώσεων



Μερικές από τις πιο σημαντικές περιπτώσεις οργανικών ενώσεων με όξινη συμπεριφορά είναι:

- Τα καρβοξυλικά οξέα, RCOO**H** και το βενζοϊκό οξύ, C_6H_5COO**H**.
- Η φαινόλη, C_6H_5O**H**.
- Οι αλκοόλες, RO**H**.
- Τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας (RC≡C**H**).

Για λόγους σύγκρισης παρεμβάλλονται στη σειρά ισχύος το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3) και το H_2O.

Η ισχύς των ενώσεων αυτών ως οξέα ακολουθεί τη σειρά:

$$RCOOH > (H_2CO_3) > C_6H_5OH > (H_2O) > ROH > RC{\equiv}CH$$

2. Περίπτωση καρβοξυλικών οξέων

Τα καρβοξυλικά οξέα (τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα, RCOOH, τα αρωματικά οξέα, π.χ. το βενζοϊκό οξύ, C_6H_5COOH, κτλ.) εμφανίζουν τυπικό όξινο χαρακτήρα, παρέχοντας όλες τις αντιδράσεις που τον αποτελούν, μέσω του όξινου υδρογόνου της καρβοξυλομάδας, –COO**H**. Έτσι:

α) Ιοντίζονται ασθενώς στα υδατικά τους διαλύματα παρέχοντας H_3O^+:

$$RCOOH + H_2O \rightleftharpoons RCOO^- + H_3O^+$$

Π.χ.:

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

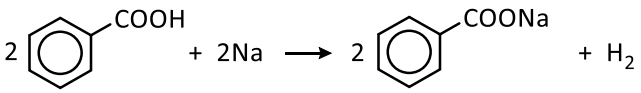
β) Αντιδρούν με δραστικά μέταλλα (π.χ. Na, K, Mg, Ca κτλ.) εκλύοντας αέριο H_2:

$$2RCOOH + 2Na \longrightarrow 2RCOONa + H_2$$

$$2RCOOH + Ca \longrightarrow (RCOO)_2Ca + H_2$$

Οι αντιδράσεις αυτές είναι αντιδράσεις απλής αντικατάστασης.

Π.χ.:



βενζοϊκό οξύ

γ) Εξουδετερώνονται από ισχυρές βάσεις αλλά και από ασθενείς, όπως η αμμωνία (NH_3):

$$RCOOH + NaOH \longrightarrow RCOONa + H_2O$$

$$RCOOH + NH_3 \longrightarrow RCOONH_4$$

Π.χ.:

$$2CH_3COOH + Ca(OH)_2 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$$

$$\underset{\text{βενζοϊκό οξύ}}{C_6H_5COOH} + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{βενζοϊκό αμμώνιο}}{C_6H_5COONH_4}$$

δ) Διασπούν τα ανθρακικά ή τα όξινα ανθρακικά άλατα, π.χ. το Na_2CO_3, το K_2CO_3, το $NaHCO_3$ κτλ:

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$CH_3COOH + KHCO_3 \longrightarrow CH_3COOK + CO_2\uparrow + H_2O$$

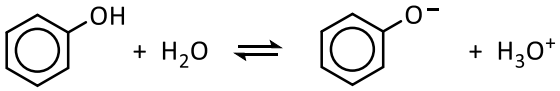
$$2CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow (CH_3COO)_2Ca + CO_2\uparrow + H_2O$$

3. Περίπτωση φαινολών

Η περίπτωση των φαινολών (αλλά και των αλκοολών που θα δούμε στη συνέχεια) φαίνεται να «ξεγελάει» αρχικά, λόγω της παρουσίας του υδροξυλίου, −OH, που περιέχουν ως χαρακτηριστική ομάδα.

Οι φαινόλες λειτουργούν στα υδατικά τους διαλύματα ως ασθενή οξέα. Έτσι:

α) Ιοντίζονται (ελάχιστα, είναι αλήθεια) στα υδατικά τους διαλύματα παρέχοντας κατιόντα H_3O^+ και φαινολικά ανιόντα:



Ή πιο απλά:

$$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+ \text{, } K_a = 10^{-10}$$

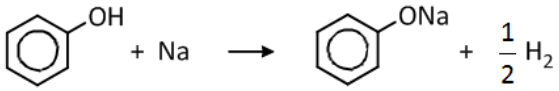
Από την τιμή της K_a βλέπουμε ότι η φαινόλη είναι πολύ ασθενές οξύ, σημαντικά πιο ασθενές από τα συνηθισμένα καρβοξυλικά οξέα (τα οποία διαθέτουν K_a της τάξης του 10^{-5}). Μάλιστα, οι περισσότερες φαινόλες είναι πιο ασθενή οξέα και από το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3), πάντως, όμως, είναι πολύ πιο ισχυρά οξέα από το νερό (H_2O).

Καθώς οι φαινόλες είναι πολύ ασθενή οξέα, τα υδατικά διαλύματα των αλάτων τους εμφανίζονται βασικά, π.χ. για το υδατικό διάλυμα C_6H_5ONa, έχουμε:

$$C_6H_5ONa \longrightarrow C_6H_5O^- + Na^+$$

$$C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + OH^-$$

β) Οι φαινόλες αντιδρούν με δραστικά μέταλλα, π.χ. Na ή K, ελευθερώνοντας H_2 και παράγοντας φαινολικά άλατα (ή φαινοξείδια) μετάλλων:



γ) Οι φαινόλες εξουδετερώνονται με υδατικά διαλύματα ισχυρών βάσεων, π.χ. NaOH ή KOH, οπότε και μετατρέπονται σε φαινολικά άλατα (φαινοξείδια):

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

Τα φαινολικά άλατα μετατρέπονται σε φαινόλες από ισχυρότερα οξέα, όπως το HCl, τα καρβοξυλικά οξέα ή ακόμα και το H_2CO_3:

$$C_6H_5ONa + HCl \longrightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

Η φαινόλη, όμως <u>δεν</u> εξουδετερώνεται από ασθενείς βάσεις, π.χ. την NH_3, καθώς είναι ασθενέστερο οξύ από το NH_4^+.

δ) Οι φαινόλες <u>δεν</u> διασπούν τα ανθρακικά άλατα. Πράγματι, οι φαινόλες είναι αρκετά ασθενή οξέα, τόσο που δεν μπορούν να διασπάσουν τα ανθρακικά άλατα (π.χ. το ανθρακικό νάτριο ή το όξινο ανθρακικό νάτριο), καθόσον το H_2CO_3 είναι πιο ισχυρό σαν οξύ από αυτές. Έτσι, η ενδεχόμενη ισορροπία,

$$C_6H_5OH + NaHCO_3 \rightleftharpoons C_6H_5ONa + \overbrace{CO_2 + H_2O}^{H_2CO_3}$$

είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, δηλαδή δεν εξελίσσεται (πρακτικά) αντίδραση.

Παρατηρούμε ότι η διπλανή ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά, καθώς η φαινόλη, είναι ασθενέστερο οξύ από το H_2CO_3.

4. Περίπτωση αλκοολών

α) Οι αλκοόλες δεν ιοντίζονται στα υδατικά τους διαλύματα. Οι αλκοόλες είναι πολύ πιο ασθενή οξέα από τις φαινόλες. Είναι πιο ασθενή οξέα ακόμη και σε σχέση με το νερό και επομένως στα υδατικά τους διαλύματα δεν ιοντίζονται.

β) Οι αλκοόλες αντιδρούν με δραστικά μέταλλα, π.χ. με Na ή K. Ο όξινος χαρακτήρας των αλκοολών αποδεικνύεται με την αντίδρασή τους με τα δραστικά μέταλλα (π.χ. το Na ή το K), οπότε και ελευθερώνεται H_2, ενώ σχηματίζονται **αλκοξείδια** ή αλκοολικά άλατα:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

Π.χ. :

$$2CH_3CH_2OH + 2Na \longrightarrow \underset{\text{αιθοξείδιο του νατρίου}}{2CH_3CH_2ONa} + H_2\uparrow$$

Τα αλκοξείδια δίνουν ισχυρά βασικά διαλύματα (γιατί;)



Η αντίδραση παρασκευής των αλκοξειδίων γράφεται ως εξής:
$2ROH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2$

γ) Οι αλκοόλες <u>δεν</u> αντιδρούν με βάσεις (δεν εξουδετερώνονται) και δεν διασπούν τα ανθρακικά άλατα καθόσον είναι πολύ ασθενέστερα οξέα σε σχέση με το H_2O και το ανθρακικό οξύ.

Οι αλκοόλες δεν εξουδετερώνονται. Έτσι, δεν σχηματίζουν άλατα με την επίδραση π.χ. NaOH ή KOH και ούτε βέβαια με NH_3 (ασθενής βάση). Τέλος, καθώς οι αλκοόλες είναι πιο ασθενή οξέα από το ανθρακικό οξύ (H_2CO_3) <u>δεν</u> διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

5. Περίπτωση αλκινίων

Τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της αλυσίδας ($RC{\equiv}C{-}\mathbf{H}$, ακραία αλκίνια) εμφανίζουν αξιοσημείωτο, αλλά πολύ ασθενή όξινο χαρακτήρα. Τα αλκίνια αυτά αναφέρονται και ως αλκίνια με ακετυλενικό άτομο Η.

α) Τα αλκίνια του τύπου $R{-}C{\equiv}C{-}H$, αντιδρούν με δραστικά μέταλλα, π.χ. Na ή K:

$$2CH_3C{\equiv}CH + 2Na \longrightarrow 2CH_3C{\equiv}CNa + H_2\uparrow$$

Ένα άτομο άνθρακα που συμμετέχει σε τριπλό δεσμό έχει την ικανότητα να συμπεριφέρεται ως ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως π.χ. το Ο. Ως αποτέλεσμα, ένα άτομο Η, που συνδέεται με άτομο C τριπλού δεσμού ($-C{\equiv}C-\mathbf{H}$), π.χ. στο αιθίνιο ή ακετυλένιο, $H{-}C{\equiv}C{-}H$, έχει την ικανότητα να εμφανίζει πολύ ασθενή όξινο χαρακτήρα.

Ειδικά το C**H**≡C**H** (αιθίνιο ή ακετυλένιο) διαθέτει δύο όξινα (ευκίνητα) άτομα **H** στο μόριό του. Τα άτομα αυτά μπορούν να αντικατασταθούν είτε ένα-ένα είτε και τα δύο μαζί:

$$2HC{\equiv}CH + 2Na \longrightarrow 2HC{\equiv}CNa + H_2\uparrow$$

$$HC{\equiv}CH + 2Na \longrightarrow NaC{\equiv}CNa + H_2\uparrow$$

Ο όξινος χαρακτήρας των αλκινίων με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας εκφράζεται και με την αντίδρασή τους με αμμωνιακό διάλυμα ιόντων Cu^+, οπότε σχηματίζονται χαρακτηριστικά ιζήματα:

$$CH_3CH_2C{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{κεραμέρυθρο ίζημα}}{CH_3CH_2C{\equiv}CCu\downarrow} + NH_4Cl$$

$$HC{\equiv}CH + 2CuCl + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{κεραμέρυθρο ίζημα}}{CuC{\equiv}CCu\downarrow} + 2NH_4Cl$$

Το ακετυλίδιο του χαλκού (Ι), Cu_2C_2, είναι ισχυρά εκρηκτική ουσία!

Τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη αντιδρούν επίσης με $AgNO_3$ παράγοντας λευκά αδιάλυτα ακετυλίδια του Ag, π.χ.:
$CH{\equiv}CH + 2AgNO_3 \rightarrow AgC{\equiv}CAg\downarrow + 2HNO_3$

β) Τα αλκίνια, RC≡CH, δεν ιοντίζονται, δεν αντιδρούν με βάσεις (δεν εξουδετερώνονται) και δεν διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

Τα αλκίνια είναι πολύ ασθενή οξέα (πιο ασθενή από τις αλκοόλες) και για το λόγο αυτό δεν εξουδετερώνονται, δεν ιοντίζονται στο νερό και δεν διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

6. Συνοπτικά:

	ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ				
	H_2O	Na, K	NaOH, KOH	NH_3	Na_2CO_3, $NaHCO_3$
RCOOH	H_3O^+	$H_2\uparrow$	Εξουδετέρωση	Εξουδετέρωση	$CO_2\uparrow$
C_6H_5OH	H_3O^+	$H_2\uparrow$	Εξουδετέρωση	—	—
ROH	—	$H_2\uparrow$	—	—	—
RC≡CH	—	$H_2\uparrow$	—	—	—

7. Βασικός χαρακτήρας οργανικών ενώσεων

Μερικές οργανικές ενώσεις έχουν βασικές ιδιότητες, δηλαδή προσλαμβάνουν H^+, σύμφωνα με τη θεωρία Brönsted - Lowry. Οι πιο σημαντικές οργανικές βάσεις είναι οι αμίνες (οργανικά παράγωγα της NH_3). Άλλα οργανικά σώματα με βασικές ιδιότητες είναι τα καρβοξυλικά ανιόντα, $RCOO^-$, τα αντιδραστήρια Grignard, RMgX, τα ακετυλίδια, $RC{\equiv}C^-$, και τα αλκοξυανιόντα RO^-.

Περίπτωση αμινών

Οι αμίνες, όπως ακριβώς και η αμμωνία, NH_3, είναι <u>ασθενείς</u> οργανικές βάσεις. Έτσι:

α) Ιοντίζονται ασθενώς στα υδατικά τους διαλύματα:

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

Π.χ.:

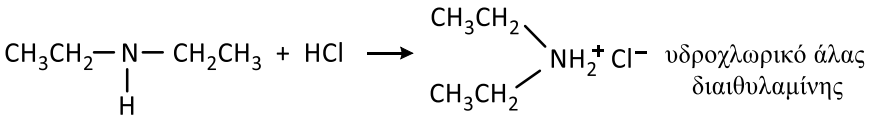
$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-,\ K_b = 4\cdot10^{-4}$$

Ανάλογα με τον αριθμό των αλκυλίων που είναι συνδεμένα με το N οι αμίνες χαρακτηρίζονται ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς. Έτσι, η CH_3NH_2 (μεθυλαμίνη) είναι πρωτοταγής αμίνη, η CH_3NHCH_3 (διμεθυλαμίνη) είναι δευτεροταγής κτλ. Χαρακτηριστικό είναι ότι όλες οι κορεσμένες μονοσθενείς αμίνες έχουν τον ίδιο μοριακό τύπο: $C_vH_{2v+3}N$ ($v \geq 1$).

Όπως ίσως φανταζόμαστε, τα άλατα $RNH_3^+Cl^-$ εμφανίζουν όξινο χαρακτήρα, καθώς το κατιόν RNH_3^+ υδρολύεται παράγοντας H_3O^+.

β) Εξουδετερώνονται. Όπως η αμμωνία, οι αμίνες, πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς λειτουργούν στα υδατικά τους διαλύματα ως ασθενείς βάσεις και αντιδρούν με ισχυρά οξέα, π.χ. HCl, HBr, αλλά και με καρβοξυλικά οξέα, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα άλατα αλκυλαμμωνίου: Π.χ.:

$CH_3CH_2NH_2 + HCl \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+Cl^-$ υδροχλωρικό άλας αιθυλαμίνης
αιθυλαμίνη



υδροχλωρικό άλας διαιθυλαμίνης

διαιθυλαμίνη (δευτεροταγής αμίνη)

$(CH_3)_3N + HNO_3 \longrightarrow (CH_3)_3NH^+NO_3^-$ νιτρικό άλας τριμεθυλαμίνης
τριμεθυλαμίνη

$CH_3CH_2NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+\,CH_3COO^-$

Η ερώτηση της ημέρας: Το pH διαλύματος του διπλανού άλατος είναι όξινο, βασικό ή ουδέτερο;
$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5}$
$K_b(CH_3CH_2NH_2) = 10^{-4}$

Τα άλατα αυτά είναι κατά κανόνα διαλυτά στο νερό και με την επίδραση ισχυρών βάσεων (NaOH, KOH) μετασχηματίζονται στις αρχικές αμίνες:

$RNH_3Cl + NaOH \longrightarrow RNH_2 + NaCl + H_2O$

Περίπτωση καρβοξυλικών ανιόντων

Τα καρβοξυλικά ανιόντα, $RCOO^-$ λειτουργούν στα υδατικά τους διαλύματα ως ασθενείς βάσεις, συζυγείς των αντίστοιχων καρβοξυλικών οξέων:

Τα ανιόντα $RCOO^-$ προέρχονται από ασθενή οξέα και επομένως λειτουργούν ως ασθενείς βάσεις.

$RCOO^- + H_2O \rightleftharpoons RCOOH + OH^-$

Περίπτωση αντιδραστηρίων Grignard, RMgX, **ακετυλιδίων,** $RC{\equiv}C^-$, **και αλκοξυανιόντων,** RO^-

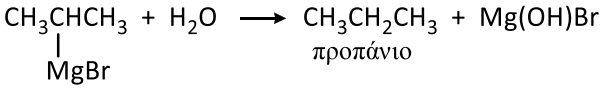
Τα αντιδραστήρια Grignard, τα ακετυλίδια (ή γενικότερα τα αλκινίδια) και τα αλκοξυανιόντα δρουν ως ισχυρότατες βάσεις κατά Brönsted - Lowry. Έτσι, αποσπούν εύκολα H^+ από το νερό σχηματίζοντας αλκάνια, αλκίνια και αλκοόλες, αντίστοιχα:

$RMgX + H_2O \longrightarrow RH + Mg(OH)X$

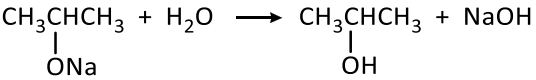
$RC{\equiv}CNa + H_2O \longrightarrow RC{\equiv}CH + NaOH$

$RONa + H_2O \longrightarrow ROH + NaOH$

Π.χ.:



$CH_3C{\equiv}CNa + H_2O \longrightarrow CH_3C{\equiv}CH + NaOH$



ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΩΝ

1. Οι ενώσεις CH_3COOH, C_6H_5OH, $CH_3C{\equiv}CH$, CH_3CH_2OH **εμφανίζουν ιδιότητες οξέος κατά Brönsted - Lowry.**
α) Να διατάξετε τα παραπάνω οξέα κατά σειρά μειούμενης ισχύος.
β) i. Ποιες από τις ενώσεις εξουδετερώνονται με $NaOH$**;**
ii. Ποια από τις ενώσεις αντιδρά με Na_2CO_3**;**
Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των σχετικών αντιδράσεων.
γ) Να διατάξετε τις συζυγείς βάσεις των παραπάνω οξέων κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Με βάση τη θεωρία που αναπτύξαμε παραπάνω, έχουμε:

$$CH_3COOH > C_6H_5OH > CH_3CH_2OH > CH_3C{\equiv}CH$$

β) i. Με $NaOH$ αντιδρούν (εξουδετερώνονται) οι ενώσεις: CH_3COOH και C_6H_5OH.
ii. Διασπά τα ανθρακικά άλατα (π.χ. το Na_2CO_3) μόνο το CH_3COOH.

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

γ) $CH_3COO^- < C_6H_5O^- < CH_3CH_2O^- < CH_3C{\equiv}C^-$

Όσο πιο ασθενές είναι το συζυγές οξύ, τόσο πιο ισχυρή η συζυγής βάση!

2. Να γραφούν χημικές εξισώσεις της επίδρασης H_2O **στις παρακάτω οργανικές ενώσεις:**
α) βενζοϊκό οξύ (C_6H_5COOH**).**
β) αιθυλαμίνη ($CH_3CH_2NH_2$**).**
γ) φαινόλη (C_6H_5OH**).**
δ) αιθυλομαγνησιοϊωδίδιο (CH_3CH_2MgI**).**
ε) αιθοξείδιο του νατρίου (CH_3CH_2ONa**).**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Το βενζοϊκό οξύ, C_6H_5COOH, είναι ασθενές οξύ και στα υδατικά του διαλύματα ιοντίζεται μερικά παρέχοντας ιόντα H_3O^+:

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

β) Η αιθυλαμίνη είναι ασθενής βάση και στα υδατικά της διαλύματα ιοντίζεται παρέχοντας ιόντα OH^-:

$$CH_3CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2NH_3^+ + OH^-$$

γ) Η φαινόλη, C_6H_5OH είναι πολύ ασθενές οξύ και στα υδατικά της διαλύματα ιοντίζεται πολύ ασθενώς, παρέχοντας ιόντα H_3O^+:

$$C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$$

δ) Το αιθυλομαγνησιοϊωδίδιο, CH_3CH_2MgI, είναι αντιδραστήριο Grignard και λειτουργεί ως ισχυρή βάση κατά Brönsted - Lowry. Έτσι, με επίδραση νερού παράγει αλκάνιο:

$$CH_3CH_2MgI + H_2O \longrightarrow CH_3CH_3 + Mg(OH)I$$

ε) Το αιθοξείδιο του νατρίου, CH_3CH_2ONa, διαθέτει το ανιόν $CH_3CH_2O^-$, που είναι πολύ ισχυρή βάση (πιο ισχυρή από το OH^-) και μετατρέπεται μονόδρομα στην CH_3CH_2OH που είναι το συζυγές της οξύ:

$$CH_3CH_2ONa + H_2O \longrightarrow CH_3CH_2OH + NaOH$$

3. 12 **g μιας άκυκλης κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης** Α **αντέδρασαν πλήρως με την απαιτούμενη ποσότητα** Na**. Από την αντίδραση αυτή ελευθερώθηκαν** 2,24 L **αερίου** (Β)**, μετρημένα σε** STP**, ενώ προέκυψε και στερεό οργανικό προϊόν** Γ**. Το στερεό αυτό διαλύθηκε στη συνέχεια σε νερό, σχηματίζοντας διάλυμα** Δ **με έντονα βασική συμπεριφορά.**

α) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της Α**;**

β) Να εξηγήσετε τη βασική συμπεριφορά του διαλύματος Δ**, αναγράφοντας τις χημικές εξισώσεις των σχετικών αντιδράσεων.**

γ) Αν είναι γνωστό ότι τα 12 g **της αλκοόλης** Α **αποχρωματίζουν το πολύ** 80 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ 1 M **οξινισμένου με** H_2SO_4**, ποιος είναι ο συντακτικός της τύπος;**

ΛΥΣΗ

α) Έστω $C_vH_{2v+1}OH$ η αλκοόλη Α και x mol η ποσότητά της.

$$x = \frac{12}{14v+18}$$

$$2C_vH_{2v+1}OH + 2Na \longrightarrow \overset{\Gamma}{2C_vH_{2v+1}ONa} + H_2\uparrow$$

Η ποσότητα του αερίου Β (H_2) που προκύπτει είναι: $n = 2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$ mol, οπότε από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι η ποσότητα της αλκοόλης Α είναι 0,2 mol. Επομένως:

$$x = \frac{12}{14v+18} = 0{,}2 \Rightarrow 14v+18 = 60,\ v = 3$$

Η Α διαθέτει τρία άτομα C ανά μόριο, οπότε είναι η 1-προπανόλη ή η 2-προπανόλη.

β) Το στερεό Γ είναι το αλκοξείδιο του νατρίου, C_3H_7ONa. Το υδατικό διάλυμα του Γ στο νερό παρουσιάζεται ισχυρά βασικό, καθώς το ανιόν $C_3H_7O^-$ αποτελεί τη συζυγή βάση της αλκοόλης Α, που είναι πολύ ασθενές οξύ. Έτσι, η παρακάτω ισορροπία είναι πρακτικά πλήρως μετατοπισμένη προς τα δεξιά:

$$C_3H_7ONa + H_2O \longrightarrow C_3H_7OH + NaOH$$

γ) Η ένωση Α θα είναι η 1-προπανόλη ή η 2-προπανόλη. Αν είναι η 1-προπανόλη, η εξίσωση της αντίδρασης με το $KMnO_4/H_2SO_4$ είναι η εξής:

$$\underset{0{,}2\text{ mol}}{5CH_3CH_2CH_2OH} + \underset{0{,}16\text{ mol}}{4KMnO_4} + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Ο απαιτούμενος όγκος του διαλύματος $KMnO_4$ θα είναι:

$$V = \frac{0{,}16}{1} = 0{,}16\text{ L} = 160\text{ mL}$$

Καθώς η αλκοόλη Α αποχρωματίζει το πολύ 80 mL διαλύματος $KMnO_4$ θα είναι η 2-προπανόλη. Πράγματι, για τη 2-προπανόλη, έχουμε:

$$5\,CH_3CHCH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3C(=O)CH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

(OH: 0,2 mol; $KMnO_4$: 0,08 mol)

$$V = \frac{0,08}{1} = 0,08\ L = 80\ mL$$

4. Μίγμα δύο κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων έχει μάζα 24 g**. Το μίγμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το** 1ο **μέρος αποχρωματίζει** 40 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ 1 M **οξινισμένο με** H_2SO_4**. Το** 2ο **μέρος απελευθερώνει** 2,24 L **αερίου (σε** STP **συνθήκες) μετά από κατεργασία με την απαιτούμενη ποσότητα** Na_2CO_3**. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των δύο οξέων.**

ΛΥΣΗ

Εφόσον το μίγμα αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ το ένα από τα δύο οξέα θα είναι το HCOOH ($M_r = 46$). Έστω x mol από το HCOOH και y mol από το άλλο καρβοξυλικό οξύ με τύπο RCOOH ή $C_\nu H_{2\nu+1}COOH$ ($M_r = 14\nu + 46$) στο αρχικό μίγμα. Θα ισχύει:

$$46\cdot x + (14\nu + 46)\cdot y = 24 \quad (1)$$

Η ποσότητα του $KMnO_4$ στο διάλυμά του είναι: $n = 1\cdot 0,04 = 0,04$ mol. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης στο 1ο μέρος, έχουμε:

$$5HCOOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 5CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

(HCOOH: 0,1 mol; $KMnO_4$: 0,04 mol)

Άρα: $x/2 = 0,1$, $x = 0,2$ mol. Από τις αντιδράσεις των δύο οξέων με Na_2CO_3, έχουμε:

$$2HCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2HCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

(HCOOH: 0,1 mol; CO_2: 0,05 mol)

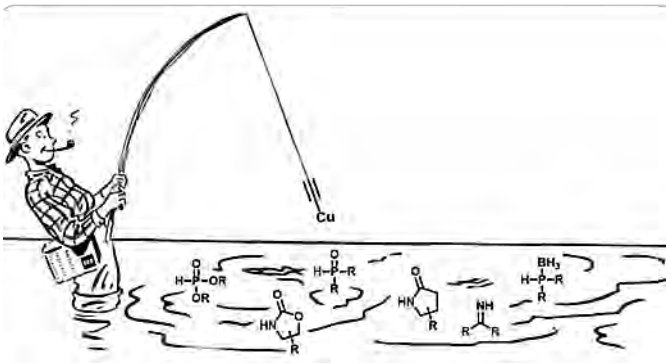
$$2RCOOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2RCOONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

(RCOOH: y/2; CO_2: y/4)

Από τον παραγόμενο όγκο του CO_2, προκύπτει: $(0,05 + y/4)\cdot 22,4 = 2,24$, $y = 0,2$ mol. Τέλος, από την εξίσωση (1):

$$46\cdot 0,2 + (14\nu + 46)\cdot 0,2 = 24,\ 14\nu + 92 = 120,\ \nu = 2$$

Άρα, το άλλο καρβοξυλικό οξύ θα είναι το προπανικό οξύ (CH_3CH_2COOH).



ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

17.1. Ποια από τις παρακάτω ενώσεις δεν ελευθερώνει αέριο με την επίδραση μεταλλικού Na;
Α) $CH_3CH_2CH_2OH$ Β) CH_3CH_2COOH
Γ) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ Δ) $CH_3C{\equiv}CCH_3$

17.2. Δίνονται οι οργανικές ενώσεις: CH_3COOH, C_6H_5OH, CH_3CH_2OH και $CH_3CH_2C{\equiv}CH$. Ποιες από τις ενώσεις αυτές εξουδετερώνονται με NaOH;
Α) Μόνο το CH_3COOH
Β) Η CH_3CH_2OH και η C_6H_5OH
Γ) Το CH_3COOH και η C_6H_5OH
Δ) Και οι τέσσερις ενώσεις εξουδετερώνονται

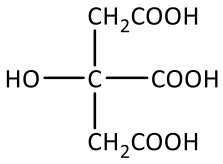
17.3. Με ποια από τα αντιδραστήρια,
i. K, ii. NaOH, iii. Na_2CO_3, iv. $NaHCO_3$ και v. NH_3,
δεν αντιδρά η φαινόλη (C_6H_5OH);
Α) Με το K και το NaOH
Β) Με το NaOH
Γ) Με το Na και το $NaHCO_3$
Δ) Με την NH_3, το Na_2CO_3 και το $NaHCO_3$

17.4. **i.** Η οργανική ουσία, $(CH_3)_2CHONa$ είναι:
Α) αλκοξείδιο Β) φαινοξείδιο (ή φαινολικό άλας)
Γ) ακετυλίδιο Δ) καρβοξυλικό άλας
ii. Η παραπάνω οργανική ένωση παρασκευάζεται:
Α) με επίδραση NaOH σε προπάνιο
Β) με επίδραση Na σε 1-προπανόλη
Γ) με επίδραση NaOH σε 2-προπανόλη
Δ) με επίδραση Na σε 2-προπανόλη

17.5. Οι παρακάτω οργανικές ενώσεις αντιδρούν πλήρως με μεταλλικό Na. Σε ποια περίπτωση θα καταναλωθεί μεγαλύτερη ποσότητα Na;
Α) 1 mol $HC{\equiv}CH$ Β) 1 mol CH_3COOH
Γ) 1 mol CH_3OH Δ) 1 mol $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

17.6. Ίσες ποσότητες (σε mol) των παρακάτω οξέων αντιδρούν πλήρως με Na_2CO_3. Ποιο από τα οξέα παράγει μεγαλύτερο όγκο CO_2 μετρημένο στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας;
Α) C_6H_5COOH Β) $(COOH)_2$
Γ) $CH_3CH(OH)COOH$ Δ) $HCOOH$

17.7. Πόσα mol $H_2(g)$ ελευθερώνονται με την επίδραση περίσσειας Na(s) σε 1 mol κιτρικού οξέος;



Α) 0,5 Β) 1,5 Γ) 2 Δ) 4

17.8. Ποιο από τα παρακάτω υδατικά διαλύματα μπορεί να χρωματιστεί κόκκινο με την προσθήκη σταγόνων του δείκτη βάμμα του ηλιοτροπίου; Σταγόνες βάμματος ηλιοτροπίου χρωματίζουν κόκκινο ένα διάλυμα με pH < 4,5.
Α) $CH_3CH_2OH(aq)$
Β) $CH_3COOH(aq)$
Γ) $CH_3OH(aq)$
Δ) $CH_3COCH_3(aq)$

17.9. Από το σύνολο οργανικών ενώσεων: $CH_3CH{=}CH_2$ (I), CH_3CH_2OH (II), $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ (III), $CH_3CH_2CH_2NH_2$ (IV) και $CH_3C{\equiv}CCH_3$ (V):
i. παρέχουν ίζημα με επίδραση $CuCl/NH_3$:
Α) μόνο η III Β) μόνο η I
Γ) η I και η III Δ) η I, η III και η V
ii. αντιδρούν με μεταλλικό Na εκλύοντας H_2:
Α) η I και η III Β) οι II και III
Γ) μόνο η III Δ) άλλες (προσδιορίστε)
iii. εξουδετερώνονται από υδατικό διάλυμα HCl:
Α) οι II και III Β) μόνο η IV
Γ) οι II και IV Δ) άλλες (προσδιορίστε)

17.10. Τα ανιόντα, $CH_3C{\equiv}C^-$ και $CH_3CH_2O^-$ είναι:
Α) πολύ ασθενείς βάσεις, πιο ασθενείς και από το νερό
Β) πολύ ισχυρές βάσεις, πιο ισχυρές και από το OH^-
Γ) πολύ ασθενή οξέα, αλλά πιο ισχυρά από το νερό
Δ) πολύ ισχυρά οξέα, πιο ισχυρά και από το H_3O^+

17.11. Σε ένα από τα παρακάτω ζεύγη αντιδρούν και οι δύο χημικές ενώσεις με NaOH. Να επιλέξετε το σωστό ζεύγος.
Α) CH_3COOH, C_6H_5OH
Β) CH_3COOH, CH_3OH
Γ) C_6H_5OH, CH_3OH
Δ) CH_3OH, $CH_3C{\equiv}CH$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

17.12. Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν είναι η ισχυρότερη ως οξύ;
Α) C_6H_5OH
Β) CH_3OH
Γ) CH_3CH_2OH
Δ) $(CH_3)_3COH$

17.13. Να αντιστοιχήσετε καθένα από τα αντιδραστήρια της στήλης (II) με μία μόνο από τις οργανικές ενώσεις τις στήλης (I) με τις οποίες αντιδρούν.

	I		II
Α.	$CH_3C{\equiv}CH$	1.	Na
Β.	CH_3COOH	2.	NaOH
Γ.	CH_3NH_2	3.	$NaHCO_3$
Δ.	CH_3MgCl	4.	HCl
Ε.	C_6H_5OH	5.	H_2O

17.14. Να γίνει αντιστοίχιση καθενός από τα αντιδραστήρια της στήλης (ΙΙ) με μία από τις οργανικές ενώσεις της στήλης (Ι) και να γραφούν οι πλήρεις χημικές εξισώσεις.

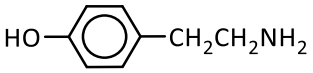
	I		II
Α.	C_6H_5COOH	1.	KOH
Β.	$CH_3CH_2NH_2$	2.	$NaHCO_3$
Γ.	CH_3CH_2OH	3.	HBr
Δ.	C_6H_5OH	4.	Na

17.15. Να χαρακτηρίσετε τις προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές (Σ) ή όχι. Να αιτιολογήσετε τις επιλογές σας.
Α) Αν προσθέσουμε μεταλλικό Na σε καθένα από τρία ποτήρια που περιέχουν αιθανικό οξύ, φαινόλη και αιθανόλη θα παρατηρήσουμε ότι εκλύεται αέριο και στα τρία ποτήρια.
Β) Όλα τα αλκίνια με μοριακό τύπο C_4H_6 αντιδρούν με $CuCl/NH_3$ παρέχοντας καστανοκόκκινο ίζημα.
Γ) Οι αμίνες εξουδετερώνονται μόνο από ισχυρά οξέα.
Δ) Από την χημική εξίσωση: $RO^- + H_2O \rightarrow ROH + OH^-$, προκύπτει ότι οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες εμφανίζουν πολύ ασθενή όξινο χαρακτήρα.

17.16. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους για τις πρωτοταγείς αμίνες που αντιστοιχούν στον τύπο C_3H_9N, καθώς και τις εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την επίδραση HCl σε καθεμία από τις αμίνες αυτές.

17.17. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις εξουδετέρωσης της CH_3NH_2 με: α) HCl, β) CH_3COOH, γ) H_2SO_4.

17.18. Η τυραμίνη είναι γνωστή φαρμακευτική ουσία, που προκαλεί υψηλή πίεση στο αίμα και ταχυκαρδία και έχει τον τύπο που ακολουθεί.



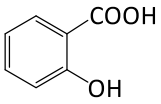
Να γράψετε τις εξισώσεις των αντιδράσεων της τυραμίνης με i. HCl και ii. NaOH.

17.19. Αλκένιο (Α) αντιδρά με HBr και προκύπτει το (Β) ως μοναδικό προϊόν. Το (Β) αντιδρά με Mg σε απόλυτο αιθέρα και προκύπτει το αντιδραστήριο Grignard (Γ) το οποίο με επίδραση νερού παράγει $CH_3CH_2CH_2CH_3(g)$. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β και Γ;

17.20. Δίνονται οι οργανικές ενώσεις που έχουν όξινες ιδιότητες: CH_3COOH, C_6H_5OH, $CH_3C{\equiv}CH$ και CH_3CH_2OH.
α) Να τις κατατάξετε κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος ως οξέα, παρεμβάλλοντας και το H_2O.
β) Να γράψετε τις συζυγείς τους βάσεις και να τις κατατάξετε κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

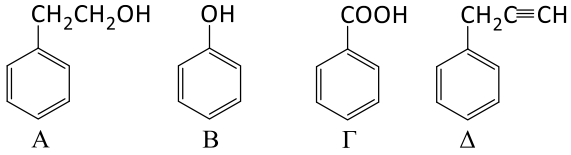
17.21. Το βενζοϊκό νάτριο (C_6H_5COONa) είναι συντηρητικό σε τρόφιμα και αναψυκτικά. Να γράψετε τρεις χημικές εξισώσεις με τις οποίες να προκύπτει το βενζοϊκό νάτριο από το βενζοϊκό οξύ.

17.22. Οργανική ένωση έχει τον εξής συντακτικό τύπο:

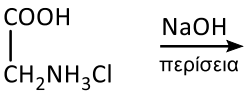


Πώς αντιδρά η ένωση αυτή με τα αντιδραστήρια που ακολουθούν; Να γραφούν όλες οι σχετικές χημικές εξισώσεις.
α) Περίσσεια NaOH. β) Περίσσεια Na. γ) $KHCO_3$.

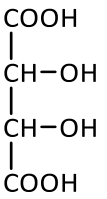
17.23. Να ταξινομήσετε τις οργανικές ενώσεις Α, Β, Γ και Δ που ακολουθούν κατά σειρά αυξανόμενης τιμής pK_a. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



17.24. Να συμπληρώσετε την αντίδραση που ακολουθεί:



17.25. Το τρυγικό οξύ είναι ένα από τα βασικά οξέα του κρασιού και έχει το διπλανό συντακτικό τύπο. Με ποια αναλογία mol αντιδρά πλήρως το τρυγικό οξύ με τη φαρμακευτική σόδα ($NaHCO_3$);



Α) 1 : 2 Β) 4 : 1
Γ) 2 : 1 Δ) 1 : 4
Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας με την αναγραφή και της πλήρους χημικής αντίδρασης.

17.26. Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων του CH_3COOH με τα παρακάτω αντιδραστήρια:
α) Na_2CO_3 β) $NaHCO_3$ γ) H_2O
δ) NaOH ε) Na στ) Ca

17.27. Η χαρακτηριστική οσμή των ψαριών οφείλεται στο σχηματισμό της τριμεθυλαμίνης, $(CH_3)_3N$, η οποία μπορεί να ελαττωθεί με την προσθήκη λεμονιού που περιέχει κιτρικό οξύ, ένα τρικαρβοξυλικό οξύ. Να εξηγήσετε το λόγο της ελάττωσης αυτής της οσμής.

17.28. 0,5 mol οργανικής ένωσης (Χ) κατεργάζεται με περίσσεια μεταλλικού Na και προκύπτει 1 mol $H_2(g)$. Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν μπορεί να είναι η ένωση (Χ);

Α) $CH{\equiv}CH$ Β) $HOCH_2COOH$

Γ) $(COOH)_2$ Δ)

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας με την αναγραφή της σχετικής χημικής εξίσωσης.

Για καλούς… λύτες

17.29. Το δευτέριο (^{2}H ή D), ένα σταθερό ισότοπο του υδρογόνου, απαντάται στη φύση σε αναλογία 1 άτομο D σε κάθε 6420 άτομα H και σχηματίζει το λεγόμενο βαρύ νερό (D_2O) το οποίο λειτουργεί χημικά με παρόμοιο τρόπο όπως το συνηθισμένο H_2O. Πώς μπορούμε να αντικαταστήσουμε το άτομο H του τριπλού δεσμού στην ένωση,

CH_2=CH−C≡CH (βινυλακετυλένιο)

με το δευτέριο (D); Να επιλέξετε τα κατάλληλα αντιδραστήρια και να γράψετε τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

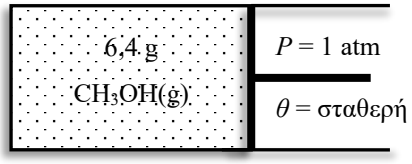
17.30. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β και Γ με βάση τις παρακάτω πληροφορίες.
α) Η ένωση Α έχει τύπο $C_3H_6O_2$ και με κατεργασία με Na_2CO_3 ελευθερώνει αέριο.
β) Το αντιδραστήριο Grignard Β με επίδραση νερού παράγει μεθυλοπροπάνιο.
γ) Η ένωση Γ έχει τύπο C_4H_6 και με κατεργασία με αμμωνιακό διάλυμα CuCl σχηματίζει ίζημα.

17.31. Η γλυκίνη, H_2NCH_2COOH, είναι το απλούστερο αμινοξύ. Ποιες χημικές εξισώσεις περιγράφουν την επίδραση: i. HCl, ii. NaOH, iii. Na_2CO_3, στο αμινοξύ αυτό;

Για δυνατούς… λύτες

17.32. 5,2 g αερίου αλκινίου αντιδρούν πλήρως με περίσσεια Na(s) και προκύπτουν 4,48 L αερίου σε STP. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος του αλκινίου;

17.33. Το δοχείο του σχήματος βρίσκεται υπό σταθερή θερμοκρασία και περιέχει αρχικά 6,4 g ατμών μεθανόλης, CH_3OH(g). Στο δοχείο αυτό εισάγουμε 0,46 g Na(s), οπότε παρατηρούμε ότι το έμβολο μετακινείται αργά και σταθεροποιείται τελικά σε μία ορισμένη θέση.



α) Να εξηγήσετε για ποιο λόγο μετακινήθηκε το έμβολο και προς ποια κατεύθυνση.
β) Να υπολογίσετε τη σύσταση των αερίων που περιέχονται τελικά στο δοχείο.
γ) Να εξετάσετε πώς θα μεταβληθεί η θέση του εμβόλου (προς τα δεξιά, προς τα αριστερά, καμία μεταβολή) αν μετά από την εισαγωγή του Na(s) εισάγουμε στο δοχείο την απαιτούμενη ποσότητα H_2O. Οι όγκοι των μη αερίων σωμάτων είναι αμελητέοι.

17.34. Ποσότητα οργανικής ένωσης Α του τύπου C_2H_6O χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος κατεργάζεται με περίσσεια μεταλλικού Na, οπότε ελευθερώνονται 0,56 L αερίου μετρημένα σε STP. Το 2ο μέρος οξειδώνεται πλήρως με διάλυμα $KMnO_4$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4, οπότε προκύπτει οργανικό προϊόν Β. Όλη η ποσότητα της ένωσης Β διαλύεται σε νερό και στη συνέχεια ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH 1 M.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α και ποια η μάζα της αρχικής ποσότητάς της;
β) Ποιος όγκος διαλύματος $KMnO_4$ απαιτείται για την οξείδωση του 2ου μέρους της ποσότητας της Α;
γ) Ποιος όγκος πρότυπου διαλύματος NaOH χρησιμοποιήθηκε μέχρι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του διαλύματος της ένωσης Β;

17.35. Η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) που περιείχε ποσότητα κρασιού μετατράπηκε μερικά σε ξύδι (CH_3COOH). Για τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας του κρασιού σε CH_3COOH, 50 mL δείγματος κρασιού ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 1 M, οπότε μέχρι το πέρας της ογκομέτρησης καταναλώθηκαν 50 mL από το πρότυπο διάλυμα.
α) Να γράψετε την εξίσωση της αντίδρασης της ογκομέτρησης και να χαρακτηρίσετε την ογκομέτρηση ως οξυμετρία ή αλκαλιμετρία.
β) Να υπολογίσετε την % w/v περιεκτικότητα του κρασιού σε CH_3COOH.
γ) Άλλα 50 mL δείγματος του ίδιου κρασιού κατεργάζονται με την απαιτούμενη ποσότητα Na_2CO_3. Ποιος όγκος αερίου (μετρημένος σε STP) ελευθερώθηκε κατά τη διαδικασία αυτή;
Να θεωρηθεί ότι το μόνο οξύ που υπάρχει στο δείγμα του κρασιού είναι το CH_3COOH.

17.36. Διάλυμα όγκου 1 L περιέχει τα καρβοξυλικά οξέα HCOOH 0,05 M και CH_3COOH 0,5 M. Στο διάλυμα αυτό προστίθεται περίσσεια Mg. Να υπολογίσετε τον όγκο του εκλυόμενου αερίου σε πρότυπες συνθήκες (STP).

[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

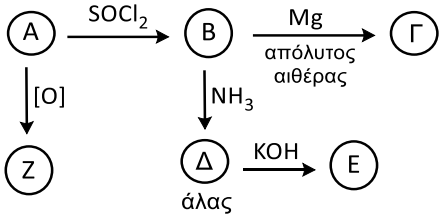
17.37. Ισομοριακό μίγμα δύο κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων έχει μάζα 13,4 g. Το μίγμα αντιδρά πλήρως με την απαιτούμενη ποσότητα Na_2CO_3 και προκύπτουν 2,24 L αερίου σε STP.
α) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των δύο καρβοξυλικών οξέων;
β) Πώς μπορεί να ταυτοποιηθεί το αέριο που προκύπτει από την παραπάνω αντίδραση;

17.38. Ισομοριακό μίγμα CH_3COOH και ενός άλλου κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος (Χ) έχει μάζα 13,4 g. Το μίγμα αντιδρά πλήρως με μεταλλικό Mg και προκύπτουν συνολικά 2,24 L αερίου (μετρημένα σε STP). Ποιος ο συντακτικός τύπος του άγνωστου οξέος (Χ);

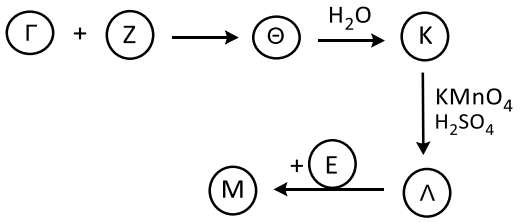
17.39. 17 g αλκυλοϊωδίδιου (ένωση Χ) αντιδρούν πλήρως με Mg σε απόλυτο αιθέρα και το αντιδραστήριο Grignard που σχηματίζεται αντιδρά πλήρως με H_2O. Προκύπτει έτσι αέριο οργανικό προϊόν (Υ) όγκου 2,24 L σε STP.
α) Ποιος ο τύπος του οργανικού προϊόντος (Υ);
β) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης (Χ);

17.40. Ποσότητα ακόρεστου μονοκαρβοξυλικού οξέος (Χ) μάζας 3,6 g αντιδρά πλήρως με $CaCO_3$ και προκύπτουν 560 mL αερίου μετρημένα σε STP.
α) Να προσδιοριστεί η σχετική μοριακή μάζα του ακόρεστου οξέος (Χ).
β) Άλλα 3,6 g του οξέος (Χ) αποχρωματίζουν το πολύ 50 mL διαλύματος Br_2 σε CCl_4 περιεκτικότητας 16% w/v.
i. Να εξηγήσετε γιατί το οξύ (Χ) περιέχει αποκλειστικά ένα διπλό δεσμό στο μόριό του.
ii. Να γράψετε το συντακτικό τύπο του οξέος (Χ).

17.41. Δίνεται η παρακάτω σειρά χημικών αντιδράσεων:



Η ένωση Z είναι η πιο δραστική καρβονυλική ένωση στις αντιδράσεις προσθήκης.



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ, Μ.
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

.....

.....

.....

.....

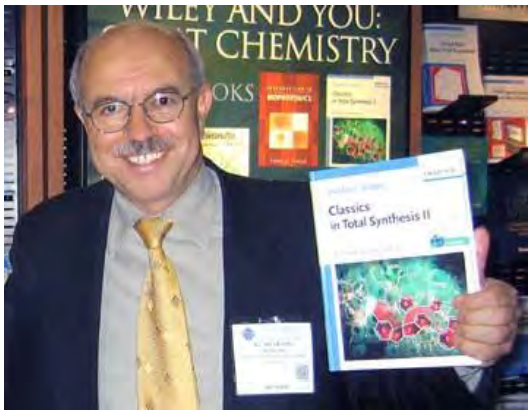
.....

.....

.....

.....

Χημεία και… τέρατα: «Ο μάγος!»



Ο κυπριακής καταγωγής Κυριάκος Νικολάου, ο «μάγος των οργανικών συνθέσεων», όπως έχει χαρακτηριστεί από την επιστημονική κοινότητα, θεωρείται θεμελιωτής της διαδικασίας «ολικής σύνθεσης» και πατέρας πολύπλοκων ουσιών και φαρμακευτικών σκευασμάτων για την καταπολέμηση ασθενειών όπως ο καρκίνος, οι λοιμώξεις και τα καρδιοαγγειακά νοσήματα. Για τη λαμπρή του πορεία στο χώρο της οργανικής χημείας, τα τελευταία χρόνια ο Κυριάκος Νικολάου κατατάσσεται από το Science Watch στους 10 κορυφαίους χημικούς παγκοσμίως.

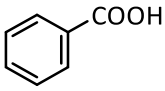
Γεννήθηκε το 1946 στην Κύπρο. Ξεκίνησε τις σπουδές του το 1964 στη Βρετανία και έκανε μεταπτυχιακές και διδακτορικές σπουδές στα πανεπιστήμια Columbia και Harvard των Η.Π.Α. Διετέλεσε πρόεδρος του τμήματος Χημείας στο Ερευνητικό Ινστιτούτο Scripps, το οποίο και ίδρυσε, επικεφαλής της έδρας Χημικής Βιολογίας και καθηγητής Χημείας στο Πανεπιστήμιο του Σαν Ντιέγκο της Καλιφόρνια. Από το 2013 βρίσκεται στο Rice University του Τέξας.

Το 1994 ήταν ο πρώτος στον κόσμο που κατάφερε μαζί με την ομάδα του να παρασκευάσει στο εργαστήριο την ταξόλη, ένα πολύπλοκης δομής μόριο, το πλέον διαδεδομένο αντικαρκινικό φάρμακο.



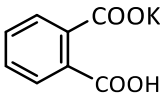
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 17

Α. Να συμπληρωθούν οι χημικές εξισώσεις που ακολουθούν:



+ Zn ⟶

.....



+ NaOH ⟶

.....

$CH_3COOH + CaCO_3 \longrightarrow$

.....

$CH_3CH(CH_3)COOH + NaHCO_3 \longrightarrow$

.....

$C_6H_5OH + Na \longrightarrow$

.....

$C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow$

.....

$CH_3CH_2CH_2OH + Na \longrightarrow$

.....

$CH{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \longrightarrow$

.....

$CH_3C{\equiv}CH + Na \longrightarrow$

.....

$CH_3CH(CH_3)MgCl + H_2O \longrightarrow$

.....

$CH_3CH(CH_3)CH_3 + H_2O \longrightarrow$

.....

$CH_3C{\equiv}CNa + H_2O \longrightarrow$

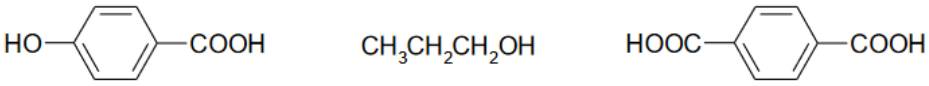
.....

$CH_3NH_2 + HBr \longrightarrow$

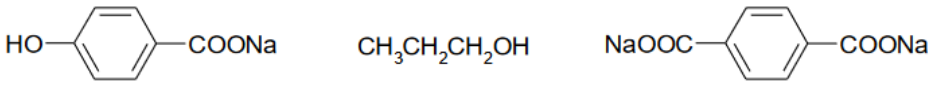
.....

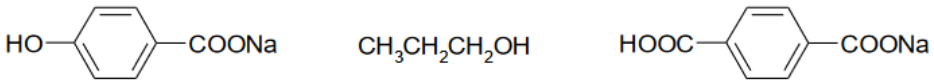
$CH_3NH_2 + CH_3COOH \longrightarrow$

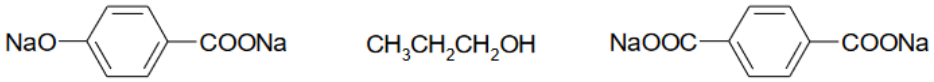
Β. Διάλυμα περιέχει τις τρεις παρακάτω οργανικές ενώσεις.

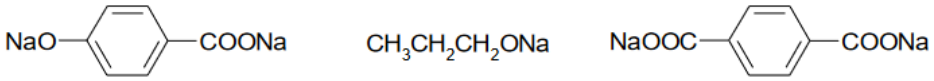


Το διάλυμα κατεργάζεται με περίσσεια διαλύματος NaOH. Το τελικό αποτέλεσμα είναι διάλυμα που περιέχει:

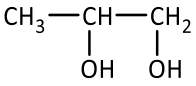
Α) 

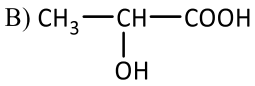
Β) 

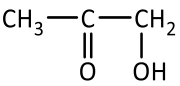
Γ) 

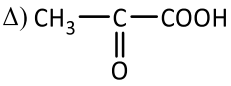
Δ) 

Γ. 1 g δείγματος μιας οργανικής ένωσης (Χ) αντιδρά πλήρως με Na_2CO_3 και προκύπτει αέριο όγκου V (σε STP). Αν η ίδια ποσότητα της ένωσης (Χ) αντιδράσει πλήρως με Na προκύπτει αέριο όγκου $2V$ (σε STP). Ποια από τις παρακάτω ενώσεις μπορεί να είναι η ένωση (Χ);

Α) 

Β) 

Γ) 

Δ) 

Να αιτιολογήσετε την επιλογή σας αναγράφοντας τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

.....

.....

.....

Δ. Διαθέτουμε ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Χ και θέλουμε να προσδιορίσουμε τον συντακτικό της τύπο. Για το σκοπό αυτό 8,8 g της Χ κατεργάζονται με περίσσεια μεταλλικού Na, οπότε προκύπτουν 1,12 L αερίου μετρημένα σε STP.

α) Να δείξετε ότι η αλκοόλη Χ έχει μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$.

β) Αν είναι γνωστό ότι η αλκοόλη Χ δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$, ποιος είναι ο συντακτικός της τύπος;

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....





18
Αλογονοφορμική Αντίδραση
Διακρίσεις - Ταυτοποιήσεις

ΘΕΜΑΤΑ ΘΕΩΡΙΑΣ

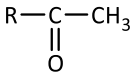
1. Αλογονοφορμική αντίδραση

Η αλογονοφορμική αντίδραση ανακαλύφθηκε το 1822 και είναι μία από τις πιο παλιές οργανικές αντιδράσεις.

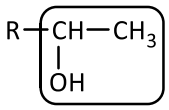
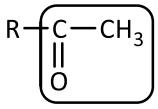
Πρόκειται για μία από παλαιότερες οργανικές αντιδράσεις με την οποία προκύπτει χλωροφόρμιο ($CHCl_3$), βρωμοφόρμιο ($CHBr_3$) ή ιωδοφόρμιο (CHI_3).

α) Ποιες ενώσεις δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση;
Η αλογονοφορμική αντίδραση συμβαίνει με την επίδραση αλογόνων (Cl_2 ή Br_2 ή I_2) παρουσία καυστικών αλκαλίων (NaOH ή KOH) σε:

Οι κετόνες του τύπου:

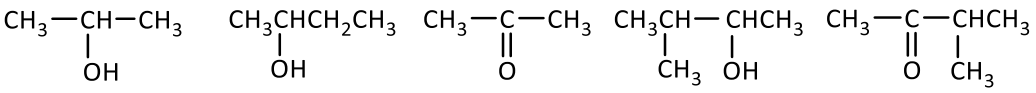


αναφέρονται και ως μεθυλοκετόνες.

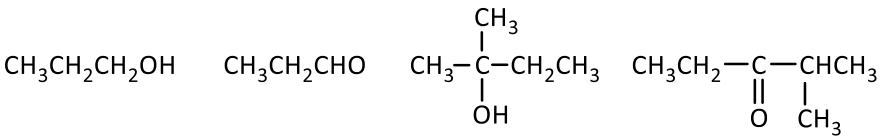
Αλκοόλες του τύπου:  ή καρβονυλικές ενώσεις του τύπου: 

Αν R = H προκύπτει η πιο απλή αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση και η μοναδική πρωτοταγής, η αιθανόλη (CH_3CH_2OH). Επίσης, προκύπτει η μοναδική αλδεΰδη, που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, η αιθανάλη (CH_3CHO).

Την αλογονοφορμική αντίδραση δίνουν π.χ. οι ενώσεις:

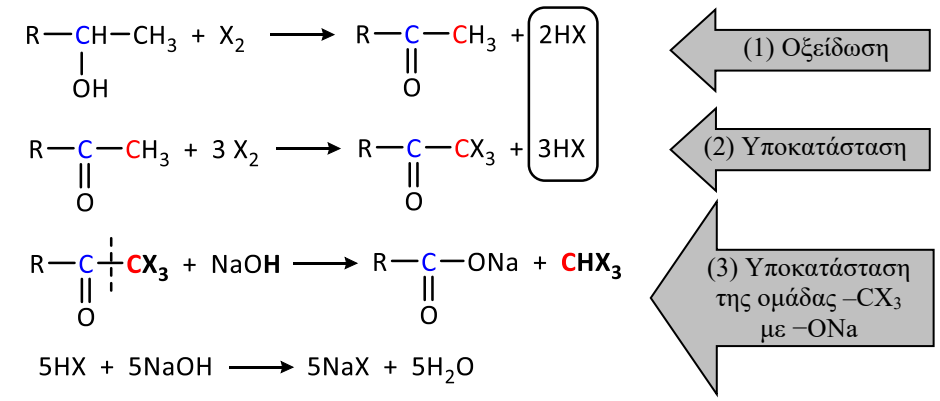


Αντίθετα, **δεν δίνουν** την αλογονοφορμική αντίδραση π.χ. οι ενώσεις:



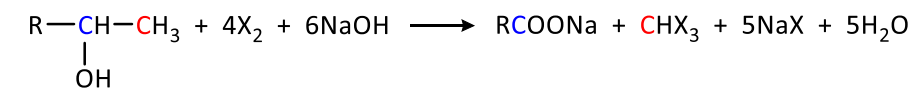
β) Ποια είναι τα στάδια της αλογονοφορμικής αντίδρασης;
Η αλογονοφορμική αντίδραση περιλαμβάνει τρία στάδια αν πρόκειται για αλκοόλη και δύο στάδια αν πρόκειται για καρβονυλική ένωση (CH_3CHO ή μεθυλοκετόνη). Το 1ο στάδιο είναι η μετατροπή της αλκοόλης στην αντίστοιχη καρβονυλική ένωση (οξείδωση), στο 2ο στάδιο γίνεται υποκατάσταση 3 ατόμων υδρογόνου από άτομα αλογόνου, ενώ στο 3ο στάδιο γίνεται η παραγωγή του αλογονοφορμίου ($CHCl_3$, $CHBr_3$ ή CHI_3) με διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας.

Στον τρόπο γραφής της αλογονοφορμικής αντίδρασης που ακολουθεί, τα 5 μόρια HX που παράγονται στα 2 πρώτα στάδια εξουδετερώνονται από το υπάρχον NaOH (η εξουδετέρωση δε θεωρείται επί πλέον στάδιο, καθώς γίνεται παράλληλα):

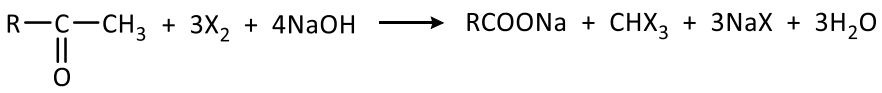


Τα στάδια αυτά δεν περιγράφουν το μηχανισμό της αντίδρασης.

Η αλογονοφορμική αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί ως αυτοκαταλυτική καθώς το HX που παράγεται στα πρώτα στάδια λειτουργεί ως καταλύτης της όλης αντίδρασης.



Η συνολική εξίσωση της αλογονοφορμικής αντίδρασης για καρβονυλικές ενώσεις (λείπει το 1ο στάδιο) είναι η εξής:



γ) Για την αλογονοφορμική αντίδραση πρέπει να γνωρίζουμε και τα εξής:

i. Αν το αλογόνο που χρησιμοποιείται είναι το I_2, προκύπτει το ιωδοφόρμιο, **CHI_3, που είναι κίτρινο στερεό ίζημα**. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να συμπεράνουμε οπτικά αν μια οργανική ένωση δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση (τεστ ιωδοφορμίου).

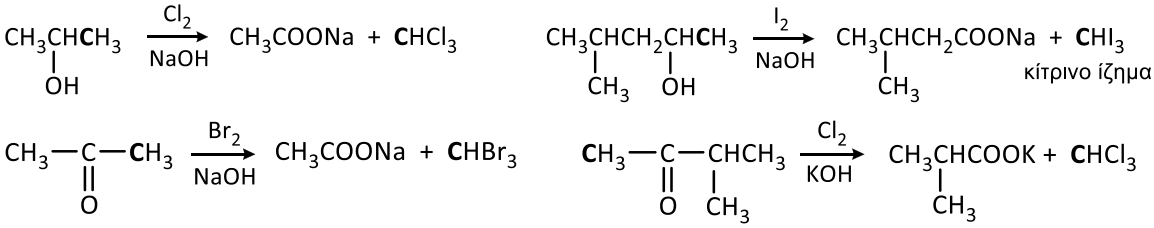
ii. Η αλογονοφορμική αντίδραση συνεπάγεται αποικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας κατά ένα άτομο **C**, αυτό που πηγαίνει στο **C**HX_3.

iii. Στην περίπτωση καρβονυλικής ένωσης τα στάδια είναι μόνο δύο και οι συντελεστές στα αντιδρώντα της συνολικής εξίσωσης είναι 3 για το Cl_2 και 4 για το NaOH.

iv. Πώς από το προϊόν «μαντεύουμε» την αρχική αλκοόλη ή την κετόνη που έδωσε την αλογονοφορμική; Προσέξτε πώς μετασχηματίζεται η αρχική ένωση ώστε να προκύψει το άλας RCOONa: «Φεύγει» το $-CH_3$ και στη θέση του εμφανίζεται το $-ONa$:

Το χλωροφόρμιο ($CHCl_3$) και το ($CHBr_3$) είναι υγρά, ενώ το (CHI_3) είναι **κίτρινο** στερεό και καταβυθίζεται ως ίζημα.

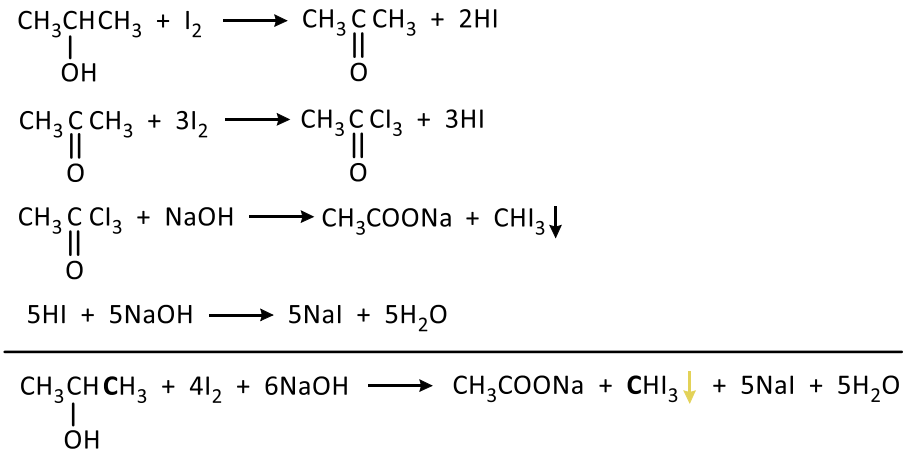
Στην αλογονοφορμική αντίδραση έχουμε αποικοδόμηση της ανθρακικής αλυσίδας, καθώς ένα άτομο C μεταφέρεται στο CHX_3.



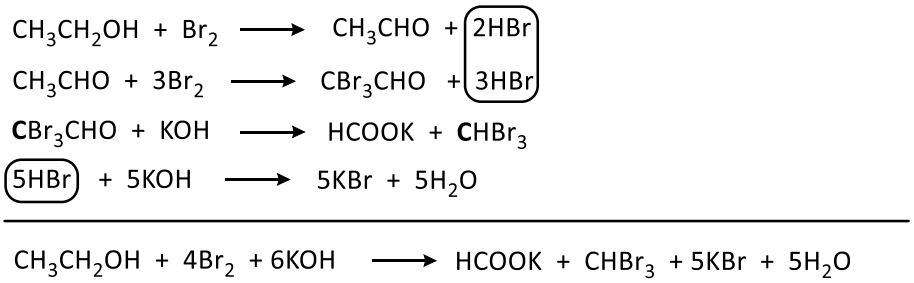
Φανταστείτε επίσης τον τύπο της αλκοόλης ή της καρβονυλικής ένωσης, αν γνωρίζετε τον τύπο του οργανικού άλατος: «Διώχνουμε» το $-ONa$ του οργανικού άλατος και στη θέση του βάζουμε το $-CH_3$. Προκύπτει έτσι η καρβονυλική ένωση. Όσο για την αλκοόλη, προκύπτει από την αντίστοιχη κετόνη με την εισαγωγή δύο επιπλέον ατόμων H.

Παραδείγματα: Στάδια και συνολικές εξισώσεις

1) Επίδραση I_2/NaOH σε 2-προπανόλη



2) Επίδραση Br_2/KOH σε αιθανόλη



2. Διακρίσεις ταυτοποιήσεις - Ορισμοί

Διάκριση μιας ένωσης είναι μια δοκιμασία (αντίδραση) που μας επιτρέπει να διακρίνουμε δύο ή περισσότερες οργανικές ενώσεις μεταξύ τους.

Για να είναι αποτελεσματική μία τέτοια αντίδραση θα πρέπει να:

- Πραγματοποιείται σχετικά εύκολα.
- Συνεπάγεται κάποιο οπτικό αποτέλεσμα (έκλυση αερίου, αλλαγή χρώματος ενός διαλύματος, παραγωγή ιζήματος).

Ταυτοποίηση είναι η διαδικασία για τον καθορισμό του συντακτικού τύπου μιας ένωσης, όταν είναι γνωστός ο μοριακός τύπος της ένωσης, καθώς και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητές της.

3. Χαρακτηριστικές περιπτώσεις διακρίσεων

α) Υδρογονάνθρακες. Για τη διάκριση των κορεσμένων από τους ακόρεστους υδρογονάνθρακες ή γενικότερα των κορεσμένων από τις ακόρεστες ενώσεις χρησιμοποιούμε διάλυμα Br_2 σε CCl_4. Το διάλυμα αυτό έχει καστανοκόκκινο χρώμα και αποχρωματίζεται αν σ' αυτό επιδράσει η στοιχειομετρικά απαιτούμενη ποσότητα (ή περίσσεια) μιας ακόρεστης ένωσης.

Υπολογίζοντας τον αριθμό mol Br_2 που καταναλώνεται ανά mol του ακόρεστου υδρογονάνθρακα μπορούμε να κάνουμε διάκριση μεταξύ μίας ένωσης που περιέχει ένα διπλό δεσμό (π.χ. αλκένιο) και μίας ένωσης που περιέχει ένα τριπλό δεσμό ή και δύο διπλούς δεσμούς (αλκίνιο ή αλκαδιένιο, αντίστοιχα). Συνήθως, όμως, δεν χρησιμοποιούμε υπολογισμούς για τη διάκριση μιας ουσίας από μία άλλη.

Τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της αλυσίδας (RC≡CH) αντιδρούν με $CuCl/NH_3$ παρέχοντας χαρακτηριστικά ιζήματα του τύπου RC≡CCu (ή CuC≡CCu προκειμένου για το αιθίνιο):

$$RC{\equiv}CH + CuCl + NH_3 \longrightarrow RC{\equiv}CCu\downarrow + NH_4Cl$$

Αντιδρούν επίσης με μεταλλικό Na ή K εκλύοντας αέριο H_2:

$$RC{\equiv}CH + Na \longrightarrow RC{\equiv}CNa + \frac{1}{2} H_2\uparrow$$

Με βάση τις δύο παραπάνω χαρακτηριστικές αντιδράσεις διακρίνουμε τα αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας από άλλους κορεσμένους ή και ακόρεστους υδρογονάνθρακες.

Πώς μπορούμε να διακρίνουμε το 1-βουτίνιο από το 2-βουτίνιο;

β) Αλκοόλες - Αιθέρες. Οι αλκοόλες διακρίνονται γενικά από τους ισομερείς τους αιθέρες με βάση την επίδραση μεταλλικού Na. Αν η ένωση αντιδρά με το Na παράγοντας αέριο H_2 θα είναι αλκοόλη, διαφορετικά θα είναι αιθέρας:

$$2ROH + 2Na \longrightarrow 2RONa + H_2\uparrow$$

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες και οι κορεσμένοι μονοαιθέρες έχουν τον ίδιο Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v+2}O$ ($v \geq 1$ για τις αλκοόλες και $v \geq 2$ για τους αιθέρες).

Οι τριτοταγείς αλκοόλες διακρίνονται από τις πρωτοταγείς και τις δευτεροταγείς αλκοόλες με βάση την αντίδραση της οξείδωσης. Οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν αποχρωματίζουν διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ (δεν οξειδώνονται), ενώ οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αλκοόλες αποχρωματίζουν το ιώδες χρώμα του διαλύματος $KMnO_4$.

Πώς μπορούμε να διακρίνουμε την 1-βουτανόλη από την ισομερή της 2-μεθυλο-2-προπανόλη;

Οι αλκοόλες που δίνουν την ιωδοφορμική αντίδραση διακρίνονται από τις άλλες αλκοόλες (αλλά και από άλλες οργανικές ενώσεις), καθώς παρέχουν χαρακτηριστικό κίτρινο ίζημα (CHI_3), όταν κατεργαστούν με $I_2/NaOH$.

γ) Αλδεΰδες - Κετόνες. Οι αλδεΰδες διακρίνονται από τις κετόνες με βάση την ιδιότητα των αλδεϋδών να οξειδώνονται εύκολα ακόμα και με ήπια οξειδωτικά. Αντίθετα οι κετόνες δεν οξειδώνονται (παρά μόνο κάτω από ειδικές συνθήκες που συνεπάγονται διάσπαση της ανθρακικής τους αλυσίδας). Έτσι οι αλδεΰδες:

- Σχηματίζουν κάτοπτρο Ag με επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens.
- Σχηματίζουν κεραμέρυθρο ίζημα (Cu_2O) με επίδραση του αντιδραστηρίου Fehling.
- Αποχρωματίζουν το διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.

Οι κορεσμένες μονοσθενείς αλδεΰδες και οι κορεσμένες μονοσθενείς κετόνες έχουν τον ίδιο Γ.Μ.Τ.: $C_vH_{2v}O$ ($v \geq 1$ για τις αλδεΰδες και $v \geq 3$ για τις κετόνες).

Ειδικά η αιθανάλη (ή ακεταλδεΰδη, CH_3CHO) μπορεί να διακριθεί από άλλες αλδεΰδες, καθώς δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση. Οι κετόνες που δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση διακρίνονται από άλλες κετόνες με βάση το χαρακτηριστικό κίτρινο ίζημα (CHI_3) που παρέχουν με κατεργασία με διάλυμα $I_2/NaOH$.

δ) Οξέα - Εστέρες. Οι εστέρες διακρίνονται από τα οξέα με βάση τον όξινο χαρακτήρα των οξέων. Έτσι τα οξέα:

- Εμφανίζουν όξινα pH σε υδατικά τους διαλύματα.
- Αλλάζουν το χρώμα των δεικτών (όξινο χρώμα).
- Αντιδρούν με δραστικά μέταλλα εκλύοντας H_2.
- Διασπούν τα ανθρακικά άλατα (π.χ. Na_2CO_3, $NaHCO_3$, $CaCO_3$ κτλ.) εκλύοντας CO_2.

Τα κορεσμένα μονοκαρβοξυλικά οξέα και οι εστέρες έχουν τον ίδιο γενικό τύπο: $C_vH_{2v}O_2$ ($v \geq 1$ για τα οξέα και $v \geq 2$ για τους εστέρες).

Π.χ. αν σε υδατικό διάλυμα στο οποίο η διαλυμένη ουσία μπορεί να είναι οξύ ή εστέρας, προσθέσουμε σταγόνες βάμματος του ηλιοτροπίου και παρατηρήσουμε ότι το διάλυμα μετατρέπεται από μπλε σε κόκκινο, συμπεραίνουμε ότι η ένωση είναι οξύ. Αν ο δείκτης δεν αλλάξει χρώμα, τότε η ένωση είναι εστέρας. Την ίδια διάκριση μπορούμε να επιτύχουμε προσθέτοντας διάλυμα $NaHCO_3$. Αν γίνει αντίδραση και παραχθεί $CO_2(g)$, τότε η «άγνωστη» ένωση είναι οξύ. Αν δεν αντιδράσει, τότε είναι εστέρας.

Ειδικά το μεθανικό οξύ, HCOOH (ή μυρμηκικό οξύ) και το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, διακρίνονται από τα υπόλοιπα καρβοξυλικά οξέα, με βάση τις αναγωγικές τους ιδιότητες καθώς οξειδώνονται σε $CO_2(g)$. Έτσι τα δύο αυτά οξέα:

- Αποχρωματίζουν διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.
- Μεταβάλλουν το χρώμα διαλύματος $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ από πορτοκαλί σε πράσινο.

Η ταυτοποίηση ενός εστέρα γίνεται, συνήθως έμμεσα με βάση τα προϊόντα της υδρόλυσής του (παράγεται οξύ και αλκοόλη) ή της σαπωνοποίησής του (άλας και αλκοόλη).

ε) Διάκριση αλκοολών, φαινολών και καρβοξυλικών οξέων

Ο όξινος χαρακτήρας των αλκοολών (ROH) είναι τόσο ασθενής ($K_a < 10^{-16}$) ώστε οι ενώσεις αυτές να μην εξουδετερώνονται, ενώ το pH των υδατικών τους διαλυμάτων είναι ίσο με 7. Επίσης, καθώς είναι πολύ πιο ασθενή οξέα από το H_2CO_3 δε διασπούν τα ανθρακικά άλατα (δεν εκλύουν CO_2 με κατεργασία π.χ. με Na_2CO_3).

Πώς μπορούμε να διακρίνουμε το βενζοϊκό οξύ από τη φαινόλη;

Αντίθετα τα υδατικά διαλύματα των φαινολών (π.χ. της C_6H_5OH) παρουσιάζονται όξινα, αλλά οι ενώσεις αυτές δεν διασπούν τα ανθρακικά άλατα, καθώς η σταθερά K_a της C_6H_5OH, είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του H_2CO_3.

Σε ορισμένες ειδικές περιπτώσεις μπορεί να χρειαστούν και ειδικές δοκιμασίες, όπως π.χ. pHμετρικό χαρτί για τη διάκριση υδατικών διαλυμάτων με διαφορετικό pH. Σε άλλες περιπτώσεις, όπως στους εστέρες απαιτείται πρώτα σαπωνοποίησή τους και στη συνέχεια ταυτοποίηση των προϊόντων της αντίδρασης.

Τέλος, τα πρώτα μέλη των μονοκαρβοξυλικών οξέων (RCOOH) έχουν K_a της τάξης του 10^{-5} που είναι μεγαλύτερη από αυτήν του H_2CO_3. Έτσι, τα υδατικά τους διαλύματα, παρουσιάζουν όξινο pH και διασπούν τα ανθρακικά άλατα ελευθερώνοντας CO_2.

Γενική μεθοδολογία. Πρακτικά στις ασκήσεις διακρίσεων και ταυτοποιήσεων ελέγχουμε αν η ένωση ή οι ενώσεις που διαθέτουμε δίνουν θετικές δοκιμασίες με τα εξής αντιδραστήρια:

α) $I_2/NaOH$ (ιωδοφορμική αντίδραση).
β) Αντιδραστήριο Fehling ή Tollens (για αλδεΰδες).
γ) $KMnO_4/H_2SO_4$ (για ενώσεις που οξειδώνονται).
δ) $CuCl/NH_3$ (για αλκίνια με τον τριπλό δεσμό στην άκρη).
ε) Br_2/CCl_4 (για ενώσεις που διαθέτουν διπλό ή τριπλό δεσμό).
Αν παρόλα αυτά δεν έχουμε καταλήξει σε συμπέρασμα ελέγχουμε επίσης και τυχόν αντιδράσεις με τα εξής αντιδραστήρια:
στ) Na_2CO_3 ή $NaHCO_3$ (για καρβοξυλικά οξέα).
ζ) Μεταλλικό Na (για ενώσεις με όξινο χαρακτήρα).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΡΩΤΗΣΕΩΝ - ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν δίνει κίτρινο ίζημα με την επίδραση $I_2/NaOH$ **και επίσης δίνει κάτοπτρο** Ag **με την επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens;**

Α) 2-εξανόνη **Β) μεθανάλη**

Γ) ακετόνη (προπανόνη) **Δ) ακεταλδεΰδη (αιθανάλη)**

Ε) αιθανόλη

Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

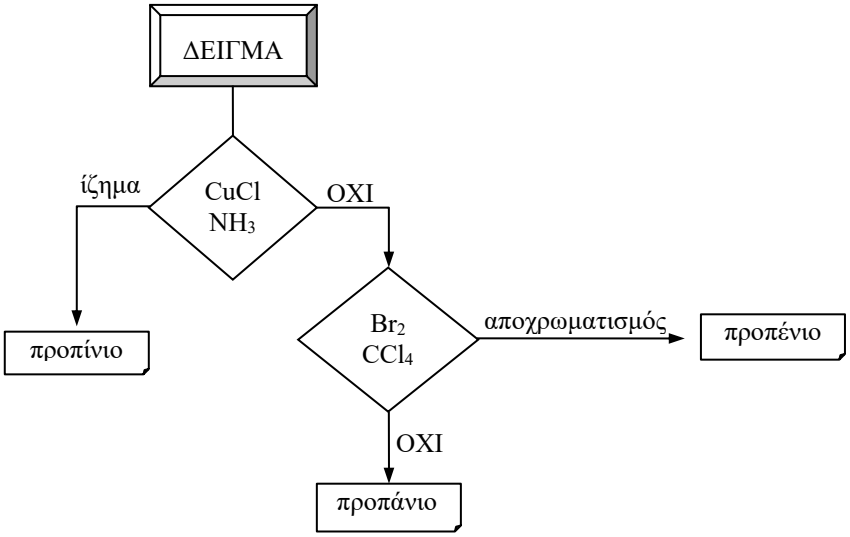
Με το αντιδραστήριο Tollens αντιδρούν μόνο οι αλδεΰδες, δηλαδή η Β και η Δ. Από τις αλδεΰδες αυτές μόνο η αιθανάλη δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση. Επομένως, σωστή επιλογή είναι η Δ.

Αλογονοφορμική αντίδραση: Επίδραση $X_2/NaOH$ (X: Cl, Br, I).
Αντιδραστήριο Tollens: $AgNO_3/NH_3$.

2. Δίνεται δείγμα αέριου υδρογονάνθρακα με την ένδειξη ότι είναι ή το προπάνιο ή το προπένιο ή το προπίνιο. Με ποιες χημικές δοκιμασίες μπορούμε να διαπιστώσουμε ποιο είναι το αέριο δείγμα;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν αντιδρά με μεταλλικό Na (ή δίνει ίζημα με κατεργασία με $CuCl/NH_3$) θα είναι το προπίνιο. Αν δεν είναι το προπίνιο, αλλά αποχρωματίζει διάλυμα $Br_2/\ CCl_4$ θα είναι το προπένιο. Διαφορετικά θα είναι το προπάνιο. Διαγραμματικά:

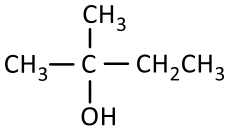


3. Άκυκλη οργανική ένωση (Χ) του τύπου $C_5H_{12}O$ **αντιδρά με μεταλλικό** Na **αλλά δεν οξειδώνεται χωρίς διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας της. Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της ένωσης (Χ);**

Στο μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$ αντιστοιχούν οκτώ ισομερείς αλκοόλες, από τις οποίες μόνο η μία είναι τριτοταγής, η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη. Αντιστοιχούν επίσης και έξι ισομερείς αιθέρες.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Ο τύπος $C_5H_{12}O$ παραπέμπει σε αλκοόλες ή αιθέρες. Επειδή η ένωση αντιδρά με Na ελευθερώνοντας H_2 θα είναι αλκοόλη και καθώς δεν οξειδώνεται θα είναι τριτοταγής αλκοόλη. Η μοναδική τριτοταγής αλκοόλη με τύπο $C_5H_{12}O$ είναι η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη:



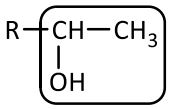
4. Άκυκλος υδρογονάνθρακας X **έχει μοριακό τύπο** C_5H_8**. Ποιος είναι ο υδρογονάνθρακας αυτός, αν είναι γνωστό ότι:**
I. Αντιδρά με Na**, ελευθερώνοντας** $H_2(g)$**.**
II. Αντιδρά με H_2/Ni **προς διακλαδισμένο αλκάνιο.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Εφ' όσον αντιδρά με Na, ελευθερώνοντας H_2 ο υδρογονάνθρακας X θα είναι αλκίνιο και μάλιστα με τον τριπλό δεσμό στην άκρη της ανθρακικής αλυσίδας. Επομένως, πρόκειται για το 1-πεντίνιο ή το 3-μεθυλο-1-βουτίνιο. Επειδή όμως με H_2/Ni παράγει διακλαδισμένο αλκάνιο (το μεθυλοβουτάνιο) πρόκειται για το 3-μεθυλο-1-βουτίνιο.

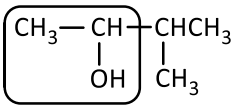
Στο μοριακό τύπο C_5H_8 αντιστοιχούν τρία ισομερή αλκίνια, το 1-πεντίνιο, το 2-πεντίνιο και το 3-μεθυλο-1-βουτίνιο.
Αντιστοιχούν επίσης και έξι αλκαδιένια.

5. Ένωση A **του τύπου** $C_vH_{2v+2}O$ **αντιδρά με** Na **παρέχοντας αέριο** H_2 **ενώ με κατεργασία με** Cl_2/NaOH **παράγει μεθυλοπροπανικό νάτριο και** $CHCl_3$**.**
α) Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της Α.
β) Ισομερές B **της ένωσης** A **αντιδρά με** Na **ελευθερώνοντας αέριο** H_2**, αλλά δεν αποχρωματίζει διάλυμα** $KMnO_4/H_2SO_4$**. Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης** B**;**

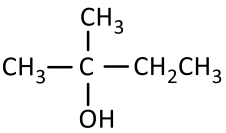
ΑΠΑΝΤΗΣΗ
α) Επειδή η ένωση A αντιδρά με Na παρέχοντας H_2 και επίσης δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση θα είναι αλκοόλη του τύπου:



Επειδή δε το προϊόν της αλογονοφορμικής αντίδρασης είναι το μεθυλοπροπανικό νάτριο, η αλκοόλη θα είναι η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη:



β) Η ένωση B είναι τριτοταγής αλκοόλη, καθώς αντιδρά με Na αλλά δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$. Η μοναδική τριτοταγής αλκοόλη με 5 άτομα C στο μόριό της είναι η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη:



6. Σε φιάλη περιέχεται υγρή ουσία με την ένδειξη ότι είναι ή η CH_3OH **ή η** CH_3CH_2OH **ή ο** $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ **(διαιθυλαιθέρας). Με βάση τις χημικές ιδιότητες των παραπάνω ενώσεων, πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε ποια ένωση περιέχεται στη φιάλη;**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν η ένωση δίνει ίζημα με κατεργασία με $I_2/NaOH$ (ιωδοφορμική αντίδραση) θα είναι η CH_3CH_2OH. Αν δεν δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση αλλά ελευθερώνει αέριο H_2 με κατεργασία με μεταλλικό Na θα είναι η CH_3OH. Διαφορετικά θα είναι ο $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

7. Δίνονται τα παρακάτω τέσσερα ζεύγη οργανικών ενώσεων.

1ο ζεύγος $CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH$ και $CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$

2ο ζεύγος $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$ και $CH_3CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_2CH_3$

3ο ζεύγος $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2COOH$ και $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

4ο ζεύγος $CH_2{=}CH-C_6H_5$ και $CH_3-C_6H_5$

Για καθένα ζεύγος να προτείνετε ένα αντιδραστήριο που να αντιδρά με το 1ο **μέλος παράγοντας εμφανές αποτέλεσμα αλλά όχι με το** 2ο **μέλος. Τα** 4 **αντιδραστήρια πρέπει να είναι διαφορετικά. Για κάθε περίπτωση να σημειώσετε το εμφανές αποτέλεσμα.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

1ο ζεύγος: $CuCl/NH_3$ (το 1ο μέλος δίνει ίζημα).
2ο ζεύγος: $KMnO_4/H_2SO_4$ (το 1ο μέλος αποχρωματίζει το διάλυμα).
3ο ζεύγος: Na_2CO_3 (το 1ο μέλος παράγει αέριο CO_2).
4ο ζεύγος: Br_2/CCl_4 (το 1ο μέλος προκαλεί αποχρωματισμό).

8. Με ποιες χημικές αντιδράσεις μπορούμε να διακρίνουμε αν μία ένωση είναι:
α) CH_3CH_2COOH **ή** $HCOOH$**.**
β) $CH_3CH_2CH_2COOH$ **ή** $CH_2{=}CHCH_2COOH$**.**
γ) $CH_3COOCH_2CH_3$ **ή** $HCOOCH_2CH_2CH_3$**.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Το $HCOOH$ οξειδώνεται προς $CO_2(g)$ αποχρωματίζοντας διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ ενώ το CH_3CH_2COOH, όχι.

β) Μόνο το 3-βουτενικό οξύ αποχρωματίζει διάλυμα Br_2 σε CCl_4, λόγω του διπλού δεσμού C = C που διαθέτει.

γ) Ο οξικός αιθυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_3$) με σαπωνοποίηση παράγει CH_3COONa και CH_3CH_2OH, από τις οποίες η δεύτερη δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση (κίτρινο ίζημα CHI_3, με επίδραση $I_2/NaOH$). Αντίθετα, ο μεθανικός προπυλεστέρας με σαπωνοποίηση δίνει τις ενώσεις $HCOONa$ και $CH_3CH_2CH_2OH$, από τις οποίες καμία δεν δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση.

9. Κορεσμένη οργανική ένωση Α **με μοριακό τύπο** $C_4H_8O_2$ **υδρολύεται παράγοντας ένα οξύ καρβοξυλικό** Β **και μία αλκοόλη** Γ**. Η αλκοόλη** Γ **οξειδώνεται παράγοντας πάλι το οξύ** Β**. Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης** Α**;**

Στο γενικό τύπο $C_vH_{2v}O_2$ αντιστοιχούν καρβοξυλικά οξέα ή εστέρες.
Τα καρβοξυλικά οξέα στο νερό ιοντίζονται, ενώ οι εστέρες υδρολύονται παρέχοντας ένα καρβοξυλικό οξύ και μία αλκοόλη.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ένωση Α με υδρόλυση δίνει ένα οξύ και μία αλκοόλη, άρα θα είναι εστέρας. Επειδή η οξείδωση της αλκοόλης οδηγεί στο οξύ, οι δύο ενώσεις θα έχουν τα ίδια άτομα άνθρακα (από 2, καθώς ο εστέρας έχει συνολικά 4). Επομένως, η Γ θα είναι η αιθανόλη (CH_3CH_2OH), το οξύ Β το αιθανικό οξύ (CH_3COOH) και ο εστέρας Α θα είναι ο αιθανικός αιθυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_3$).

10. Σε δοχείο περιέχεται διάλυμα ουσίας Α με την ένδειξη ότι είναι η 1-προπανόλη ή η φαινόλη ή το προπανικό οξύ. Πώς θα διαπιστώσετε ποια ουσία περιέχεται στο διάλυμα;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Αν το διάλυμα ελευθερώνει αέριο (CO_2) μετά από κατεργασία με Na_2CO_3 θα περιέχει το προπανικό οξύ (CH_3CH_2COOH). Αν το διάλυμα αλλάζει το χρώμα κατάλληλου δείκτη (η φαινόλη λειτουργεί ως ασθενές οξύ στα υδατικά της διαλύματα) και επίσης ελευθερώνει H_2 με κατεργασία με μεταλλικό Na θα περιέχει φαινόλη (C_6H_5OH). Τέλος, αν το διάλυμα αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ και ελευθερώνει H_2 με κατεργασία με μεταλλικό Na θα περιέχει την 1-προπανόλη ($CH_3CH_2CH_2OH$).

11. Τέσσερα δοχεία περιέχουν το καθένα τους μια από τις ενώσεις:
1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας, 2-προπεν-1-όλη.
Δε γνωρίζουμε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο. Για να το βρούμε αριθμούμε τα δοχεία (1, 2, 3 **και** 4**) και εκτελούμε μερικά απλά πειράματα, από τα οποία διαπιστώνουμε ότι:**
α) Μόνο το περιεχόμενο των δοχείων 1, 3 **και** 4 **αντιδρά με νάτριο.**
β) Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 3 **αποχρωματίζει διάλυμα βρωμίου σε τετραχλωράνθρακα.**
γ) Μόνο το περιεχόμενο του δοχείου 4 **δίνει κίτρινο ίζημα, αν υποστεί την επίδραση ιωδίου παρουσία** NaOH**.**
Με βάση τα παραπάνω, να προσδιορίσετε ποια χημική ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας γράφοντας τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Δοχείο 1: 1-προπανόλη, δοχείο 2: αιθυλομεθυλαιθέρας, δοχείο 3: 2-προπεν-1-όλη, δοχείο 4: 2-προπανόλη.

$CH_3CH_2CH_2OH + Na \rightarrow CH_3CH_2CH_2ONa + (1/2)H_2$

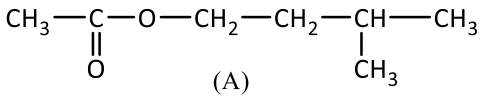
$CH_3CH(OH)CH_3 + Na \rightarrow CH_3CH(ONa)CH_3 + (1/2)H_2$

$CH_2=CHCH_2OH + Na \rightarrow CH_2=CHCH_2ONa + (1/2)H_2$

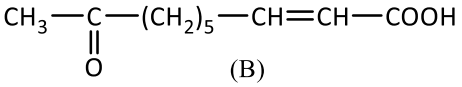
$CH_2=CHCH_2OH + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH(Br)CH_2OH$

$CH_3CH(OH)CH_3 + 6NaOH + 4I_2 \rightarrow CH_3COONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$

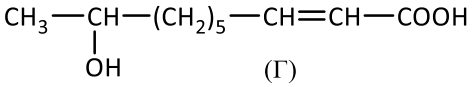
12. Η επικοινωνία μεταξύ των εντόμων γίνεται με εκπομπή και τον εντοπισμό ειδικών χημικών ουσιών, των φερομονών. Οι παρακάτω ενώσεις Α, Β **και** Γ **λειτουργούν ως φερομόνες στις κοινές μέλισσες.**



(A)



(B)



(Γ)

Πώς μπορούμε να διακρίνουμε τις ενώσεις Α, Β **και** Γ **μεταξύ τους διαθέτοντας τα αντιδραστήρια** $KMnO_4/H_2SO_4$ **και** $I_2/NaOH$**; Να τονιστούν τα οπτικά αποτελέσματα σε κάθε περίπτωση. Δεν απαιτείται η αναγραφή των χημικών αντιδράσεων.**

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Η ένωση που δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση $I_2/NaOH$ και επίσης αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ θα είναι η ένωση Γ. Η ένωση που δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση $I_2/NaOH$ αλλά δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ θα είναι η ένωση Β.

Τέλος, η ένωση Α δεν δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση $I_2/NaOH$ ούτε αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.

13. Σε δύο φιάλες Φ_1 **και** Φ_2 **περιέχονται** $HCOOCH_2CH_2CH_3$ **και** $CH_3COOCH_2CH_3$**, χωρίς να ξέρουμε σε ποια φιάλη περιέχεται ποια ουσία. Προσθέτουμε και στις δύο φιάλες περίσσεια υδατικού διαλύματος** NaOH **και θερμαίνουμε. Μετά την ολοκλήρωση των αντιδράσεων προσθέτουμε και στις δύο φιάλες ποσότητα** I_2**.**

α) Πώς μπορούμε θα διαπιστώσουμε ποια ουσία περιέχεται σε ποια φιάλη; Να γράψετε τις εξισώσεις όλων των αντιδράσεων στις δύο φιάλες.

β) Οι δύο αντιδράσεις σαπωνοποίησης παράγουν δύο άλατα καρβοξυλικών οξέων. Πώς μπορούμε να διακρίνουμε τα άλατα αυτά; Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης στην οποία βασίσατε τη διάκριση αυτή.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

α) Με την κατεργασία των δύο εστέρων με το διάλυμα NaOH έχουμε τις εξής αντιδράσεις σαπωνοποίησης:

$$HCOOCH_2CH_2CH_3 + NaOH \longrightarrow HCOONa + CH_3CH_2CH_2OH$$

$$CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + CH_3CH_2OH$$

Από τα προϊόντα των δύο αντιδράσεων μόνο η CH_3CH_2OH δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση, η (συνολική) εξίσωση της οποίας έχει ως εξής:

$$CH_3CH_2OH + 4I_2 + 6NaOH \longrightarrow HCOONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$$

Έτσι σε όποια από τις φιάλες, μετά την σαπωνοποίηση, η προσθήκη I_2 έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή κίτρινου ιζήματος (CHI_3) η φιάλη αυτή θα περιέχει $CH_3COOCH_2CH_3$.

β) Από τα άλατα HCOONa και CH_3COONa μόνο το πρώτο παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες και οξειδώνεται προς $CO_2(g)$, π.χ. με $KMnO_4/H_2SO_4$:

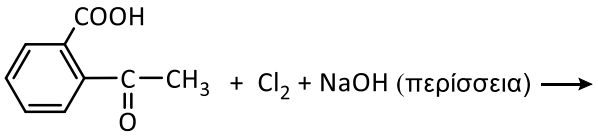
$$10HCOONa + 4KMnO_4 + 11H_2SO_4 \longrightarrow 10CO_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 16H_2O$$

14. Να γίνει πειραματική διάκριση μεταξύ των επόμενων ενώσεων: φορμαλδεΰδη (HCHO), οξαλικό οξύ, προπανικό οξύ, 1–πεντένιο. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

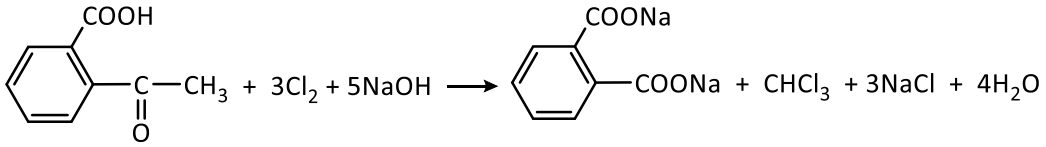
Η φορμαλδεΰδη (HCH=O) είναι η μόνη αλδεΰδη και επομένως είναι η μόνη ένωση που σχηματίζει κάτοπτρο Ag με την επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens. Επίσης, το 1-πεντένιο ($CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$) είναι η μόνη ένωση που αποχρωματίζει διάλυμα Br_2 σε CCl_4 λόγω του διπλού δεσμού C=C που διαθέτει. Από τις άλλες δύο ενώσεις μόνο το οξαλικό οξύ, $(COOH)_2$, παρουσιάζει αναγωγικές ιδιότητες αποχρωματίζοντας διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$. Η ένωση που απομένει είναι το προπανικό οξύ (CH_3CH_2COOH) η οποία δεν δίνει καμία από τις παραπάνω αντιδράσεις.

15. Να συμπληρώσετε την αντίδραση:



ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Πρόκειται για την αλογονοφορμική αντίδραση με παράλληλη εξουδετέρωση του −COOH:



16. Ομογενές μίγμα αιθανόλης και ακεταλδεΰδης ($CH_3CH=O$) χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο **μέρος κατεργάζεται με** $I_2/NaOH$ **οπότε προκύπτουν** 0,2 mol **κίτρινου ιζήματος. Το** 2ο **μέρος αντιδρά με την απαιτούμενη ποσότητα** Na **και παράγεται αέριο όγκου** 1,12 L **(σε** STP**). Ποιες οι μάζες των δύο συστατικών του αρχικού μίγματος; Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν πλήρεις.**

ΛΥΣΗ

Έστω x mol CH_3CH_2OH και y mol CH_3CHO στο αρχικό μίγμα (σχετικές μοριακές μάζες, 46 και 44, αντίστοιχα). Με $I_2/NaOH$ αντιδρούν και οι δύο ενώσεις και από τη στοιχειομετρία των δύο αντιδράσεων συμπεραίνουμε ότι:

Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που αναφέρονται.

$$\frac{x}{2}+\frac{y}{2}=0,2,\ \ x+y=0,4\ \ (1)$$

Με το Na αντιδρά μόνο η αλκοόλη (x/2 mol) και παράγει x/4 mol H_2. Θα ισχύει:

$$\frac{x}{4}=\frac{1,12}{22,4}=0,05,\ \ x\ =\ 0,2\ \text{mol}$$

Από την εξίσωση (1) προκύπτει: y = 0,2 mol.

Οι μάζες των δύο συστατικών είναι: $m_1 = 0,2\cdot 46 = 9,2$ g και $m_2 = 0,2\cdot 44 = 8,8$ g.

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Για νέους… λύτες

18.1. Με αλκαλικό διάλυμα ιωδίου (I_2/NaOH) αντιδρά και σχηματίζει κίτρινο ίζημα:
Α) η CH_3OH Β) η CH_3CH_2OH
Γ) η $CH_3CH_2CH_2OH$ Δ) η $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
[ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]

18.2. Σε δύο δοκιμαστικούς σωλήνες με I_2/NaOH προστίθενται ξεχωριστά αιθανάλη και προπανόνη και τα μίγματα θερμαίνονται. Σε ποιο σωλήνα θα προκύψει κίτρινο ίζημα;
Α) Σε κανένα από τους δύο δοκιμαστικούς σωλήνες
Β) Και στους δύο δοκιμαστικούς σωλήνες
Γ) Μόνο στο σωλήνα που προστέθηκε προπανόνη
Δ) Μόνο στο σωλήνα που προστέθηκε αιθανάλη

18.3. Με επίδραση Br_2/NaOH σε CH_3CH_2OH:
Α) παράγεται CH_3COONa
Β) παράγεται HCOONa
Γ) δεν γίνεται αντίδραση καθώς η CH_3CH_2OH δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση
Δ) προκύπτει κίτρινο ίζημα ($CHBr_3$)

18.4. Με κατεργασία της 2-προπανόλης με Cl_2/NaOH:
Α) προκύπτει CH_3CH_2COONa, καθώς και κίτρινο ίζημα
Β) προκύπτει CH_3COONa και $CHCl_3$
Γ) προκύπτει $(CH_3)_2CHCOONa$ και $CHCl_3$
Δ) δεν προκύπτει ίζημα, καθώς η 2-προπανόλη δε δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση

18.5. Πόσες από τις κορεσμένες ενώσεις του τύπου C_4H_8O δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση;
Α) 1 Β) 2 Γ) 3 Δ) Καμία

18.6. Η ποσότητα του βρωμοφορμίου ($CHBr_3$) που θα παραχθεί με την πλήρη αντίδραση 1 mol Br_2 με κατάλληλη ποσότητα προπανόνης (CH_3COCH_3) σε NaOH(aq) είναι:
Α) 1/3 mol Β) 2/3 mol Γ) 1 mol Δ) 2 mol

18.7. Ποιο από τα παρακάτω αντιδραστήρια θα επιλέγατε για τη διάκριση της αιθανόλης από την 1-προπανόλη;
Α) μεταλλικό Na Β) I_2/NaOH
Γ) Cl_2/NaOH Δ) I_2/NaOH ή Cl_2/NaOH

18.8. Ποιο αντιδραστήριο θα διαλέγατε για να ταυτοποιήσετε ότι μία ένωση με τύπο C_4H_6 είναι το 1-βουτίνιο;
Α) NaOH Β) $CuCl/NH_3$ Γ) H_2/Ni Δ) $SOCl_2$

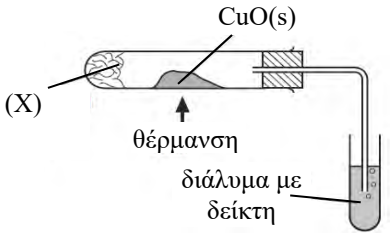
18.9. Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν σχηματίζει αέριο με την επίδραση Na_2CO_3;
Α) Η αιθανόλη Β) Το αιθανικό οξύ
Γ) Το προπένιο Δ) Το προπίνιο [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.10. Ποια από τις επόμενες ενώσεις οξειδώνεται προς CO_2, ενώ το υδατικό της διάλυμα εμφανίζεται βασικό;
Α) CH_3OH Β) HCOONa Γ) HCOOH Δ) HCHO
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.11. Ποιο αντιδραστήριο θα διαλέγατε για να ταυτοποιήσετε ότι μία ένωση του τύπου C_3H_6O είναι η προπανόνη;
Α) NaOH Β) $CuCl/NH_3$ Γ) Br_2/CCl_4 Δ) I_2/NaOH

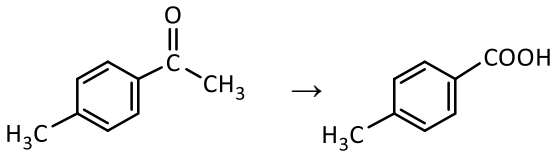
18.12. Τρία υδατικά διαλύματα περιέχουν αντίστοιχα μεθανικό οξύ, αιθανόλη και αιθανάλη. Πώς μπορείτε να διακρίνετε οπτικά το υδατικό διάλυμα του μεθανικού οξέος;
Α) Με κατάλληλο δείκτη Β) Με Cl_2/NaOH
Γ) Με μεταλλικό Na Δ) Με $KMnO_4/H_2SO_4$

18.13. Υγρή οργανική ένωση (Χ) εισάγεται διαποτισμένη σε υαλοβάμβακα στο σωλήνα του σχήματος. Το CuO σε υψηλή θερμοκρασία προκαλεί την οξείδωση της (Χ) προς προϊόν (Υ) που όταν διαβιβαστεί σε υδατικό διάλυμα με κατάλληλο πρωτολυτικό δείκτη προκαλεί αλλαγή χρώματος.



Ποια μπορεί να είναι η οργανική ένωση (Χ);
Α) 2-προπανόλη Β) προπανόνη
Γ) προπανικό οξύ Δ) 1-προπανόλη

18.14. Πώς μπορεί να γίνει η παρακάτω μετατροπή;



Α) Με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$
Β) Με $KMnO_4$, με KOH και μετά εξουδετέρωση
Γ) Με I_2/NaOH και μετά με επίδραση HCl
Δ) Με H_2O_2, με KOH και μετά επίδραση HCl

18.15. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές;
α) Η αιθανόλη είναι η μοναδική πρωτοταγής αλκοόλη, που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.
β) Η αιθανάλη είναι η μοναδική αλδεΰδη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.
γ) Η προπανόνη είναι η μοναδική κετόνη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.
δ) Εάν μια κορεσμένη ένωση με τύπο $C_5H_{12}O$ αντιδρά με I_2/NaOH παράγοντας κίτρινο ίζημα, τότε μπορεί να αποχρωματίσει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.

18.16. α) Να γραφούν τα στάδια, καθώς και η συνολική χημική εξίσωση στις παρακάτω αντιδράσεις:

i. Αιθανόλη με Cl_2/NaOH.
ii. Αιθανάλη με I_2/NaOH.
iii. 2-προπανόλη με Br_2/KOH.
β) Σε ποια περίπτωση προκύπτει χαρακτηριστικό ίζημα;

18.17. α) Ποιες αλκοόλες με τύπο $C_5H_{12}O$ παράγουν ίζημα με την επίδραση I_2/NaOH;
β) Ποιες καρβονυλικές ενώσεις με τύπο $C_5H_{10}O$ αντιδρούν με Br_2/NaOH παράγοντας $CHBr_3$;
γ) Να γράψετε τις εξισώσεις των σταδίων και τη συνολική χημική εξίσωση σε μία από τις παραπάνω περιπτώσεις.

18.18. Οργανική ένωση Α κατεργάζεται με I_2/NaOH και παράγει προπανικό νάτριο καθώς και κίτρινο ίζημα.
α) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης Α;
β) Να γράψετε τη συνολική εξίσωση της αντίδρασης σε μία από τις παραπάνω δυνατές περιπτώσεις.

18.19. Οργανική ένωση Α κατεργάζεται με το αντιδραστήριο Tollens και προκύπτει κάτοπτρο Ag. Επίσης, η ένωση Α παρέχει κίτρινο ίζημα με κατεργασία με I_2/NaOH.
α) Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α;
β) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των δύο αντιδράσεων που αναφέρονται.

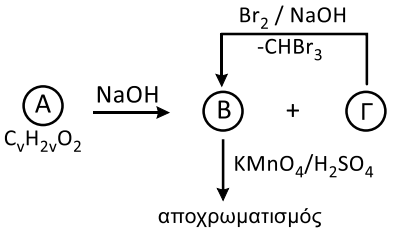
Για καλούς… λύτες

18.20. Να συμπληρωθεί η παρακάτω χημική εξίσωση.

$$CCl_3CHO + NaOH \longrightarrow$$

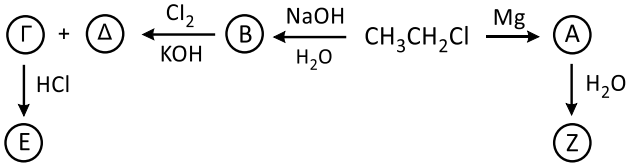
18.21. Δίνονται τα ακόλουθα ζεύγη ενώσεων:
1. Προπανόνη και 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
2. Μεθανικό οξύ και οξικό οξύ (CH_3COOH).
3. Προπανάλη και 1-προπανόλη.
4. Μεθανικό οξύ και οξαλικό νάτριο.
α) Σε ποιο από τα ζεύγη 1-4 οι δύο ενώσεις μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους με τη χρήση I_2/NaOH;
β) Σε ποιο από τα ζεύγη 1-4 οι δύο ενώσεις μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους με τη χρήση $KMnO_4/H_2SO_4$;
γ) Σε ποια ζεύγη και οι δύο ενώσεις αποχρωματίζουν διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$;

18.22. Δίνεται το διάγραμμα αντιδράσεων:



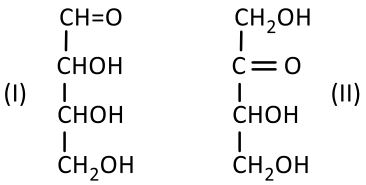
Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β και Γ;

18.23. α) Με βάση το διάγραμμα των αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.



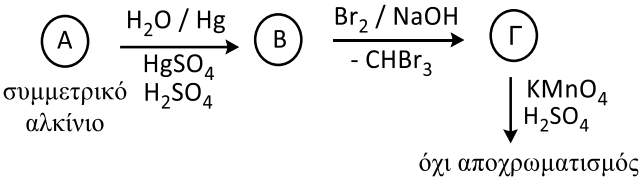
β) Ποια από τις ενώσεις αυτές διασπά τα ανθρακικά άλατα;
γ) Ποιες από τις ενώσεις του διαγράμματος παρουσιάζουν βασικές ιδιότητες στα υδατικά τους διαλύματα;

18.24. Οι ενώσεις (I) και (II) που ακολουθούν είναι ισομερείς μονοσακχαρίτες (τετρόζες).

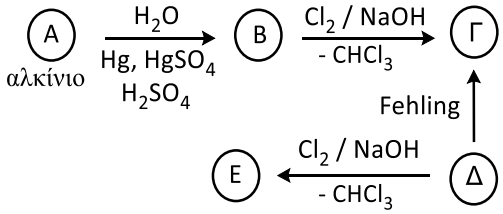


α) Να γράψετε ένα αντιδραστήριο με το οποίο μπορεί να γίνει διάκριση των δύο αυτών ενώσεων Ι και ΙΙ. Δεν απαιτείται η αναγραφή χημικής εξίσωσης.
β) Η ένωση (ΙΙ) αντιδρά με HCN και το προϊόν που σχηματίζεται υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον. Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις των δύο αυτών αντιδράσεων.

18.25. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ.



18.26. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



Με βάση το διάγραμμα αυτό να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε.

18.27. Σε τρία δοχεία 1, 2 και 3 περιέχεται καθεμία από τις ενώσεις, 2-προπανόλη, προπανάλη και προπανόνη.
α) Να προσδιορίσετε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο αν γνωρίζετε ότι:
Ι. Οι ενώσεις που περιέχονται στα δοχεία 2 και 3 δίνουν την αλογονοφορμική αντίδραση.
ΙΙ. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 1 αντιδρά με το φελίγγειο υγρό.
ΙΙΙ. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 2 αντιδρά με νάτριο.

β) Να γράψετε σωστά συμπληρωμένες (σώματα και συντελεστές) τις χημικές εξισώσεις που περιγράφουν:
1. Την αντίδραση που δίνει η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 3 με διάλυμα I_2/NaOH.
2. Την αντίδραση που δίνει η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 2 με μεταλλικό νάτριο. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.28. Δίνονται οι παρακάτω οργανικές ενώσεις: προπάνιο, προπένιο, προπίνιο, προπανάλη.
α) Ποιες από τις ενώσεις μπορούν να αποχρωματίσουν ένα διάλυμα Br_2 σε CCl_4;
β) Ποια από τις ενώσεις αντιδρά με Na ελευθερώνοντας αέριο H_2;
γ) Ποια από τις ενώσεις αντιδρά με το αντιδραστήριο Tollens; [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.29. Διαθέτουμε τα αντιδραστήρια: αμμωνιακό διάλυμα χλωριούχου χαλκού Ι ($CuCl/NH_3$), όξινο ανθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$), φελίγγειο υγρό ($CuSO_4$/NaOH) καθώς και τις ενώσεις, CH_3CH_2COOH, CH_3CH_2CHO και $CH_3CH_2C{\equiv}CH$.
α) Για καθεμιά από τις παραπάνω οργανικές ενώσεις να γράψετε το αντιδραστήριο με το οποίο αντιδρά.
β) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που θα πραγματοποιηθούν (σώματα και συντελεστές), όταν η καθεμιά οργανική ένωση αντιδράσει με το αντιδραστήριο που επιλέξατε. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.30. Σε τέσσερα δοχεία 1, 2, 3 και 4 περιέχονται οι ενώσεις: 2-βουτανόλη, 1-βουτανόλη, βουτανικό οξύ και οξικός αιθυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_3$). Σε κάθε δοχείο περιέχεται μόνο μία ένωση. Να προσδιορίσετε ποια ένωση περιέχεται στο κάθε δοχείο, αν γνωρίζετε ότι:
i. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 1 αντιδρά με μεταλλικό Na και δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση.
ii. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 3, όταν αντιδράσει με όξινο διάλυμα $K_2Cr_2O_7$, δίνει οργανικό προϊόν που δεν αντιδρά με το αντιδραστήριο Tollens.
iii. Η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 4 αντιδρά με διάλυμα Na_2CO_3 και εκλύεται αέριο CO_2. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

18.31. Δίνονται τα παρακάτω 4 ζεύγη οργανικών ενώσεων I-IV: I. προπανάλη και 1-προπανόλη, II. μεθανικό οξύ και οξικό οξύ, III. πεντανάλη και 3-πεντανόνη, IV. 1-πεντίνιο και 1-πεντένιο, καθώς και τα ακόλουθα αντιδραστήρια:
1. $KMnO_4/H_2SO_4$, 2. Tollens, 3. Fehling,
4. $NaHCO_3$, 5. I_2/NaOH, 6. Na.
α) Να επιλέξετε το κατάλληλο αντιδραστήριο για τη διάκριση των μελών κάθε ζεύγους (κάθε αντιδραστήριο να επιλεγεί μία μόνο φορά) και να αναφέρετε το εμφανές αποτέλεσμα στο οποίο θα στηρίξετε τη διάκριση σε κάθε περίπτωση. Δύο αντιδραστήρια <u>δεν</u> θα χρησιμοποιηθούν.
β) Για κάθε ζεύγος να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης που δίνει το εμφανές αποτέλεσμα με το αντιδραστήριο που έχετε επιλέξει.

18.32. Φιάλη περιέχει μίγμα δύο οργανικών ενώσεων που δεν αντιδρούν μεταξύ τους. Για τη ταυτοποίηση του περιεχομένου των δύο φιαλών εκτελούμε μία σειρά δοκιμασίες με τα εξής αντιδραστήρια: $KMnO_4/H_2SO_4$, I_2/NaOH και Na_2CO_3. Το περιεχόμενο της φιάλης δίνει θετικές τις δοκιμασίες με όλα τα παραπάνω αντιδραστήρια.
α) Να σημειώσετε τις παρατηρούμενες οπτικές μεταβολές (αλλαγές χρωμάτων, σχηματισμός ιζημάτων ή αερίων).
β) Ποιο από τα παρακάτω μίγματα μπορεί να είναι το περιεχόμενο της φιάλης; Δεν απαιτείται αιτιολόγηση.
Ι. Αιθανάλη και μεθανικό οξύ.
ΙΙ. 2-Προπανόλη και προπανόνη.
ΙΙΙ. 2-Μεθυλο-2-προπανόλη και 2-βουτανόλη.
IV. Προπανικό οξύ και βουτανόνη.
V. Αιθανικό οξύ και μεθανόλη.

18.33. Να επιλέξετε από τη λίστα αντιδραστηρίων που ακολουθεί, τα κατάλληλα αντιδραστήρια Α, Β και Γ έτσι ώστε οι οργανικές ενώσεις της πρώτης στήλης να αντιδρούν (+) ή να μην αντιδρούν (−) με τα αντιδραστήρια αυτά. Δεν απαιτείται αιτιολόγηση. Αντιδραστήρια: Na, HCN, H_2, $KMnO_4/H_2SO_4$, αντιδραστήριο Tollens, CH_3Cl.

	Α	Β	Γ
1-βουτανόλη	+	−	+
2-βουτανόλη	+	−	+
βουτανόνη	−	−	−
βουτανάλη	+	+	−
2-μεθυλο-2-βουτανόλη	−	−	+

18.34. Διαθέτουμε τα αντιδραστήρια Grignard, CH_3MgCl και CH_3CH_2MgBr, καθώς και τις αλδεΰδες, CH_3CHO και CH_3CH_2CHO.
α) Ποιο αντιδραστήριο Grignard και ποια αλδεΰδη πρέπει να χρησιμοποιηθεί για να προκύψει αλκοόλη που δεν σχηματίζει ίζημα με την επίδραση I_2/NaOH;
β) Ισομοριακό μίγμα των δύο αλδεϋδών χωρίζεται σε 2 ίσα μέρη. Το 1ο μέρος αντιδρά πλήρως με το αντιδραστήριο Tollens και παράγει 4,32 g Ag. Το 2ο μέρος αντιδρά πλήρως με I_2/NaOH. Ποια η μάζα του σχηματιζόμενου ιζήματος;

18.35. Μίγμα 2-βουτανόλης και 2-προπανόλης αντιδρά με περίσσεια μεταλλικού Na και ελευθερώνονται 0,56 L αερίου (σε STP). Ποια η μάζα του ιζήματος που θα σχηματιστεί με την επίδραση I_2/NaOH στην ίδια με την αρχική ποσότητα του παραπάνω μίγματος των δύο αλκοολών;

18.36. Τρεις φιάλες Φ_1, Φ_2 και Φ_3 περιέχουν από 4,4 g των ισομερών κορεσμένων μονοσθενών αλκοολών Α, Β και Γ, αντίστοιχα. Με την προσθήκη σε κάθε φιάλη κατά σταγόνες όξινου διαλύματος $KMnO_4$ διαπιστώθηκαν τα εξής: Το περιεχόμενο της Φ_1 αποχρωμάτισε 80 mL από το διάλυμα $KMnO_4$, το περιεχόμενο της Φ_2 δεν προκάλεσε αποχρωματισμό και το περιεχόμενο της Φ_3 αποχρωμάτισε 160 mL από το διάλυμα $KMnO_4$. Με βάση τα δεδομένα αυτά:
α) Να εξηγήσετε αν αλκοόλες Α, Β και Γ είναι πρωτοταγείς, δευτεροταγείς ή τριτοταγείς.
β) Αν το διάλυμα $KMnO_4$ που χρησιμοποιήθηκε είχε συγκέντρωση 0,25 Μ, να προσδιορίσετε τον κοινό μοριακό τύπο των τριών αλκοολών Α, Β και Γ.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 18

1. **i.** Η οργανική ένωση που αντιδρά με διάλυμα I_2/NaOH προς σχηματισμό κίτρινου ιζήματος είναι η:
Α) CH_3COOH Β) HCHO Γ) CH_3COCH_3
Δ) $CH_3CH_2CH_2OH$ [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
ii. Ποια από τις ενώσεις αντιδρά με Br_2/KOH και επίσης αποχρωματίζει διάλυμα Br_2/CCl_4;
Α) CH_3COCH_3 Β) $CH_3CH_2CH{=}O$
Γ) $CH_2{=}CHCOCH_3$ Δ) $CH_2{=}CHCH_2CH_3$

2. Δίνονται οι οργανικές ενώσεις, αιθανόλη (CH_3CH_2OH), αιθανάλη (CH_3CHO), προπανόνη (CH_3COCH_3) και μεθανικό οξύ (HCOOH). Ποια από τις ακόλουθες ιδιότητες παρατηρείται μόνο σε μία από τις ενώσεις αυτές;
Α) Έκλυση αερίου με την επίδραση $NaHCO_3$
Β) Έκλυση αερίου με την επίδραση μεταλλικού Na
Γ) Αποχρωματισμός διαλύματος $KMnO_4/H_2SO_4$
Δ) Σχηματισμός κίτρινου ιζήματος (CHI_3) με την επίδραση I_2/NaOH

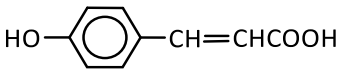
3. Η ένωση CH_3CHO:
Α) αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling και δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση
Β) αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling αλλά δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση
Γ) δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση αλλά δεν αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling
Δ) δεν δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση ούτε αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

4. Ποιος από τους παρακάτω υδρογονάνθρακες αντιδρά με $CuCl/NH_3$ δίνοντας κεραμέρυθρο ίζημα;
Α) προπένιο Β) 2-βουτίνιο
Γ) 1,3-βουταδιένιο Δ) προπίνιο [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

5. Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν όταν διαλυθεί στο νερό παρέχει βασικό διάλυμα;
Α) CH_3COOH Β) C_6H_5OH
Γ) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$ Δ) C_2H_5ONa

---

6. Δίνεται η ένωση που ακολουθεί:



Πώς μπορεί να ταυτοποιηθεί στην ένωση αυτή, i. η ύπαρξη του διπλού δεσμού και ii. η ύπαρξη της καρβοξυλομάδας; Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των σχετικών αντιδράσεων.

……

……

……

……

……

7. Μία οργανική ένωση Χ έχει τις εξής ιδιότητες: i. αποχρωματίζει όξινο διάλυμα $KMnO_4$ και ii. δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση I_2/NaOH.
α) Ποια από τις παρακάτω ενώσεις μπορεί να είναι η ένωση Χ;
1. Η 2-μεθυλο-1-προπανόλη 2. Η 2-βουτανόλη 3. Η προπανόνη
β) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων της ένωσης Χ με τα δύο παραπάνω αντιδραστήρια. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

……

……

……

……

……

8. Σε τρία δοχεία περιέχονται τα παρακάτω μίγματα.
1) Αιθανικό οξύ (CH_3COOH) και μεθανάλη ($HCHO$)
2) Μεθανικό οξύ ($HCOOH$) και προπανόνη (CH_3COCH_3)
3) Αιθανόλη (CH_3CH_2OH) και προπανάλη (CH_3CH_2CHO)
Κάθε δοχείο περιέχει ένα από τα παραπάνω μίγματα, διαφορετικό το καθένα. Τα συστατικά στο κάθε μίγμα δεν αντιδρούν μεταξύ τους.
α) Να προσδιορίσετε τη διαδικασία με την οποία θα ταυτοποιήσετε το περιεχόμενο του κάθε δοχείου, όταν διαθέτουμε:
• Υδατικό διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) - (Διάλυμα Δ_A)
• Υδατικό διάλυμα ιωδίου (I_2) σε υδροξείδιο του νατρίου ($NaOH$) - (Διάλυμα Δ_B)
β) Να γράψετε τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στο μίγμα (2), όταν προστεθεί διάλυμα Δ_A και όταν προστεθεί διάλυμα Δ_B. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

9. Τρία δοχεία, αριθμημένα από το 1 έως το 3, περιέχουν το καθένα μία από τις οργανικές ενώσεις με μοριακό τύπο: $C_3H_6O_2$, C_3H_6O και C_3H_4. Επίσης, δίνονται τα αντιδραστήρια:
A1: Na
A2: Διάλυμα $CuSO_4$ / $NaOH$
A3: Διάλυμα Br_2 / CCl_4.
Να προσδιορίσετε ποια οργανική ένωση περιέχεται σε κάθε δοχείο, τον συντακτικό τύπο καθεμιάς από αυτές και να γράψετε τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, με βάση τις επόμενες πληροφορίες:
• Το περιεχόμενο του δοχείου 1 αντιδρά με τα A1 και A3, αλλά όχι με το A2.
• Το περιεχόμενο του δοχείου 2 αντιδρά με το A1, αλλά όχι με το A2 και A3.
• Το περιεχόμενο του δοχείου 3 αντιδρά με το A2, αλλά όχι με το A1 και A3. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

.....

.....

.....

.....

.....

`





19
Ασκήσεις και Προβλήματα Οργανικής Χημείας

1. Θεωρητικές ασκήσεις

Οι ασκήσεις στην οργανική χημεία διακρίνονται σε θεωρητικές, σε υπολογιστικές και σε μικτές ασκήσεις.

Οι θεωρητικές ασκήσεις είναι αυτές που σχετίζονται με τις διάφορες οργανικές αντιδράσεις, χωρίς όμως να περιλαμβάνουν στοιχειομετρικούς υπολογισμούς. Συνήθως δίνεται μία σειρά αντιδράσεων (με περιγραφή ή σε μορφή διαγράμματος αντιδράσεων) στην οποία σειρά οι διάφορες οργανικές ενώσεις παριστάνονται με γράμματα (Α, Β, Γ κτλ.). Με βάση τις αντιδράσεις που δίνουν (ή που δεν δίνουν) οι ενώσεις αυτές στη σειρά των αντιδράσεων, προσδιορίζουμε τους συντακτικούς τους τύπους.

Επίλυση των ασκήσεων στις οποίες ζητούνται οι συντακτικοί τύποι διαφόρων οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ κτλ. είναι η αναφορά του γράμματος και του συντακτικού τύπου στον οποίο αντιστοιχεί, π.χ.: Α: CH_3CH_2OH, Β: CH_3CHO, Γ: HCOONa κτλ.

Στις ασκήσεις με τα διαγράμματα προσδιορίζουμε αρχικά σε ποια κατηγορία οργανικών ενώσεων ανήκει κάθε μία ένωση με βάση τις αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει. Π.χ. αν μία ένωση δίνει κάτοπτρο Ag με την επίδραση του αντιδραστηρίου Tollens θα είναι αλδεΰδη. Αν μας δίνουν κάποιο μοριακό τύπο προσδιορίζουμε σε ποια ομόλογη σειρά μπορεί να ανήκει. Π.χ. αν μας δίνουν ότι μία κορεσμένη ένωση Α έχει τύπο $C_4H_{10}O$ ξέρουμε ότι είναι αλκοόλη ή αιθέρας. Στις ασκήσεις αυτές πρέπει επίσης να έχουμε καλή γνώση των γενικών μοριακών τύπων και της ισομέρειας. Συχνά στηρίζονται στους τρόπους διάκρισης και ταυτοποίησης των οργανικών ενώσεων. Αν σε κάποιο σημείο του διαγράμματος μας δίνουν έναν συντακτικό τύπο, τότε προσδιορίζουμε διαδοχικά τους επόμενους και τους προηγούμενους. Π.χ. αν μία αλκοόλη Χ παράγει CH_3COONa με την επίδραση $Cl_2/NaOH$, τότε η αλκοόλη θα είναι η 2-προπανόλη.

Κλειδί στα διαγράμματα αυτά είναι συχνά κάποιες «λεπτομέρειες» στις διάφορες οργανικές αντιδράσεις, όπως π.χ.:
i. Αν μία αλκοόλη οξειδώνεται σε καρβοξυλικό οξύ θα είναι πρωτοταγής, αν μάλιστα δίνει και την αλογονοφορμική αντίδραση θα είναι η CH_3CH_2OH.
ii. Αν ένα αλκίνιο παρέχει ίζημα με την επίδραση $CuCl/NH_3$, θα έχει τον τριπλό δεσμό στην άκρη της αλυσίδας. Επίσης, αν το αλκίνιο με προσθήκη H_2O δίνει αλδεΰδη θα είναι το αιθίνιο ή ακετυλένιο.

iii. Αν μία αλκοόλη προκύπτει με την επίδραση HCHO σε κάποιο αντιδραστήριο Grignard θα είναι πρωτοταγής αλκοόλη και αντίστροφα. Επίσης, αν με την επίδραση καρβονυλικής ένωσης σε κάποιο αντιδραστήριο Grignard προκύπτει δευτεροταγής αλκοόλη, η καρβονυλική ένωση θα είναι αλδεΰδη (όχι η HCHO). Αν προκύπτει αλκοόλη που δεν οξειδώνεται θα είναι τριτοταγής αλκοόλη και άρα η καρβονυλική ένωση θα είναι μία κετόνη. Σε όλες τις περιπτώσεις η αλκοόλη διαθέτει στο μόριό της το άθροισμα των ατόμων άνθρακα του αντιδραστηρίου Grignard και της καρβονυλικής ένωσης.
iv. Αν μία ένωση X με υδρόλυση σε όξινο ή βασικό περιβάλλον δίνει δύο οργανικές ενώσεις, εκ των οποίων η μία είναι καρβοξυλικό οξύ (ή άλας) και η άλλη αλκοόλη, η ένωση X, θα είναι εστέρας και μάλιστα θα περιέχει το άθροισμα των ατόμων C του καρβοξυλικού οξέος και της αλκοόλης.
v. Αν μία ένωση X είναι κορεσμένο καρβοξυλικό οξύ (ή το αντίστοιχο άλας) και αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ σχηματίζοντας αέριο CO_2 θα είναι το HCOOH (ή το άλας του, HCOONa), καθώς είναι το μοναδικό μονοκαρβοξυλικό οξύ το οποίο αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.

Στις θεωρητικές ασκήσεις μπορούν να ενταχτούν και ασκήσεις μετατροπής διαφόρων οργανικών ενώσεων σε άλλες με βάση γνωστά αντιδραστήρια, π.χ. πώς μπορούμε να παρασκευάσουμε μία συγκεκριμένη αλκοόλη με βάση τα αντιδραστήρια Grignard, πώς μπορεί να προκύψει μία κυανυδρίνη ή και ένα 2-υδροξυοξύ από κάποια καρβονυλική ένωση κτλ. Επίσης, είναι δυνατόν η αλληλουχία των διαφόρων αντιδράσεων με βάση τις οποίες προσδιορίζονται οι άγνωστοι συντακτικοί τύποι να μην δίνονται μέσω διαγράμματος αντιδράσεων αλλά ως κείμενο. Σε όλες τις περιπτώσεις μπορεί να ζητούνται και οι χημικές εξισώσεις κάποιων αντιδράσεων ή και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί.

2. Υπολογιστικές ασκήσεις

Οι υπολογιστικές ασκήσεις είναι αυτές που περιλαμβάνουν και στοιχειομετρικούς υπολογισμούς με βάση οργανικές αντιδράσεις. Οι πιο χαρακτηριστικές υπολογιστικές ασκήσεις είναι αυτές που σχετίζονται με αντιδράσεις οξείδωσης οργανικών ενώσεων. Μερικές άλλες ειδικές περιπτώσεις υπολογιστικών ασκήσεων παρουσιάζονται στη συνέχεια.

i. Σύσταση των προϊόντων υδρογόνωσης αλκενίων. Έστω για παράδειγμα ότι x mol αιθενίου και y mol H_2 αντιδρούν παρουσία Ni. Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

α) x = y

mol	$CH_2{=}CH_2$	+ H_2	$\longrightarrow$ CH_3CH_3
Αρχικά	x	x	–
Μεταβολές	–x	–x	x
Τελικά	—	—	x

Έτσι μετά την αντίδραση έχουμε μόνο x mol CH_3CH_3.

β) x > y

mol	$CH_2{=}CH_2$	+ H_2	$\longrightarrow$ CH_3CH_3
Αρχικά	x	y	–
Μεταβολές	–y	–y	y
Τελικά	x – y	—	y

Επομένως, μετά την υδρογόνωση περισσεύουν (x – y) mol αιθενίου, ενώ σχηματίζονται y mol CH_3CH_3.

γ) x < y

mol	$CH_2{=}CH_2$	+ H_2	⟶ CH_3CH_3
Αρχικά	x	y	–
Μεταβολές	–x	–x	x
Τελικά	—	y – x	x

Επομένως, περισσεύουν (y – x) mol H_2, ενώ σχηματίζονται x mol αιθανίου.

ii. Σύσταση των προϊόντων υδρογόνωσης αλκινίων. Στην περίπτωση υδρογόνωσης ενός αλκινίου τα πράγματα είναι πιο πολύπλοκα, καθώς η υδρογόνωση γίνεται σε δύο στάδια: πρώτα σχηματίζεται το αλκένιο και στη συνέχεια, αν υπάρχει διαθέσιμο H_2, σχηματίζεται το αλκάνιο:

$$C_vH_{2v-2} + H_2 \longrightarrow C_vH_{2v}$$
$$C_vH_{2v} + H_2 \longrightarrow C_vH_{2v+2}$$

συνολικά: $C_vH_{2v-2} + 2\,H_2 \longrightarrow C_vH_{2v+2}$

Έστω x mol και y mol οι αρχικές ποσότητες του αλκινίου και του H_2, αντίστοιχα. Θεωρητικά, οι δυνατές περιπτώσεις είναι οι εξής:
α) y > 2x (σχηματισμός αλκανίου και περίσσεια H_2).
β) y = 2x (σχηματισμός αλκανίου, δεν υπάρχει περίσσεια H_2).
γ) 2x > y > x (σχηματίζεται μίγμα αλκενίου και αλκανίου).
δ) y = x (σχηματισμός αλκενίου).
ε) y < x (σχηματισμός αλκενίου και απομένει αλκίνιο που δεν υδρογονώνεται).

iii. Προσδιορισμός του αριθμού των διπλών/τριπλών δεσμών στις ακόρεστες ενώσεις. Σε μία άγνωστη ακόρεστη οργανική ένωση, ο αριθμός των διπλών δεσμών C=C ή και των τριπλών δεσμών C≡C μπορεί να προσδιοριστεί με βάση των αριθμό mol H_2 (ή Cl_2, Br_2 κτλ.) που απαιτεί ορισμένη ποσότητα της ένωσης για τη μετατροπή της σε κορεσμένη. Για παράδειγμα, αν 1 mol μίας ακόρεστης ένωσης απαιτεί για τη μετατροπή της σε κορεσμένη 3 mol H_2, η ένωση αυτή θα διαθέτει τρεις διπλούς δεσμούς C=C ή έναν τριπλό δεσμό C≡C και έναν διπλό δεσμό C=C.

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + 3H_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \longrightarrow CH_2(Br){-}CH(Br){-}CH(Br){-}CH_2(Br)$$

iv. Αύξηση μάζας μιας οργανικής ένωσης σε μία αντίδραση. Σε μερικές περιπτώσεις δίνεται η αύξηση μάζας κατά τη μετατροπή μίας οργανικής ένωσης σε μία άλλη. Έστω π.χ. ότι μία πρωτοταγής αλκοόλη ($C_vH_{2v+1}CH_2OH$) μετατρέπεται πλήρως στο αντίστοιχο οξύ, μετά από κατεργασία με διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$:

$$\underset{\text{x mol}}{C_vH_{2v+1}CH_2OH} \xrightarrow[H_2SO_4]{KMnO_4} \underset{\text{x mol}}{C_vH_{2v+1}COOH}$$

Μάζα πριν την οξείδωση: $x\cdot(14\nu + 32)$ g.
Μάζα μετά την οξείδωση: $x\cdot(14\nu + 46)$ g.
Μεταβολή (αύξηση) της μάζας της αλκοόλης με την οξείδωση:
$\Delta m = x\cdot(14\nu + 46) - x\cdot(14\nu + 32) = 14x$ g ή 14 g/mol αλκοόλης.

v. Η εστεροποίηση είναι μία κλασική αμφίδρομη αντίδραση

Έστω π.χ. ότι αρχικά έχουμε x mol CH_3COOH και x mol CH_3CH_2OH και αποκαθίσταται η ομογενής ισορροπία της εστεροποίησης:

mol	$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \overset{H^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$			
Αρχικά	x	X	–	–
Μεταβολές	–y	–y	y	y
Τελικά	x – y	x – y	y	y

$$K_c = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]\cdot[H_2O]}{[CH_3COOH]\cdot[CH_3CH_2OH]} = \frac{y^2}{(x-y)^2},\ \alpha = \frac{y}{x}$$

Στην περίπτωση που ένα από τα αντιδρώντα βρίσκεται σε περίσσεια, η απόδοση βασίζεται στο περιοριστικό αντιδρών (κατά τα γνωστά).

vi. Μία οργανική ένωση μετατρέπεται σε μίγμα προϊόντων

Μερικές φορές σε μία χημική αντίδραση μπορούν να σχηματιστούν όχι ένα, αλλά περισσότερα προϊόντα. Π.χ.:

α) Το προπένιο με προσθήκη νερού (σε όξινο περιβάλλον) σχηματίζει τη 2-προπανόλη ως κύριο προϊόν, αλλά και την 1-προπανόλη, σε μικρό ποσοστό (κανόνας του Markovnikov).
β) Με κατεργασία ενός αλκυλαλογονίδιου με NaOH μπορεί, ανάλογα με τις συνθήκες (διαλύτες, θερμοκρασίες κτλ.) να σχηματιστεί αλκοόλη ή αλκένιο ή και μίγμα αλκοόλης και αλκένιου. Στην περίπτωση σχηματισμού αλκενίου είναι δυνατόν να υπάρξουν δύο διαφορετικά αλκένια σε διαφορετικά ποσοστά (κανόνας Zaitsev).
γ) Στην περίπτωση υδρογόνωσης ενός αλκινίου μπορεί να προκύψει αλκένιο, αλκάνιο ή και μίγμα αλκανίου και αλκενίου, ανάλογα με τη διαθέσιμη ποσότητα H_2.
δ) Κατά την οξείδωση μίας πρωτοταγούς αλκοόλης με διάλυμα $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ μπορεί να προκύψει αλδεΰδη, οξύ ή μίγμα των δύο ενώσεων.

Θεωρούμε ότι μία ποσότητα της αλκοόλης οξειδώνεται σε οξύ και μία άλλη ποσότητα σε αλδεΰδη. Γράφουμε ξεχωριστά τις χημικές εξισώσεις για τις δύο αντιδράσεις και με βάση αυτές εκτελούμε τους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς.

Ζητούμενο σε τέτοια προβλήματα μπορεί να είναι και η απόδοση μετατροπής της αρχικής οργανικής ένωσης Α στα δύο δυνατά προϊόντα Β και Γ. Έστω π.χ. α ο αριθμός των mol της Α, από τα οποία β mol μετατρέπονται στο προϊόν Β, γ mol μετατρέπονται στο προϊόν Γ, ενώ τα υπόλοιπα $\alpha - (\beta + \gamma)$ δεν αντιδρούν. Ισχύουν:

% απόδοση μετατροπής της Α στη Β = $(\beta/\alpha)\cdot100$
% απόδοση μετατροπής της Α στη Γ = $(\gamma/\alpha)\cdot100$

vii. Προβλήματα με μίγματα οργανικών ενώσεων

Ας δούμε μερικές περιπτώσεις μιγμάτων οργανικών ενώσεων, που θα μας βοηθήσουν να σκεφτόμαστε γενικότερα.

Έστω για παράδειγμα μίγμα οργανικών ενώσεων που κατεργάζεται με αντιδραστήριο Fehling και προκύπτει ίζημα. Αυτό σημαίνει ότι η μία τουλάχιστον από τις οργανικές ενώσεις είναι αλδεΰδη (μπορεί να υπάρχουν και άλλες αλδεΰδες, αλλά όχι απαραίτητα).

Αν έχουμε μίγμα κορεσμένων ισομερών ενώσεων του τύπου $C_vH_{2v}O$ που κατεργάζεται με $I_2/NaOH$ και παράγει ίζημα, αυτό σημαίνει ότι η μία από τις ενώσεις θα είναι οπωσδήποτε κετόνη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση (οι άλλες μπορεί να είναι αλδεΰδες ή κετόνες). Να σημειωθεί ότι αποκλείεται η μία ένωση να είναι η αιθανάλη (CH_3CHO), γιατί δεν έχει ισομερή καρβονυλική ένωση.

Αν ένα μίγμα κορεσμένων ισομερών ενώσεων του τύπου $C_vH_{2v+2}O$ παράγει αέριο με επίδραση μεταλλικού Na, τότε η μία από τις ενώσεις θα είναι οπωσδήποτε αλκοόλη ενώ οι άλλες μπορεί να είναι επίσης αλκοόλες ή και αιθέρες. Η μία ένωση αποκλείεται να είναι η μεθανάλη (CH_3OH), γιατί δεν έχει ως ισομερή ένωση άλλη αλκοόλη ή αιθέρα.

Αν έχουμε μίγμα κορεσμένων ισομερών ενώσεων του τύπου $C_vH_{2v}O_2$ που κατεργάζεται με Na_2CO_3 και παράγει αέριο, τότε η μία από τις ενώσεις θα είναι οπωσδήποτε καρβοξυλικό οξύ ενώ οι άλλες μπορεί να είναι επίσης καρβοξυλικά οξέα ή και εστέρες. Μάλιστα, αποκλείεται το καρβοξυλικό οξύ να είναι το μεθανικό οξύ (HCOOH), γιατί δεν έχει ως ισομερή ένωση καρβοξυλικό οξύ ή εστέρα.

Αν έχουμε μίγμα δύο οργανικών ενώσεων (Α και Β) που λαμβάνει μέρος σε στοιχειομετρικούς υπολογισμούς, θεωρούμε x mol την ποσότητα της Α και y mol την ποσότητα της Β. Αν χωρίσουμε το μίγμα σε ίσα μέρη, π.χ. σε τρία ίσα μέρη, τότε το κάθε μέρος θα αποτελείται από (x/3) mol Α και (y/3) mol Β. Επίσης, αν έχουμε **ισομοριακό** μίγμα τριών οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ, που λαμβάνει μέρος σε στοιχειομετρικούς υπολογισμούς θεωρούμε x mol την ποσότητα της Α, x mol την ποσότητα της Β και x mol την ποσότητα της Γ. Αν το μίγμα αυτό χωριστεί σε δύο ίσα μέρη, τότε κάθε μέρος θα αποτελείται από (x/2) mol Α, (x/2) mol Β και (x/2) mol Γ. Αν το μίγμα χωριστεί σε τρία ίσα μέρη, τότε κάθε μέρος θα αποτελείται από (x/3) mol Α, (x/3) mol Β και (x/3) mol Γ.

Ισομοριακό είναι ένα μίγμα στο οποίο οι ποσότητες σε mol όλων των συστατικών είναι ίσες, π.χ. από x mol.

Αν ένα ομογενές μίγμα χωρίζεται σε δύο μέρη αλλά όχι υποχρεωτικά ίσα η αναλογία mol των συστατικών διατηρείται. Για παράδειγμα, αν το ένα μέρος του μίγματος περιέχει x_1 mol της ένωσης Α και y_1 mol της Β και το άλλο μέρος περιέχει x_2 mol της Α και y_2 mol της Β, θα ισχύει:

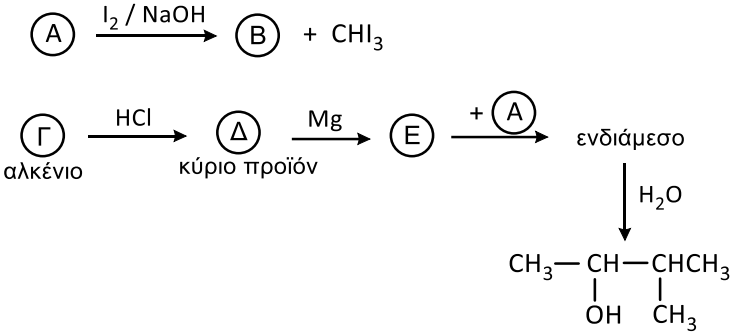
$$\frac{x_1}{y_1} = \frac{x_2}{y_2}$$

3. Μικτές ασκήσεις

Οι μικτές ασκήσεις είναι αυτές στις οποίες πρέπει να προσδιορίσουμε τους συντακτικούς τύπους με βάση διάφορες οργανικές αντιδράσεις, κάποιες από τις οποίες περιλαμβάνουν και στοιχειομετρικούς υπολογισμούς.

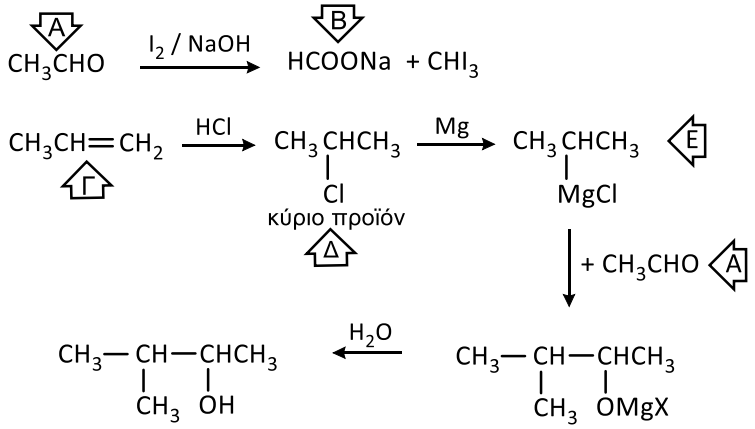
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΣΚΗΣΕΩΝ - ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΩΝ

1. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ **και** Ε **με βάση το παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων:**

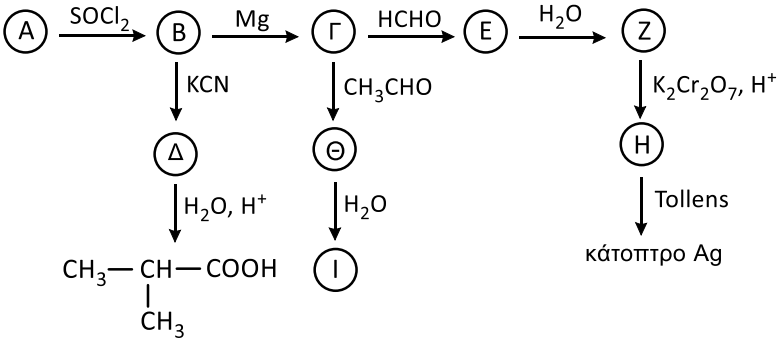


ΛΥΣΗ

Η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη είναι δευτεροταγής αλκοόλη και παρασκευάζεται με την επίδραση κατάλληλης αλδεΰδης Α στο αντιδραστήριο Grignard Ε. Η αλδεΰδη Α δίνει επίσης την αλογονοφορμική αντίδραση και επομένως μπορεί να είναι μόνο η αιθανάλη (CH_3CHO) και άρα το Β θα είναι το HCOONa. Επίσης, για να παρασκευαστεί τελικά η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη θα πρέπει το αλκυλαλογονίδιο Δ είναι το 2-χλωροπροπάνιο και επομένως το αλκένιο Γ θα είναι το προπένιο:

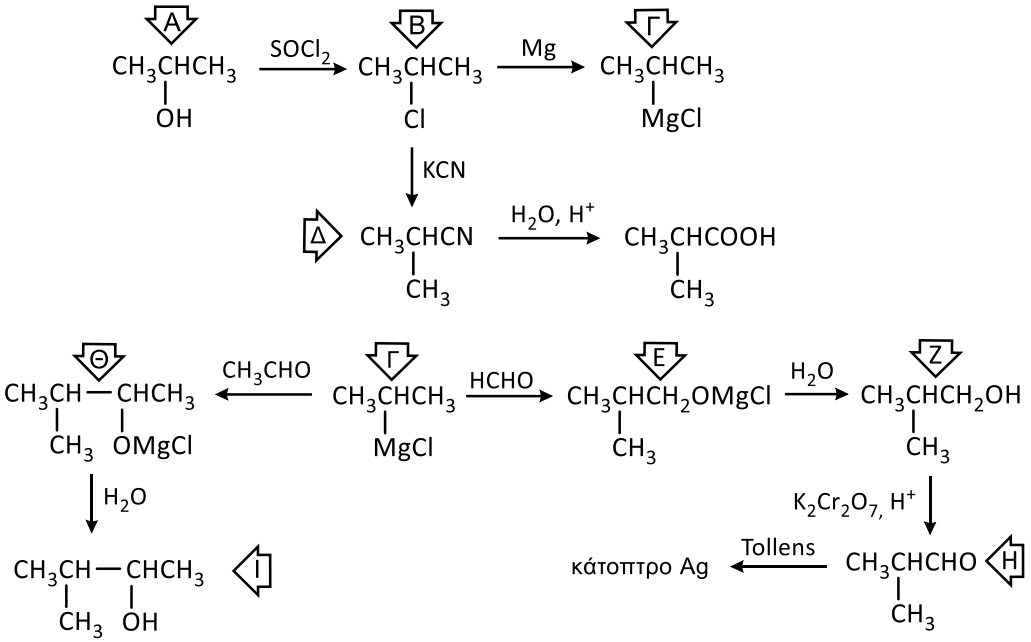


2. Με βάση το παρακάτω διάγραμμα αντιδράσεων, να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α - Ι**.**

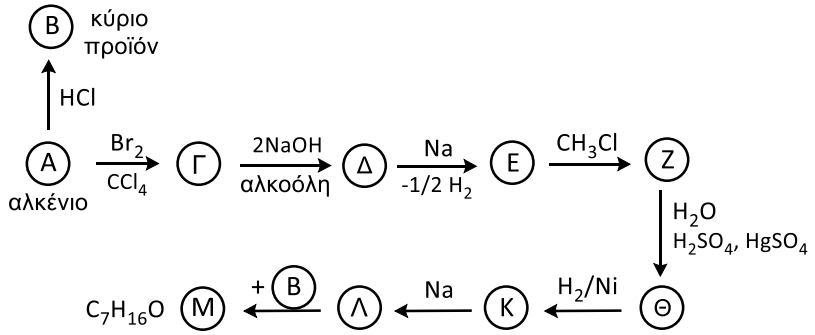


ΛΥΣΗ

Με βάση το τμήμα Α → Β → Δ → 2-μεθυλοπροπανικό οξύ, καταλαβαίνουμε ότι η Δ είναι νιτρίλιο, η Β αλκυλαλογονίδιο και η Α είναι αλκοόλη. Μάλιστα, η Α θα πρέπει να είναι η 2-προπανόλη, ώστε να προκύπτει με υδρόλυση της Δ να προκύπτει 2-μεθυλοπροπανικό οξύ. Επομένως:



3. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ.



Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι οι ενώσεις Α, Β, Γ, Δ και Ε διαθέτουν τον ίδιο αριθμό ατόμων C στο μόριό τους (έστω ν), ενώ οι ενώσεις Ζ, Θ, Κ και Λ έχουν ένα άτομο C περισσότερο (ν + 1). Επίσης, όταν οι ενώσεις Λ (αλκοξείδιο) και Β (αλκυλαλογονίδιο) αντιδρούν, παράγουν τον αιθέρα Μ του οποίου τα άτομα C είναι: ν + (ν + 1) = 7, ν = 3. Άρα οι ενώσεις του διαγράμματος είναι οι εξής:

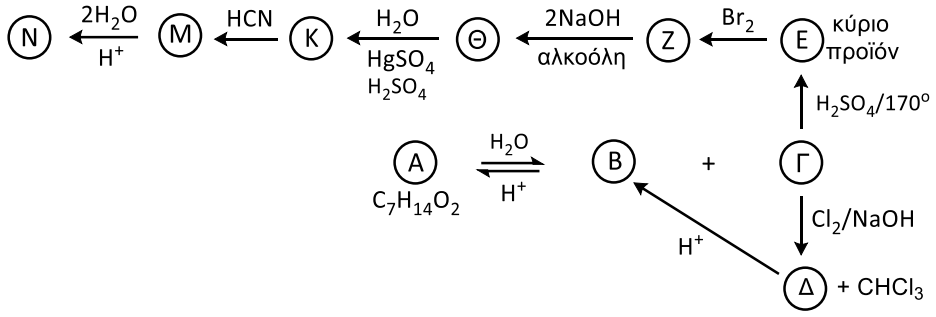
Α: προπένιο, Β: 2-χλωροπροπάνιο, Γ: 1,2-διβρωμοπροπάνιο, Δ: προπίνιο,

Ε: $CH_3C{\equiv}CNa$ (προπινίδιο του νατρίου), Ζ: 2-βουτίνιο, Θ: βουτανόνη,

Κ: 2-βουτανόλη,

Λ: $CH_3CH_2\underset{\displaystyle ONa}{\underset{|}{C}}HCH_3$, Μ: $CH_3CH_2\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-O-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_3$

4. Με βάση το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Μ **και** Ν.



ΛΥΣΗ

Ο μοριακός τύπος της Α ανήκει στη γενική μορφή $C_vH_{2v}O_2$ και άρα είναι κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ ή εστέρας. Εφόσον, όμως, υδρολύεται θα είναι εστέρας και μάλιστα τα προϊόντα της υδρόλυσης θα είναι κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (Β) και κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη (Γ), η οποία δίνει την αλογονοφορμική και επίσης αφυδατώνεται. Η ένωση Δ είναι άλας με Na του οξέος Β, ενώ η αλκοόλη Γ έχει ένα άτομο C περισσότερο από την Δ. Αφού οι ενώσεις Β και Γ έχουν και οι δύο μαζί 7 άτομα C, η Γ θα έχει τέσσερα άτομα C και καθώς δίνει την αλογονοφορμική θα είναι η 2-βουτανόλη, ενώ η Β θα έχει τρία άτομα C. Άρα οι ενώσεις είναι οι εξής:

Β: προπανικό οξύ Γ: 2-βουτανόλη

Α: $CH_3CH_2COOCHCH_2CH_3$ (προπανικός δευτεροταγής βουτυλεστέρας)
CH_3

Δ: προπανικό νάτριο, Ε: 2-βουτένιο, Ζ: 2,3-διβρωμοβουτάνιο, Θ: 2-βουτίνιο,
Κ: βουτανόνη, Μ: 2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανονιτρίλιο,
Ν: 2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανικό οξύ

Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους!

5. Εστέρας Α **με μοριακό τύπο** $C_4H_8O_2$ **υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον και παράγονται ένα κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ** Β **και μία κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη** Γ**. Η αλκοόλη** Γ **μπορεί να οξειδωθεί με διάλυμα** $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ **παράγοντας καρβονυλική ένωση** Δ **που δίνει κίτρινο ίζημα όταν κατεργαστεί με** I_2/NaOH**. Το οξύ** Β **δεν αποχρωματίζει το διάλυμα** $KMnO_4/H_2SO_4$**.**

α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ **και** Δ**;**

β) Να γραφούν οι εξισώσεις των αντιδράσεων της ένωσης Δ **με τα εξής αντιδραστήρια: i.** H_2/Ni**, ii.** HCN**, iii.** CH_3MgCl **και στη συνέχεια υδρόλυση.**

γ) Πώς αντιδρά το οξύ Β **με i.** Na_2CO_3 **και ii.** NaOH**;**

ΛΥΣΗ

α) Το κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ Β δε μπορεί να είναι το HCOOH, καθώς δεν αποχρωματίζει το διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$. Θα είναι επομένως το CH_3COOH ή το CH_3CH_2COOH (ο εστέρας διαθέτει 4 άτομα C). Μένουν, λοιπόν, ένα ή δύο άτομα C για την αλκοόλη Γ (CH_3OH ή CH_3CH_2OH). Από τις δύο αυτές αλκοόλες, μόνο η CH_3CH_2OH οξειδώνεται προς ένωση (CH_3CHO) που δίνει θετικό το τεστ ιωδοφορμίου. Επομένως: Α: αιθανικός αιθυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_3$), Β: αιθανικό οξύ (CH_3COOH), Γ: αιθανόλη (CH_3CH_2OH), Δ: αιθανάλη (CH_3CHO).

Να γραφούν οι πλήρεις χημικές εξισώσεις!

β) i. Αναγωγή προς αιθανόλη.
ii. Σχηματισμός κυανυδρίνης.
iii. Σχηματισμός 2-προπανόλης.

γ) i. Σχηματισμός CH_3COONa με σύγχρονη έκλυση CO_2. **ii.** Εξουδετέρωση.

6. Εστέρας Α του τύπου $C_5H_{10}O_2$ υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον, οπότε παράγονται κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη (Β) και κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ (Γ) με την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Η αλκοόλη Β μπορεί να μπορεί να οξειδωθεί προς ένωση (Δ), η οποία σχηματίζει κάτοπτρο αργύρου με κατεργασία με το αντιδραστήριο Tollens.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ και Δ;
β) Πώς μπορεί να παρασκευαστεί η Β με τη χρήση αντιδραστηρίων Grignard και κατάλληλων καρβονυλικών ενώσεων;
γ) Να γράψετε δύο διαφορετικές χημικές εξισώσεις, που να φανερώνουν τον όξινο χαρακτήρα της Γ.

ΛΥΣΗ
α) Έστω $C_vH_{2v+1}COOC_\omega H_{2\omega+1}$ ο τύπος του εστέρα Α.

$$\underset{\text{A}}{C_vH_{2v+1}COOC_\omega H_{2\omega+1}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Γ}}{C_vH_{2v+1}COOH} + \underset{\text{B}}{C_\omega H_{2\omega+1}OH}$$

$M_r(\Gamma) = M_r(B)$, $14v + 46 = 14\omega + 18$, $\omega - v = 2$ (1).

Επίσης με βάση τον τύπο του εστέρα, ισχύει: $v + \omega + 1 = 5$ (2). Από τις εξισώσεις (1) και (2), έχουμε: $v = 1$ και $\omega = 3$, οπότε η ένωση Γ είναι το αιθανικό οξύ ενώ η αλκοόλη Β διαθέτει 3 άτομα C. Από τις δύο δυνατές αλκοόλες (1-προπανόλη και 2-προπανόλη) μόνο η 1-προπανόλη οξειδώνεται σε αλδεΰδη Δ (CH_3CH_2CHO) η οποία σχηματίζει κάτοπτρο αργύρου με κατεργασία με το αντιδραστήριο Tollens.
Επομένως: Α: αιθανικός προπυλεστέρας ($CH_3COOCH_2CH_2CH_3$), Β: 1-προπανόλη ($CH_3CH_2CH_2OH$), Γ: αιθανικό οξύ (CH_3COOH), Δ: προπανάλη ($CH_3CH_2CH{=}O$).

β) $$CH_3CH_2MgBr + HCHO \xrightarrow[\text{αιθέρας}]{\text{απόλυτος}} \underset{\text{ενδιάμεσο}}{CH_3CH_2CH_2OMgBr} \xrightarrow[\text{-Mg(OH)Br}]{+\,H_2O} CH_3CH_2CH_2OH$$

γ) i. Εξουδετέρωση:

$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + H_2O$$

ii. Διάσπαση ανθρακικών αλάτων:

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2CH_3COONa + CO_2\uparrow + H_2O$$

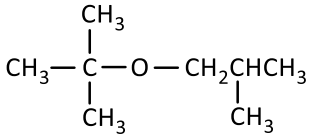
7. Ποσότητα πρωτοταγούς αλκοόλης Α αφυδατώνεται προς αλκένιο Β που με προσθήκη H_2O παράγει την ένωση Γ ως κύριο προϊόν. Σε ποσότητα της Γ επιδρούμε μεταλλικό Na και προκύπτει ένωση Δ με σύγχρονη έκλυση αέριου H_2. Σε άλλη ποσότητα της Α επιδρούμε $SOCl_2$ και προκύπτει οργανική ένωση Ε. Ισομοριακές ποσότητες των Δ και Ε φέρονται προς αντίδραση και σχηματίζεται ένωση Ζ με μοριακό τύπο $C_8H_{18}O$.
α) Να ταξινομήσετε όλες τις αντιδράσεις που αναφέρονται, ως υποκατάσταση, προσθήκη, απόσπαση ή όξινου χαρακτήρα.

β) Να αποδείξετε ότι η ένωση Α **διαθέτει τέσσερα άτομα άνθρακα στο μόριό της και να γράψετε τους δυνατούς συντακτικούς της τύπους.**
γ) Αν είναι γνωστό ότι η Γ **δε δίνει ίζημα με επίδραση** I_2/NaOH**, ποιοι οι συντακτικοί τύποι των** Α**,** Β**,** Γ**,** Δ **και** Ε**;**

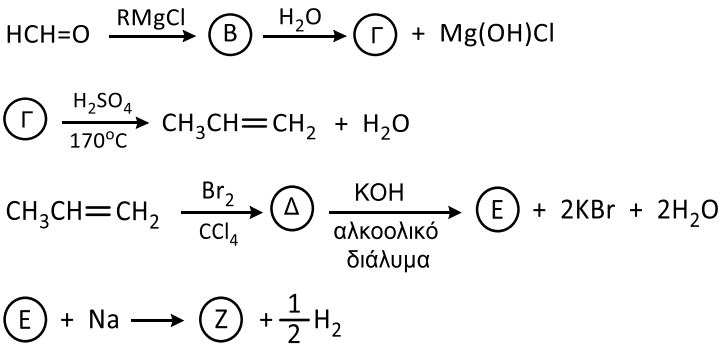
ΛΥΣΗ
α) Έχουμε κατά σειρά: απόσπαση, προσθήκη, όξινος χαρακτήρας αλκοολών, υποκατάσταση και υποκατάσταση.

β) Παρατηρούμε ότι οι ενώσεις Α - Ε έχουν τα ίδια άτομα άνθρακα (δεν αλλάζει με τις αντιδράσεις που συμβαίνουν η ανθρακική αλυσίδα). Στην τελευταία αντίδραση συνδυάζονται τα άτομα άνθρακα και προκύπτει ο αιθέρας Ζ με οκτώ άτομα C. Επομένως, οι ενώσεις Α-Ε έχουν από τέσσερα άτομα C. Η ένωση Α ως πρωτοταγής αλκοόλη μπορεί να είναι η 1-βουτανόλη ή η 2-μεθυλο-1-προπανόλη.

γ) Η 1-βουτανόλη με αφυδάτωση και επαναπροσθήκη νερού οδηγεί στην 2-βουτανόλη (ως κύριο προϊόν) που <u>δίνει</u> την αλογονοφορμική αντίδραση. Άρα η ένωση Α θα πρέπει να είναι η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, η οποία με αφυδάτωση και επαναπροσθήκη νερού οδηγεί στην 2-μεθυλο-2-προπανόλη (ως κύριο προϊόν) που <u>δεν</u> δίνει την αλογονοφορμική. Συνοπτικά, οι οργανικές ενώσεις που αναφέρονται είναι: Α: 2-μεθυλο-1-προπανόλη, Β: μεθυλοπροπένιο, Γ: 2-μεθυλο-2-προπανόλη, Δ: το αλκοξείδιο με Na της 2-μεθυλο-2-προπανόλης, Ε: 2-μεθυλο-1-χλωροπροπάνιο και

Z: 

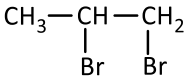
8. Δίνονται οι παρακάτω μετατροπές:



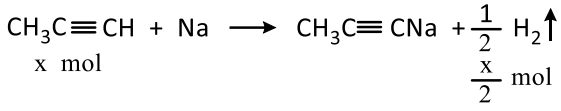
α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Β**,** Γ**,** Δ**,** Ε**,** Ζ **και** RMgCl**.**
β) Με δεδομένο ότι ο όγκος του H_2 **που εκλύεται είναι** 1,12 L **(μετρημένος σε** STP**) και ότι η ποσότητα του** $CH_3CH=CH_2$ **αποχρωματίζει ακριβώς** 500 mL **διαλύματος** Br_2/CCl_4**, να υπολογίσετε τη συγκέντρωση (mol/L) του** Br_2 **στο διάλυμα** Br_2/CCl_4**. Όλες οι παραπάνω αντιδράσεις θεωρούνται ποσοτικές και μονόδρομες.** [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

ΛΥΣΗ

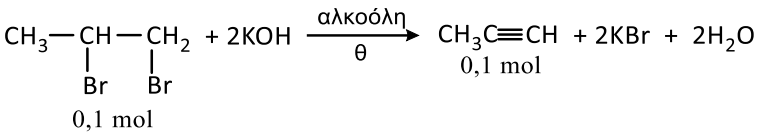
α) Όπως βλέπουμε από τις δύο πρώτες σειρές η αλκοόλη Γ είναι πρωτοταγής ενώ με αφυδάτωση δίνει προπένιο ($CH_3CH{=}CH_2$). Πρόκειται, επομένως, για την 1-προπανόλη ($CH_3CH_2CH_2OH$). Το αντιδραστήριο Grignard είναι το CH_3CH_2MgCl που με επίδραση HCHO δίνει την Γ μέσω του ενδιαμέσου $CH_3CH_2CH_2OMgCl$ (ένωση Β). Με προσθήκη Br_2 στο προπένιο προκύπτει το προϊόν προσθήκης (Δ):

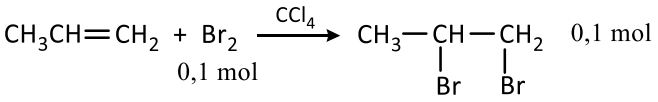


Με διπλή αφυδραλογόνωση της Δ προκύπτει προπίνιο (ένωση Ε), που στη συνέχεια με επίδραση Na οδηγεί στο αντίστοιχο ακετυλίδιο Z ($CH_3C{\equiv}CNa$).

β) 

$(x/2)\cdot 22{,}4 = 1{,}12$, $x = 0{,}1$ mol.





Επομένως για το διάλυμα του Br_2: $c = n/V = 0{,}1\ \text{mol}/0{,}5\ \text{L} = 0{,}2\ \text{M}$.

9. Ποσότητα αερίου αλκινίου (Α), όγκου 4,48 L **μετρημένα σε** STP**, αναμιγνύεται με ποσότητα** H_2 **και το μίγμα διαβιβάζεται πάνω από θερμαινόμενο** Ni**, οπότε μετατρέπεται κατά ένα μέρος σε αλκένιο (**Β**) ενώ το υπόλοιπο μέρος δεν αντιδρά. Το μίγμα αυτό του αλκενίου και του αλκινίου χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος διαβιβάζεται σε διάλυμα** Br_2 **σε** CCl_4 1 M **και αποχρωματίζει ακριβώς** 150 mL **από αυτό. Όλη η ποσότητα του αλκενίου** Β **που υπάρχει στο δεύτερο μέρος υφίσταται προσθήκη νερού και μετατρέπεται κατά** 80% **στο κύριο προϊόν (**Γ**) μάζας** 2,4 g**.**

Να προσδιοριστούν:

α) Η ποσότητα του αλκενίου (Β**) που παράχθηκε (σε mol).**

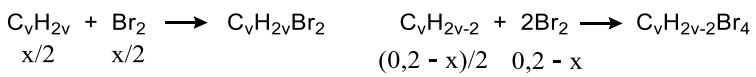
β) Οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α**,** Β **και** Γ**.**

ΛΥΣΗ

α) Έστω C_vH_{2v-2} ο μοριακός τύπος του αλκινίου (Α). Η ποσότητά του σε mol είναι:

$$n = V/22{,}4 = 4{,}48/22{,}4 = 0{,}2\ \text{mol}$$

Από αυτά, έστω x mol μετατρέπονται στο αλκένιο (Β) και τα υπόλοιπα (0,2 – x) mol δεν αντιδρούν. Για τις αντιδράσεις των δύο συστατικών του 1ου μέρους με το διάλυμα Br_2, έχουμε:



Η ποσότητα του Br_2 στο διάλυμά του είναι: $n = c \cdot V = 0,15 \cdot 1 = 0,15$ mol και επομένως θα ισχύει: $(x/2) + (0,2 - x) = 0,15$, $x = 0,1$ mol.

β) Για την προσθήκη H_2O στο αλκένιο, έχουμε:

$$\underset{0,05}{C_vH_{2v}} + H_2O \longrightarrow \underset{(80/100)\ 0,05}{C_vH_{2v+1}OH}$$

Για την αλκοόλη Γ θα ισχύει: $M_r = 14v + 18$ και επομένως για την παραγόμενη μάζα της αλκοόλης θα ισχύει: $(14v + 18) \cdot 0,8 \cdot 0,05 = 2,4$, $v = 3$. Επομένως, οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β και Γ θα είναι: $CH_3C{\equiv}CH$ (Α), $CH_3CH{=}CH_2$ (Β) και $CH_3CH(OH)CH_3$ (Γ).

10. 9 g **κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης** Α **μάζας αφυδατώνεται με θέρμανση παρουσία** H_2SO_4 **και προκύπτει υδρογονάνθρακας** Β **με απόδοση** 60%**. Όλη η ποσότητα του** Β **απαιτεί για πλήρη αντίδραση** 300 mL **διαλύματος** Br_2 0,3 M **σε** CCl_4**.**
α) Ποια η ποσότητα του υδρογονάνθρακα Β **σε** mol**;**
β) Ποιος ο μοριακός τύπος των ενώσεων Α **και** Β**;**
γ) Ίση ποσότητα της ένωσης Α **αντιδρά πλήρως με** 50 mL **διαλύματος** $K_2Cr_2O_7$ 1 M**, παρουσία** H_2SO_4**. Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης** Α**;**

ΛΥΣΗ
α) Έστω $C_vH_{2v+1}OH$ η αλκοόλη Α και C_vH_{2v} το αλκένιο Β.

$$\underset{n\ \text{mol}}{C_vH_{2v}} + \underset{n\ \text{mol}}{Br_2} \longrightarrow C_vH_{2v}Br_2$$

Η ποσότητα του Br_2 που αντιδρά είναι: $n = c \cdot V = 0,3 \cdot 0,3 = 0,09$ mol. Επομένως, η ποσότητα του αλκενίου Β θα είναι επίσης 0,09 mol.

β) Το Β σχηματίζεται με αφυδάτωση της Α, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C_vH_{2v+1}OH \xrightarrow[\theta]{H_2SO_4} C_vH_{2v} + H_2O$$

Με βάση την απόδοση της αντίδρασης αφυδάτωσης προκύπτει ότι η ποσότητα του Β που σχηματίζεται θα είναι 0,6x mol, όπου x ο αριθμός των mol της Α. Επίσης, ισχύει: $0,6x = 0,09$, οπότε $x = 0,15$ mol. Με βάση τη μάζα της Α έχουμε την εξίσωση:

$$0,15 = \frac{9}{14v + 18},\ v = 3 \text{ (όπου } 14v + 18 = M_r \text{ της Α)}$$

Επομένως, οι μοριακοί τύποι της αλκοόλης Α και του αλκενίου είναι, αντίστοιχα, C_3H_8O και C_3H_6.

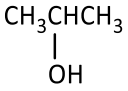
γ) Στον τύπο της Α αντιστοιχούν μία πρωτοταγής (η 1-προπανόλη) και μία δευτεροταγής αλκοόλη (η 2-προπανόλη). Έστω ότι είναι η 1-προπανόλη. Ο μέγιστος όγκος διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που μπορεί να αποχρωματιστεί αντιστοιχεί στην οξείδωση προς C_2H_5COOH:

$$\underset{0,15\ \text{mol}}{3CH_3CH_2CH_2OH} + \underset{\frac{2}{3} \cdot 0,15\ \text{mol}}{2K_2Cr_2O_7} + 8H_2SO_4 \longrightarrow 3CH_3CH_2COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$

Ο όγκος του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ θα είναι:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{0,1}{1} = 0,1 \text{ L ή } 100 \text{ mL.}$$

Καθώς η αλκοόλη Α μπορεί να αποχρωματίσει το πολύ 50 mL διαλύματος $K_2Cr_2O_7$, θα είναι η δευτεροταγής (η 2-προπανόλη):



Επιβεβαίωση: Από την αντίδραση οξείδωσης της 2-προπανόλης με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ υπολογίζουμε τον όγκο του διαλύματος του $K_2Cr_2O_7$ που απαιτείται. Είναι, πράγματι, 50 mL.

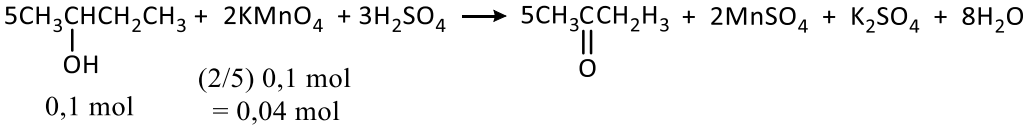
11. Ισομοριακό μίγμα δύο ισομερών αλκοολών Α **και** Β **του τύπου** $C_4H_{10}O$ **έχει μάζα** 29,6 g**. Το μίγμα αυτό χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το** 1ο **μέρος παράγει κίτρινο ίζημα με επίδραση** $I_2/NaOH$**. Το** 2ο **μέρος αποχρωματίζει το πολύ** 40 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ 1 M **οξινισμένου με** H_2SO_4**.**
α) Να προσδιοριστούν οι ποσότητες των δύο ισομερών αλκοολών στο αρχικό μίγμα καθώς και οι συντακτικοί τους τύποι.
β) Να υπολογιστεί ο όγκος του αερίου (σε STP**) που προκύπτει με την κατεργασία του αρχικού μίγματος με περίσσεια μεταλλικού** Na**.**

ΛΥΣΗ
α) Έστω x mol Α και x mol Β οι ποσότητες των δύο αλκοολών στο αρχικό μίγμα. Οι σχετικές μοριακές μάζες των δύο ενώσεων είναι: $M_r = 4\cdot12 + 10 + 16 = 74$ και επομένως θα ισχύει:

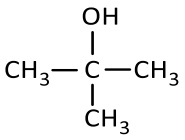
$$74x + 74x = 29,6 \Rightarrow 148x = 29,6 \Rightarrow x = 0,2 \text{ mol}$$

Άρα, σε κάθε ένα μέρος στο οποίο χωρίζεται το μίγμα θα αποτελείται από 0,1 mol της Α και 0,1 mol της Β.

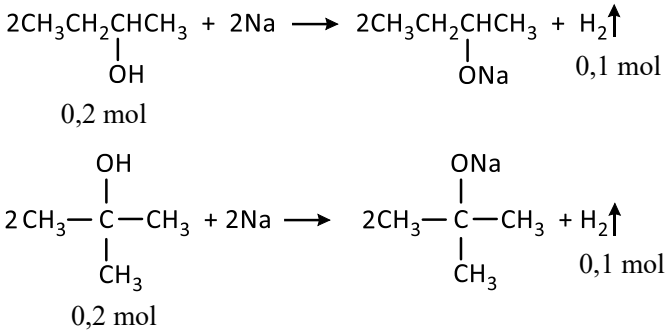
Από τις (4) δυνατές ισομερείς αλκοόλες με τύπο $C_4H_{10}O$, μόνο η 2-βουτανόλη δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση και επομένως η μία αλκοόλη θα είναι αυτή. Για την οξείδωση της αλκοόλης αυτής με το διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ έχουμε τα εξής:



Η συνολική ποσότητα του $KMnO_4$ που αποχρωματίζεται είναι: $n = 1\cdot0,04 = 0,04$ mol και επομένως η άλλη αλκοόλη δεν οξειδώνεται, δηλ. είναι τριτοταγής (2-μεθυλο-2-προπανόλη):



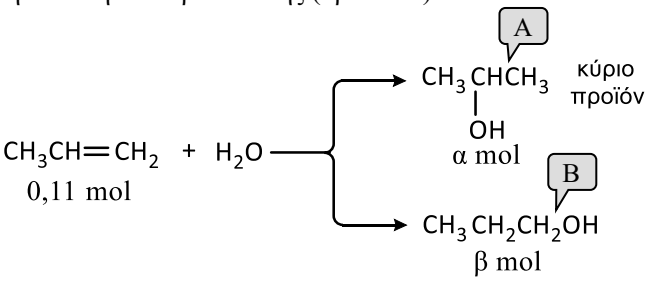
β) Και οι δύο αλκοόλες του αρχικού μίγματος αντιδρούν με το Na, σύμφωνα με τις εξισώσεις που ακολουθούν.



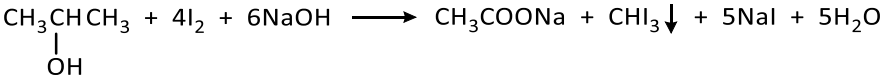
Άρα προκύπτουν (0,1 + 0,1)·22,4 = 4,48 L αερίου H_2.

12. Ποσότητα προπενίου μάζας 4,62 g **υφίσταται προσθήκη νερού και προκύπτουν δύο προϊόντα** Α **και** Β **(το** Α **σε μεγαλύτερη αναλογία).**
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των προϊόντων Α **και** Β**; Εξηγείστε.**
β) Ποιο από τα Α **και** Β **παράγει κίτρινο ίζημα με κατεργασία με** I_2/NaOH**; Να γραφεί η συνολική εξίσωση της αντίδρασης.**
γ) Το μίγμα των δύο προϊόντων Α **και** Β **υφίσταται οξείδωση με τη βοήθεια όξινου διαλύματος** $KMnO_4$ 0,2 Μ**. Παρατηρείται ο πλήρης αποχρωματισμός** 240 mL **του διαλύματος αυτού.**
i. Να γραφούν οι εξισώσεις οξείδωσης των Α **και** Β **με** $KMnO_4/H_2SO_4$**.**
ii. Να υπολογιστεί το ποσοστό μετατροπής του προπενίου στα προϊόντα Α **και** Β**.**

ΛΥΣΗ
α) Η προσθήκη H_2O στο $CH_3CH{=}CH_2$ δίνει τη 2-προπανόλη (Α) ως κύριο προϊόν, μαζί με μικρή ποσότητα 1-προπανόλης (προϊόν Β):



β) Από τα δύο προϊόντα, η 2-προπανόλη δίνει με επίδραση I_2/NaOH την αλογονοφορμική αντίδραση, παράγοντας κίτρινο ίζημα (CHI_3):



γ) Υπολογίζουμε τον αριθμό των mol του προπενίου:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{4,62}{42} = 0,11 mol$$

Από τα αρχικά 0,11 mol του προπενίου, έστω α mol μετατρέπονται σε 2-προπανόλη και τα υπόλοιπα β mol σε 1-προπανόλη. Ισχύει: α + β = 0,11 (1).

$$5\underset{\underset{\alpha\ \text{mol}}{|\ OH}}{CH_3CHCH_3} + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\underset{O}{||}}{CH_3CCH_3} + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$
$$\frac{2\alpha}{5}\ \text{mol}$$

$$5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \longrightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$$
$$\beta\ \text{mol} \qquad \frac{4\beta}{5}\ \text{mol}$$

Η συνολική ποσότητα του $KMnO_4$ για την οξείδωση των Α και Β είναι:

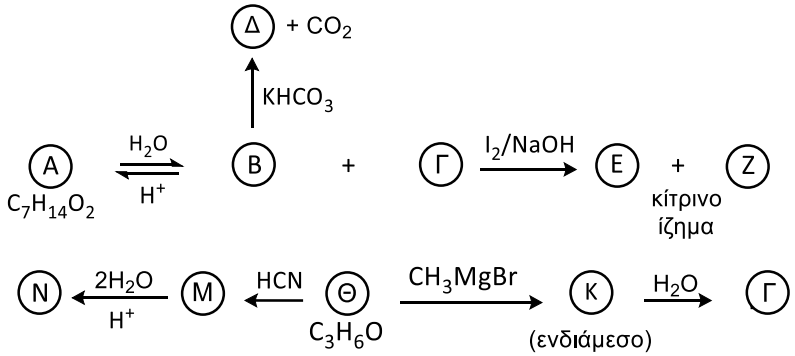
$$\frac{2\alpha + 4\beta}{5} = n = 0{,}24 \cdot 0{,}2 \quad (2)$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: α = 0,1 και β = 0,01 mol. Το ποσοστό μετατροπής του προπενίου στην 2-προπανόλη είναι: (0,1/0,11)·100 = 90,9%. Τα υπόλοιπα 100 − 90,9 = 9,1% μετατρέπονται σε 1-προπανόλη.

13. Ένωση Α **με μοριακό τύπο** $C_7H_{14}O_2$ **υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον παράγοντας δύο ενώσεις, τη** Β **και τη** Γ**. Η ένωση** Β **με επίδραση** $KHCO_3$ **παράγει ένωση** Δ **καθώς και αέριο** CO_2**. Η ένωση** Γ **με επίδραση** $I_2/NaOH$ **παράγει ένωση** Ε **καθώς και κίτρινο ίζημα (ένωση** Ζ**). Επίσης, ένωση** Θ **του τύπου** C_3H_6O **με επίδραση** CH_3MgBr **παράγει ενδιάμεσο** Κ **το οποίο με υδρόλυση οδηγεί στην** Γ**. Τέλος, η ένωση** Θ **με** HCN **οδηγεί στην ένωση** Μ **η οποία με υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον παράγει την ένωση** Ν**. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων** Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Μ **και** Ν**.**

ΛΥΣΗ

Με βάση τις αντιδράσεις που παρουσιάζονται κατασκευάζουμε το διάγραμμα:



Η ένωση Α είναι εστέρας και με την υδρόλυση παράγει το οξύ Β (διασπά τα ανθρακικά άλατα). Η αλκοόλη Γ δίνει την αλογονοφορμική και διαθέτει 4 άτομα C καθώς προκύπτει από τη ένωση Θ που διαθέτει 3 άτομα C και το CH_3MgBr. Επομένως, η Γ είναι η 2-βουτανόλη και η Θ είναι η προπανάλη. Άρα το οξύ Β θα έχει τρία άτομα C και θα είναι το προπανικό οξύ. Τελικά, οι ενώσεις που ζητούνται είναι οι εξής:

A: $CH_3CH_2COOCH(CH_3)CH_2CH_3$ B: CH_3CH_2COOH Γ: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
Δ: CH_3CH_2COOK E: CH_3CH_2COONa Z: CHI_3
Θ: $CH_3CH_2CH{=}O$ K: $CH_3CH_2CH(OMgBr)CH_3$
M: $CH_3CH_2CH(OH)CN$ N: $CH_3CH_2CH(OH)COOH$

14. Ομογενές μίγμα που αποτελείται από x **mol** 2-προπανόλης, $CH_3CH(OH)CH_3$, **και** y **mol προπανόνης,** CH_3COCH_3, **χωρίζεται σε δύο μέρη. Το** 1ο **μέρος παράγει** 0,3 mol **κίτρινου ιζήματος όταν αντιδράσει πλήρως με** I_2/NaOH. **Επίσης το** 1ο **μέρος παράγει** 0,1 mol H_2 **όταν αντιδράσει πλήρως με** Na.
α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες των δύο συστατικών στο 1ο **μέρος του μίγματος.**
Το 2ο **μέρος αποχρωματίζει το πολύ** 40 mL **διαλύματος** $KMnO_4$ **συγκέντρωσης** 1 M **οξινισμένου με** H_2SO_4.
β) Να υπολογίσετε την ποσότητα της 2-προπανόλης **στο** 2ο **μέρος του μίγματος.**
γ) Να υπολογίσετε τις ποσότητες των δύο συστατικών στο αρχικό μίγμα (x **mol και** y **mol).**

ΛΥΣΗ
α) Έστω x_1 mol και y_1 mol οι ποσότητες της 2-προπανόλης και της προπανόνης, αντίστοιχα, στο 1ο μέρος του μίγματος. Με το I_2/NaOH αντιδρούν και τα δύο συστατικά.

(mol) $CH_3CH(OH)CH_3 + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow CH_3COONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$
x_1 x_1
(mol) $CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow CH_3COONa + CHI_3 + 3NaI + 3H_2O$
y_1 y_1

Ισχύει: $x_1 + y_1 = 0,3$ (1)

Με το Na αντιδρά μόνο η αλκοόλη:

(mol) $CH_3CH(OH)CH_3 + Na \rightarrow CH_3CH(ONa)CH_3 + (1/2)\ H_2$
x_1 $x_1/2$

Ισχύει: $x_1/2 = 0,1$, $x_1 = 0,2$
(1): $y_1 = 0,1$.

β) Έστω x_2 mol και y_2 mol οι ποσότητες της 2-προπανόλης και της προπανόνης, αντίστοιχα, στο 2ο μέρος του μίγματος. Από τα δύο συστατικά οξειδώνεται μόνο η 2-προπανόλη.

(mol) $5CH_3CH(OH)CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COCH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
x_2 $2x_2/5 = 0,04$, $x_2 = 0,1$ mol

γ) Στο 2ο μέρος του μίγματος η ποσότητα της 2-προπανόλης είναι η μισή σε σχέση με το 1ο μέρος. Επομένως και η ποσότητα της προπανόνης θα είναι η μισή: $y_2 = 0,05$.

$x = x_1 + x_2 = 0,3$ mol 2-προπανόλης.
$y = y_1 + y_2 = 0,15$ mol προπανόνης.

15. Ποσότητα κορεσμένης καρβονυλικής ένωσης A **χωρίζεται σε 3 ίσα μέρη. Το** 1ο **μέρος αντιδρά πλήρως με αμμωνιακό διάλυμα** $AgNO_3$ **και σχηματίζονται** 6,48 g **κατόπτρου καθώς και οργανική ένωση** B. **Το** 2ο **μέρος αντιδρά πλήρως με διάλυμα** I_2/KOH **και σχηματίζει κίτρινο ίζημα** Γ **και οργανική ένωση** Δ. **Το** 3ο **μέρος αντιδρά πλήρως με** CH_3MgBr **και σχηματίζεται ενδιάμεσο προϊόν** E **το οποίο υδρόλυση οδηγεί στην οργανική ένωση** Z.
Ζητούνται:

α) Πόσα είναι τα συνολικά mol της A **και ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων** A **και** B**.**
β) Ποια είναι η ένωση Γ **και ποια είναι η μάζα της.**
γ) Ποιες είναι οι ενώσεις E **και** Z**.**
δ) Πόσα mL **διαλύματος** $K_2Cr_2O_7$ **συγκέντρωσης** 0,1 M **οξινισμένου με** H_2SO_4 **απαιτούνται για την πλήρη οξείδωση της** Z **και ποιο είναι το προϊόν της οξείδωσης.**

[Π.Μ.Δ.Χ.]

ΛΥΣΗ

α) Έστω 3x mol η αρχική ποσότητα της καρβονυλικής ένωσης Α (x mol σε κάθε μέρος). Εφόσον αντιδρά με αμμωνιακό διάλυμα $AgNO_3$ και επίσης με I_2/KOH θα είναι ή ακεταλδεΰδη, $CH_3CH=O$.

$$\underset{\text{x mol}}{CH_3CH=O} + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow \underset{\text{x mol}}{CH_3COONH_4} + \underset{\text{2x mol}}{2Ag} + 2NH_4NO_3$$

$$2x = \frac{6,48}{108} = 0,06\ \text{mol},\ x = 0,03\ \text{mol}.$$

Η συνολική ποσότητα της Α θα είναι: 3x = 0,09 mol και η ποσότητα της Β (οξικό αμμώνιο, CH_3COONH_4) θα είναι 0,03 mol.

β) $\underset{\text{0,03 mol}}{CH_3CH=O} + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow \underset{\text{0,03 mol}}{HCOONa} + CHI_3 + 3NaI + 3H_2O$

Το κίτρινο ίζημα (Γ) θα είναι το ιωδοφόρμιο και οργανική ένωση Δ θα είναι το μυρμηκικό νάτριο. Η μάζα της Γ (M_r = 394) θα είναι: 0,03·394 = 11,82 g.

γ) $CH_3CH=O + CH_3MgBr \rightarrow (CH_3)_2CHOMgBr$ (προϊόν Ε)

$(CH_3)_2CHOMgBr + H_2O \rightarrow (CH_3)_2CHOH + Mg(OH)Br$

Η οργανική ένωση Z θα είναι η 2-προπανόλη.

δ) $\underset{\text{0,03 mol}}{3(CH_3)_2CHOH} + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{0,01 mol}}{3(CH_3)_2C=O} + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$

Ο όγκος του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ θα είναι:

$$V = \frac{n}{c} = \frac{0,01}{0,1} = 0,1\ \text{L ή } 100\ \text{mL}.$$

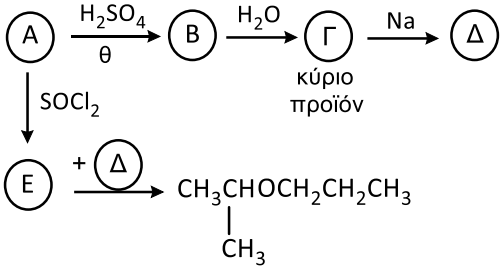
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές (εκτός αν αναφέρεται διαφορετικά). Οι σχετικές ατομικές μάζες δίνονται στο τέλος του βιβλίου.

Για νέους… λύτες

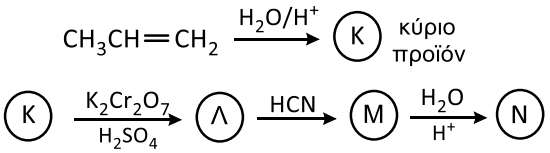
19.1. Δίνονται οι οργανικές ενώσεις: 1-προπανόλη, προπανάλη και προπανικό οξύ.
α) Ποια από τις ενώσεις αντιδρά με το φελίγγειο υγρό;
β) Ποιες από τις παραπάνω ενώσεις αντιδρούν μεταξύ τους σε κατάλληλες συνθήκες παράγοντας έναν εστέρα;
γ) Ποια από τις παραπάνω ενώσεις μπορεί να σχηματίσει κυανυδρίνη με την επίδραση κατάλληλου αντιδραστηρίου;
Σε όλες τις περιπτώσεις να γράψετε τις αντίστοιχες χημικές εξισώσεις.

19.2. Μελετήστε την ακολουθία των αντιδράσεων:

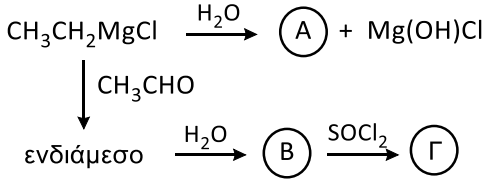


Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ και Ε;

19.3. Με βάση το συνθετικό σχήμα που ακολουθεί να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Κ, Λ, Μ και Ν. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

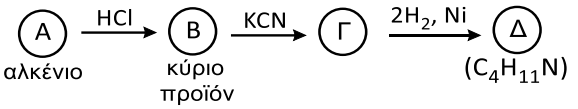


19.4. Αφού μελετήσετε την παρακάτω σειρά χημικών μετατροπών, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

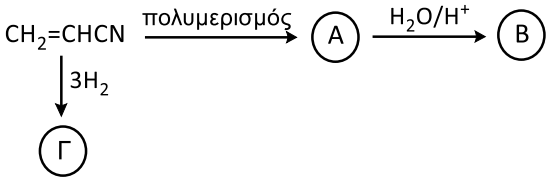


19.5. Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων της υδροξυαιθανάλης, $HOCH_2CHO$, με τα αντιδραστήρια:
α) H_2/Ni.
β) Αντιδραστήριο Tollens ($AgNO_3/NH_3$).
γ) $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ προς σχηματισμό δικαρβοξυλικού οξέος.
δ) HCN και στη συνέχεια υδρόλυση του σχηματιζόμενου προϊόντος σε όξινο περιβάλλον.

19.6. Αφού μελετήσετε την παρακάτω σειρά χημικών μετατροπών, να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ.

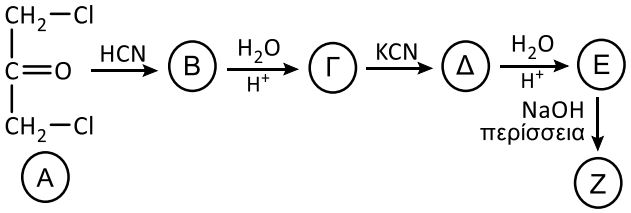


19.7. Δίνεται το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί.



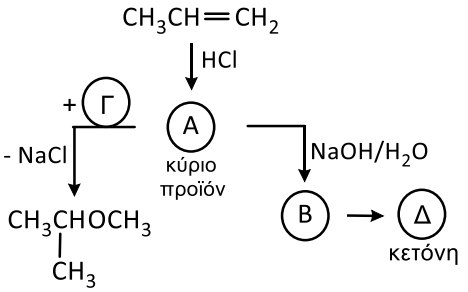
Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ;

19.8. Το κιτρικό νάτριο (ένωση Z στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί) είναι άλας με νάτριο ενός τρικαρβοξυλικού οξέος που παρουσιάζει αξιοσημείωτες εφαρμογές στη φαρμακολογία, στα τρόφιμα κτλ. Μπορεί να παρασκευαστεί από την οργανική ένωση (Α) με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



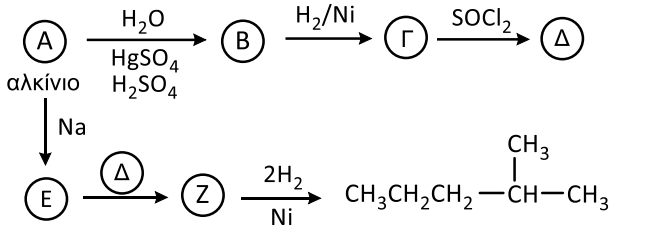
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Β, Γ, Δ, Ε, Ζ;
β) Να γράψετε το είδος του υβριδισμού που διαθέτουν τα άτομα C στην οργανική ένωση Α καθώς και το είδος της επικάλυψης που εξηγεί το δεσμό C − Cl στην ίδια ένωση. Ατομικοί αριθμοί, C: 6, Cl: 17.

19.9. Δίνεται το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί:

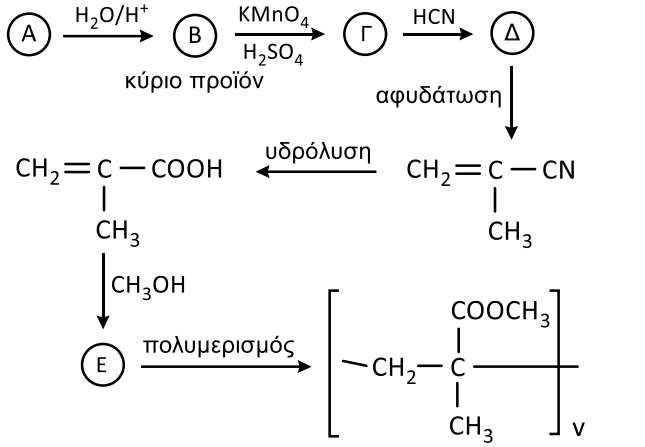


α) Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ.
β) Σε ποιες γενικές κατηγορίες θα κατατάσσατε όλες τις παραπάνω αντιδράσεις;

19.10. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε και Ζ.



19.11. Ο πολυμεθακρυλικός μεθυλεστέρας είναι γνωστός με το εμπορικό όνομα πλεξιγκλάς και χρησιμοποιείται ως ανθεκτικό υποκατάστατο του γυαλιού. Η παρασκευή του πραγματοποιείται με μια σειρά αντιδράσεων που περιγράφεται παρακάτω:



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.12. Έστω οι οργανικές ενώσεις: προπανόνη (Ι), 2-προπανόλη (ΙΙ), προπένιο (ΙΙΙ), 1-προπανόλη (ΙV), 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανονιτρίλιο (V) και 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ (VI).

α) Να προτείνετε μία διάταξη των ενώσεων αυτών, ώστε να είναι δυνατή η παρασκευή καθεμίας από την αμέσως προηγούμενή της με μία μόνο χημική αντίδραση.

β) Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις.

19.13. Σε εργαστηριακή άσκηση ζητείται από τους μαθητές να διεξάγουν τα απαραίτητα πειράματα για την ταυτοποίηση των πιο κάτω 6 άχρωμων υγρών οργανικών ενώσεων, που βρίσκονται σε ξεχωριστές φιάλες χωρίς ετικέτες:

βενζαλδεΰδη ($C_6H_5CH=O$), 2-μεθυλο-2-προπανόλη, 2-βουτανόνη, αιθανάλη, αιθανικό οξύ, μεθανικό οξύ

Η Μαρία αφού ονόμασε τα υγρά Α, Β, Γ, Δ, Ε και ΣΤ με τυχαία σειρά αποφάσισε να διεξάγει 4 πειραματικές δοκιμές στο καθένα. Για την πρώτη δοκιμή, μετέφερε 2 mL από το κάθε υγρό (Α έως ΣΤ), ξεχωριστά, σε 6 δοκιμαστικούς σωλήνες και στη συνέχεια, πρόσθεσε μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH και στερεού ιωδίου (I_2) και στους 6 σωλήνες. Κατέγραψε τις παρατηρήσεις της σε πίνακα, σημειώνοντας «✓» όπου υπήρχε εμφανές αποτέλεσμα και «✗» όπου δεν υπήρχε οποιοδήποτε εμφανές αποτέλεσμα. Συνέχισε με τον ίδιο τρόπο, προσθέτοντας κάθε φορά στην κάθε οργανική ουσία (Α - ΣΤ), διαφορετικό αντιδραστήριο στις κατάλληλες συνθήκες καταγράφοντας παράλληλα τις παρατηρήσεις της. Δίνεται πιο κάτω, ο πίνακας με τα αποτελέσματα των πειραμάτων που εκτέλεσε η Μαρία.

Δοκιμή με:	Α	Β	Γ	Δ	Ε	ΣΤ
I_2/NaOH	✗	✗	✗	✗	✓	✓
Na	✓	✗	✓	✓	✗	✗
$K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$	✓	✓	✗	✗	✗	✓
Na_2CO_3	✓	✗	✓	✗	✗	✗

Να γράψετε:

α) Τον συντακτικό τύπο του κάθε οργανικού υγρού Α έως ΣΤ με βάση τα αποτελέσματα που κατέγραψε η μαθήτρια στον πίνακα.

β) Το εμφανές αποτέλεσμα, το οποίο αναμένεται να δώσει το κάθε ένα από τα 4 αντιδραστήρια που χρησιμοποίησε η μαθήτρια. [ΠΑΓΚΥΠΡΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.14. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει 4 ζεύγη (Ι έως ΙV) οργανικών ενώσεων.

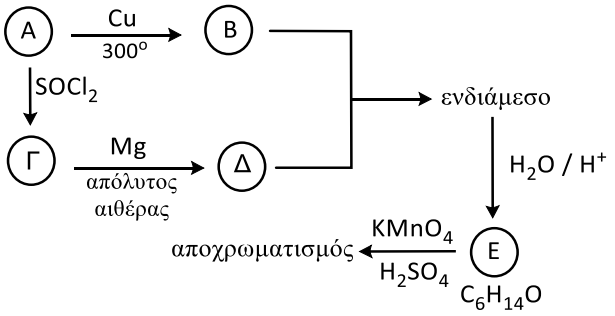
Ζεύγος	Ένωση Α	Ένωση Β
Ι	CH_3CH_2OH	CH_3CHO
ΙΙ	CH_3COOCH_3	CH_3CH_2COOH
ΙΙΙ	CH_3COOH	$HCOOH$
ΙV	C_6H_5COOH	$C_6H_5COCH_3$

Για τη διάκριση της ένωσης Α από την ένωση Β του κάθε ζεύγους Ι έως ΙV ζητείται:

α) Να προτείνετε ένα αντιδραστήριο/συνθήκες με το οποίο να δίνει εμφανές αποτέλεσμα μόνο η ένωση Β του κάθε ζεύγους. Το κάθε αντιδραστήριο που προτείνετε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο μια φορά.

β) Να γράψετε τον χημικό τύπο του προϊόντος στο οποίο οφείλεται το εμφανές αποτέλεσμα της κάθε αντίδρασης που εισηγηθήκατε στο προηγούμενο ερώτημα.

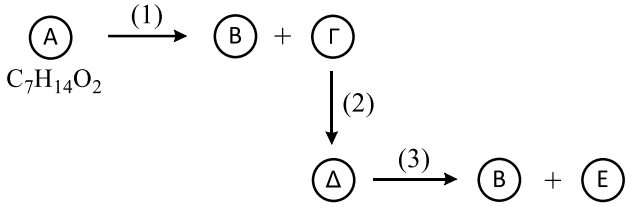
19.15. Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



Με βάση το διάγραμμα αυτό να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε.

19.16. Οργανική ένωση Α έχει τύπο $C_7H_{14}O_2$ και όταν υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον δίνει δύο οργανικά προϊόντα Β και Γ με την ίδια σχετική μοριακή μάζα. Αν καμιά από τις δυο αυτές ενώσεις δεν εμφανίζει αναγωγικές ιδιότητες, ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β και Γ;

19.17. Δίνεται το ακόλουθο διάγραμμα μετατροπών και η πληροφορία ότι κατά τη μετατροπή (3) καταβυθίζεται κίτρινο ίζημα (ένωση Ε).



α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, που ανταποκρίνονται στο παραπάνω διάγραμμα μετατροπών.
β) Να γράψετε τα αντιδραστήρια για τις μετατροπές (1), (2) και (3). [ΠΑΓΚΥΠΡΙΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.18. Με καταλυτική προσθήκη H_2O σε αλκίνιο Α παράγεται η ένωση Β, η οποία στη συνέχεια με επίδραση H_2/Ni οδηγεί στην ένωση Γ. Επίσης, η ένωση Β με κατεργασία με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ παράγει οργανική ένωση Δ. Τέλος, η ένωση Β με κατεργασία με το αντιδραστήριο Tollens σχηματίζει κάτοπτρο αργύρου.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ και Δ;
β) Να γραφεί η εξίσωση της αντίδρασης της Γ με τη Δ.
γ) Πώς από την Β μπορεί να προκύψει α-υδροξυοξύ;

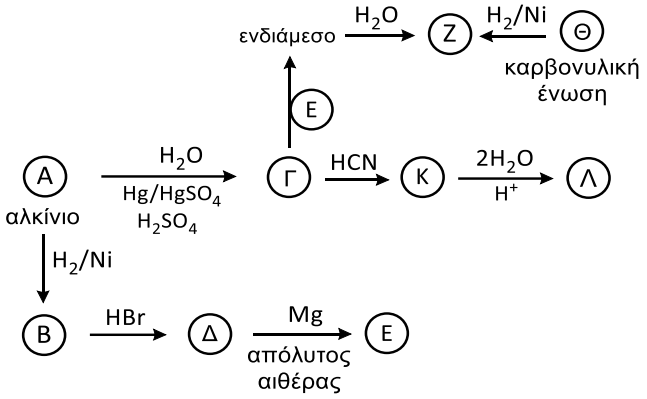
Για καλούς… λύτες

19.19. Αλκίνιο Α αντιδρά με H_2O, κάτω από κατάλληλες συνθήκες και παράγει την ένωση Β η οποία στη συνέχεια δίνει κάτοπτρο Ag με επίδραση αντιδραστηρίου Tollens. Επίσης, αλκένιο Γ αντιδρά με HCl και από το κύριο προϊόν της αντίδρασης παράγεται το αντίστοιχο αντιδραστήριο Grignard. Το τελευταίο αντιδρά με την ένωση Β, οπότε μετά από υδρόλυση παράγεται ένωση Δ με τύπο $C_5H_{12}O$.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Α, Β, Γ και Δ;
β) Να γραφούν οι εξισώσεις όλων των αντιδράσεων.
γ) Αέριο μίγμα του παραπάνω αλκινίου (Α) και ενός αλκανίου (Χ), έχει μάζα 15,8 g και όγκο 8,96 L σε STP. Βρέθηκε ότι το μίγμα αποχρωματίζει ακριβώς 200 mL διαλύματος Br_2 σε CCl_4 περιεκτικότητας 16% w/v. Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο του αλκανίου Χ.

19.20. Ποσότητα κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Α) μάζας 6 g οξειδώνεται προς καρβονυλική ένωση Β. Όλη η ποσότητα της ένωσης Β που σχηματίστηκε αντιδρά πλήρως με ισομοριακή ποσότητα CH_3MgI σε απόλυτο αιθέρα. Το προϊόν υδρολύεται και προκύπτουν 7,4 g οργανικής ένωσης Γ η οποία δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$. Να καθοριστούν οι συντακτικοί τύποι των Α, Β και Γ. Οι αντιδράσεις να θεωρηθούν πλήρεις και μονόδρομες.

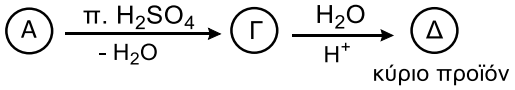
19.21. Αλκίνιο (Χ) διαθέτει 9 σ δεσμούς στο μόριό του.
α) Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι του αλκινίου;
β) Το αλκίνιο (Χ) αντιδρά με $CuCl/NH_3$ και παράγει ίζημα (Α). Το ίδιο αλκίνιο με H_2O, παρουσία Hg, $HgSO_4$, H_2SO_4 δίνει καρβονυλική ένωση (Β) μέσω σχηματισμού ενόλης. Η ένωση Β κατεργάζεται με $I_2/NaOH$ και παράγει την οργανική ένωση Γ καθώς και κίτρινο ίζημα (Δ). Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Χ, Α, Β, Γ και Δ;

19.22. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί να προσδιορίσετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ.



19.23. 2,3 g κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης (Α) καίγονται πλήρως και παράγονται 2,24 L $CO_2(g)$ μετρημένα σε STP.
α) Ποιος είναι ο συντακτικός τύπος της αλκοόλης (Α);
β) 0,03 mol της ίδιας αλκοόλης (Α) οξειδώνονται πλήρως με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ 0,1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Προκύπτει έτσι οργανικό οξύ Β. Πόσα mL του διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ θα καταναλωθούν για το σκοπό αυτό;

19.24. 3,7 g κορεσμένης μονοσθενούς και πρωτοταγούς αλκοόλης Α ($C_vH_{2v+1}CH_2OH$) αντιδρούν πλήρως με υδατικό διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ και παράγεται οξύ Β. Το οξύ Β απομονώνεται ποσοτικά και διαβιβάζεται σε 120 mL διαλύματος NaOH(aq) 0,5 M και προκύπτει διάλυμα Υ1. Η ποσότητα του NaOH στο Υ1 που περισσεύει μετά την αντίδραση με το οξύ Β απαιτεί για την εξουδετέρωση 50 mL υδατικού HCl(aq) 0,2 M. Από την ένωση Α προκύπτουν οι οργανικές ενώσεις Γ και Δ σύμφωνα με το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί.



Για την ένωση Δ είναι γνωστό ότι δεν οξειδώνεται με υδατικό διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$ χωρίς διάσπαση της ανθρακικής της αλυσίδας.
α) Να προσδιορίσετε τον μοριακό τύπο της αλκοόλης Α.
β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α , Γ και Δ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2023]

19.25. Διάλυμα $(COOH)_2(aq)$ απαιτεί για την εξουδετέρωση 120 mL διαλύματος NaOH συγκέντρωσης 0,5 M. Πόσα mL διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 0,1 M, οξινισμένο με H_2SO_4, αντιδρούν πλήρως με το διάλυμα που προκύπτει μετά την εξουδετέρωση;

19.26. Ποσότητα προπενίου μάζας 4,2 g υφίσταται πλήρη προσθήκη H_2O, σε όξινο περιβάλλον και οδηγεί σε μίγμα δύο ισομερών, το κύριο προϊόν Ε (σε ποσοστό 90%) και το δευτερεύον προϊόν Ζ (σε ποσοστό 10%). Ποιος είναι ο μέγιστος όγκος διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, οξινισμένου με H_2SO_4, που μπορεί να αποχρωματιστεί από το παραπάνω μίγμα των ενώσεων Ε και Ζ;

19.27. Αιθερικό διάλυμα CH_3CH_2MgBr αντιδρά με την απαιτούμενη ποσότητα καρβονυλικής ένωσης (Α). Μετά την υδρόλυση του ενδιαμέσου προκύπτει ένωση (Β) η οποία παράγει ίζημα με την επίδραση I_2/NaOH.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α και Β;
β) Άλλη ποσότητα CH_3CH_2MgBr σε απόλυτο αιθέρα αντιδρά με καρβονυλική ένωση (Γ), οπότε μετά από υδρόλυση του ενδιαμέσου προκύπτει ένωση (Δ) με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης Δ;
γ) Ισομοριακό μίγμα των ενώσεων Β και Δ μάζας 3,24 g αποχρωματίζει το πολύ 16 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,5 M οξινισμένου με H_2SO_4. Ποιος ο συντακτικός τύπος της Δ;

19.28. 4,2 g προπενίου αντιδρούν πλήρως με HBr και προκύπτει ως κύριο προϊόν η ένωση Α. Στην ένωση Α προστίθεται Mg σε απόλυτο αιθέρα και προκύπτει η ένωση Β, η οποία υδρολύεται δίνοντας την οργανική ένωση Γ.
α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των Α, Β και Γ.
β) Να υπολογίσετε τα mol της ένωσης Γ που παράγονται, αν όλες οι παραπάνω αντιδράσεις θεωρηθούν πλήρεις.
γ) Στο προϊόν Α προστίθεται υδατικό διάλυμα NaOH και προκύπτει η οργανική ένωση Δ. Με αφυδάτωση της Δ, σε θερμοκρασία 170°C παρουσία πυκνού H_2SO_4, προκύπτει προπένιο. Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο της Δ και να γράψετε τις εξισώσεις των παραπάνω αντιδράσεων.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.29. Ποσότητα αλκοόλης Α με τύπο $C_4H_{10}O$ οξειδώνεται πλήρως με τη βοήθεια διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M, παρουσία H_2SO_4. Προκύπτει έτσι οργανικό προϊόν (Β) μικρότερης μάζας από τη μάζα της Α που αντέδρασε.
α) Να δείξετε ότι η Α είναι η 2-βουτανόλη. Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης Β;
β) Να προσδιορίσετε τον ελάχιστο απαιτούμενο όγκο του διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M για την οξείδωση 3,7 g της Α.
γ) Ποσότητα της Α μάζας 3,7 g θερμαίνεται με διάλυμα H_2SO_4, οπότε μετατρέπεται πλήρως σε δύο ισομερείς ενώσεις Γ (σε μεγαλύτερο ποσοστό) και Δ.
i. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των Γ και Δ;
ii. Αν η μάζα της Γ που παράχθηκε είναι ίση με 2,24 g, ποιο το % ποσοστό μετατροπής της Α στην Γ;

19.30. Το ακετυλένιο (CH≡CH) προκύπτει βιομηχανικά με πυρόλυση του CH_4 σύμφωνα με την αντίδραση:

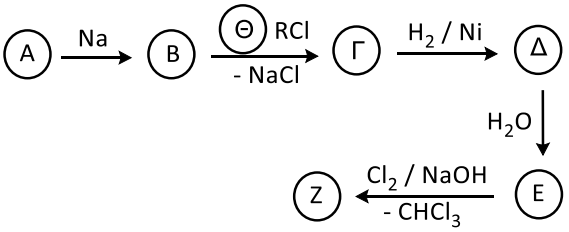
$$2CH_4(g) \rightleftharpoons CH{\equiv}CH(g) + 3H_2(g)$$

Σε δοχείο προσθέτουμε 224 L CH_4 (σε STP) και θερμαίνουμε στους 1200 °C. Όταν αποκατασταθεί η ισορροπία, η απόδοση της αντίδρασης είναι 40%. Το CH≡CH που παρήχθη αντιδρά πλήρως με H_2O παρουσία καταλυτών, και παράγεται οργανική ένωση Α. Η ένωση Α οξειδώνεται με $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ και απομονώνεται μίγμα δύο οργανικών ενώσεων στο οποίο επιδρούμε περίσσεια Na οπότε παράγονται 11,2 L αερίου σε STP.
α) Να γραφεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α.
β) Να γραφούν όλες οι περιγραφόμενες αντιδράσεις.
γ) Να υπολογιστεί η σύσταση του μίγματος των δύο οργανικών ενώσεων. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.31. Κορεσμένη οργανική ένωση Α έχει M_r = 88 και περιέχει στο μόριό της μόνο C, H και O.
α) i. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της Α, αν είναι γνωστό ότι στο μόριό της περιέχονται δύο άτομα O και τα άτομα του H είναι διπλάσια από τα άτομα του άνθρακα;
ii. Να γράψετε τις κορεσμένες ενώσεις που αντιστοιχούν στον παραπάνω μοριακό τύπο.
β) Η Α υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον και παράγεται ένα οξύ Β και μια αλκοόλη Γ. Το οξύ Β αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένο με H_2SO_4, ενώ η αλκοόλη (Γ) δίνει κίτρινο ίζημα με επίδραση I_2/NaOH. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ;

19.32. Διαθέτουμε τέσσερις κορεσμένες οργανικές ενώσεις του τύπου C_4H_xO. Κάθε μία από τις ενώσεις αυτές περιέχεται σε ένα από τα δοχεία Α, Β, Γ, Δ. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων που περιέχονται στα δοχεία με βάση τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα I-V. Να αιτιολογηθούν οι απαντήσεις.
I. Οι ενώσεις Α και Δ είναι ισομερείς μεταξύ τους. Μάλιστα, αντιδρούν με Na ελευθερώνοντας αέριο H_2.
II. Οι ενώσεις Β και Γ είναι ισομερείς μεταξύ τους.
III. Με αντιδραστήριο Tollens μόνο η ένωση Γ δίνει κάτοπτρο αργύρου. Επίσης, η Γ με H_2/Ni οδηγεί στη Δ.
IV. Η Δ με $KMnO_4/H^+$ μετατρέπεται σε βουτανικό οξύ.
V. Με I_2/NaOH οι ενώσεις Α και Β δίνουν κίτρινο ίζημα.

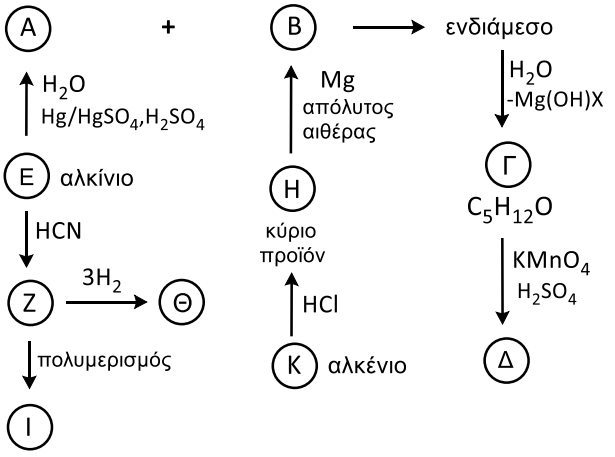
19.33. Στο διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί η ένωση Α είναι μη συμμετρικό αλκίνιο ενώ η ένωση Ε είναι το μοναδικό προϊόν προσθήκης H_2O στην Δ.



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ (αλκυλοχλωρίδιο).

Για δυνατούς… λύτες

19.34. α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Η, Θ, Ι και Κ.



[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

β) Να σημειώσετε δύο από τις παραπάνω οργανικές ενώσεις, οι οποίες να παρουσιάζουν βασικό χαρακτήρα.

19.35. Ισομοριακό μίγμα μάζας 18,4 g, δύο ενώσεων Χ και Ψ, που έχουν τύπο $C_vH_{2v+2}O$, περιέχουν διαφορετικό αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριό τους. Το μίγμα αντιδρά πλήρως με περίσσεια μεταλλικού Na, οπότε ελευθερώνονται 2,24 L αερίου σε STP. Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Χ και Ψ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.36. 2,64 g ενός εστέρα Χ θερμαίνεται με περίσσεια H_2O, παρουσία οξέος, οπότε σχηματίζονται 0,92 g κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος Α και 1,2 g κορεσμένης μονοσθενούς αλκοόλης Β.

α) Παρατηρείται ότι η Α μπορεί να αποχρωματίσει διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένου με H_2SO_4. Με βάση το δεδομένο αυτό, ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης Α; Να γραφεί η σχετική χημική εξίσωση της οξείδωσης.

β) Η ένωση Β παράγει κίτρινο ίζημα με διάλυμα I_2/NaOH.

i. Ποιος ο συντακτικός τύπος της ένωσης Β;

ii. Ποιος ο συντακτικός τύπος του εστέρα Χ;

iii. Ποια η απόδοση της αντίδρασης υδρόλυσης του εστέρα;

γ) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις της επίδρασης των εξής αντιδραστηρίων: i. Na, ii. $KMnO_4/H_2SO_4$, iii. $SOCl_2$ και iv. π. $H_2SO_4/170^oC$ (απόσπαση) στην ένωση Β.

19.37. 5,6 g αλκενίου (Α) με μοριακό τύπο C_4H_8 αντιδρούν με H_2O παρουσία οξέος και προκύπτουν ως προϊόντα το Β (κύριο προϊόν) και το Γ. Το μίγμα των προϊόντων Β και Γ χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος αντιδρά πλήρως με μεταλλικό Na και προκύπτουν 0,0225 mol αερίου. Το 2ο μέρος αποχρωματίζει το πολύ 40 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,5 Μ, οξινισμένου με H_2SO_4.

α) i. Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ.

ii. Να υπολογιστούν οι ποσότητες (σε mol) των προϊόντων Β και Γ στο αρχικό μίγμα.

β) Να υπολογιστεί το ποσοστό (%) του αλκενίου (Α) που μετατράπηκε στα προϊόντα.

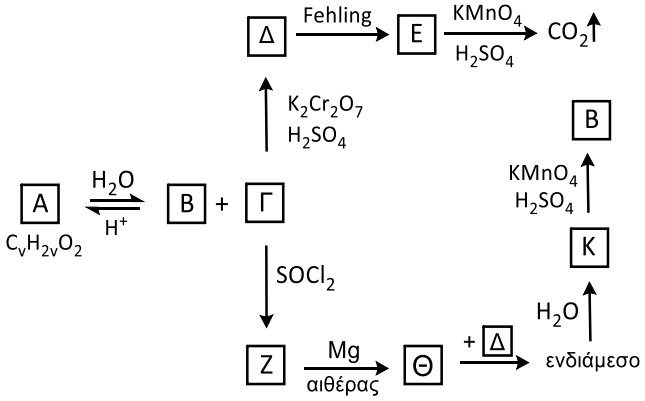
19.38. Ομογενές μίγμα αποτελείται από δύο ισομερείς αλκοόλες Σ και Τ με τον ίδιο μοριακό τύπο C_4H_9OH. Η ποσότητα του μίγματος χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη. Το πρώτο μέρος αντιδρά με περίσσεια Na, οπότε εκλύονται 2,24 L αερίου μετρημένα σε συνθήκες STP. Το δεύτερο μέρος αντιδρά με περίσσεια διαλύματος I_2/NaOH και δίνει οργανικό άλας και 0,12 mol κίτρινου ιζήματος. Το τρίτο μέρος απαιτεί για πλήρη οξείδωση 0,48 L διαλύματος $KMnO_4$ συγκέντρωσης 0,1 Μ παρουσία H_2SO_4.

α) Να υπολογίσετε τη σύσταση σε mol του αρχικού μίγματος.

Η αλκοόλη Σ μπορεί να παρασκευαστεί μέσω των αντιδραστηρίων Grignard με έναν μόνο συνδυασμό αντιδραστηρίων.

β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των αλκοολών Σ και Τ. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

19.39. Δίνεται το διάγραμμα χημικών μετατροπών που ακολουθεί.



α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ και Κ.

β) Για τις παρακάτω μετατροπές να γράψετε τις χημικές εξισώσεις (αντιδρώντα, προϊόντα, συντελεστές).

i. Επίδραση νερού στην ένωση Θ.

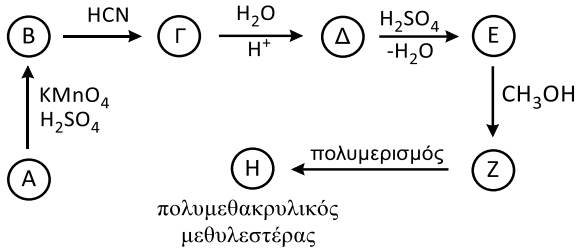
ii. Μετατροπή της ένωσης Δ στην ένωση Ε με επίδραση του αντιδραστηρίου Fehling.

γ) Κατά την αντίδραση της ένωσης Γ με $SOCl_2$ ο συνολικός όγκος των ανόργανων αερίων που παράγονται είναι 1,12 L σε STP. i. Να υπολογίσετε την ποσότητα σε mol της ένωσης Γ που αντέδρασε. ii. Πόσα mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 Μ παρουσία H_2SO_4 απαιτούνται για την πλήρη οξείδωση της παραπάνω ποσότητας της Γ; Οι αντιδράσεις να θεωρηθούν μονόδρομες και ποσοτικές. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.40. Κορεσμένη οργανική (Α) ένωση αποτελείται από C, Η και Ο και έχει σχετική μοριακή μάζα ίση με 60. Ποσότητα της οργανικής αυτής ένωσης μάζας 24 g καίγεται πλήρως οπότε προκύπτουν 52,8 g CO_2 και 28,8 g H_2O.

α) Να δείξετε ότι ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι C_3H_8O και να σημειώσετε τους δυνατούς συντακτικούς τύπους.

β) Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι η οργανική ένωση (Α) δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση, ποιος ο συντακτικός της τύπος; Να γράψετε την εξίσωση της ιωδοφορμικής αντίδρασης με I_2/NaOH και να σημειώσετε το οπτικό αποτέλεσμα της αντίδρασης.
γ) Η οργανική ένωση Α συμμετέχει στην παρασκευή του πολυ(μεθακρυλικού μεθυλεστέρα) με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.



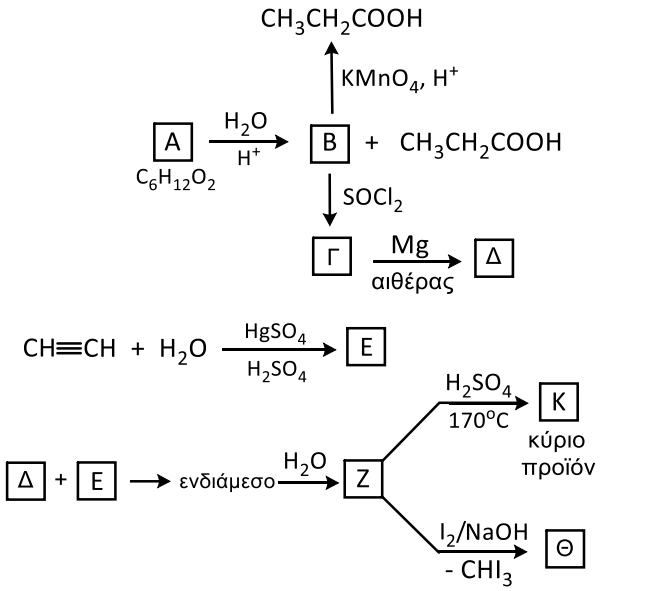
Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Β, Γ, Δ, Ε, Ζ και Η.

19.41. Κατεργασία της βενζαλδεΰδης (C_6H_5CHO) με HCN οδηγεί στην ένωση (Α) η οποία στη συνέχεια υδρολύεται παρουσία οξέος και προκύπτει οργανική ένωση (Β) με την εμπειρική ονομασία μανδελικό οξύ. Επίσης, η βενζαλδεΰδη κατεργάζεται με το αντιδραστήριο Grignard Γ (RMgBr) και μετά από υδρόλυση του σχηματιζομένου ενδιαμέσου οδηγεί στην οργανική ένωση Δ. Κατεργασία της Δ με Cl_2/NaOH παράγει οργανικό άλας (Ε) καθώς και τριχλωροπαράγωγο του μεθανίου (Ζ).
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α και Β (μανδελικό οξύ), Γ, Δ, Ε και Ζ;
β) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών προϊόντων των αντιδράσεων του μανδελικού οξέος:
i. Με CH_3CH_2OH/H^+. ii. Με NaOH. iii. Με K_2CO_3.

19.42. Αλκοόλη του τύπου C_3H_8O και κετόνη του τύπου $C_vH_{2v}O$ σχηματίζουν ομογενές μίγμα μάζας 38,4 g με τα δύο συστατικά σε αναλογία mol 2:1, αντίστοιχα. Το μίγμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος παράγει 2,24 L H_2 (σε STP) μετά από πλήρη αντίδραση με μεταλλικό Na. Το 2ο μέρος σχηματίζει 39,4 g κίτρινου ιζήματος μετά πλήρη αντίδραση με I_2/NaOH. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι της αλκοόλης και της κετόνης. Οι αντιδράσεις να θεωρηθούν πλήρεις και μονόδρομες.

19.43. Ένωση (Α) του τύπου C_3H_7Cl κατεργάζεται με υδατικό διάλυμα NaOH και η ένωση Β που προκύπτει με επίδραση $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ οδηγεί στην ένωση Γ η οποία στη συνέχεια με επίδραση I_2/NaOH δίνει κίτρινο ίζημα. Η ένωση Α με επίδραση Mg σε απόλυτο αιθέρα παράγει την ένωση Δ στην οποία επιδρούμε καρβονυλική ένωση Ε. Το σχηματιζόμενο ενδιάμεσο υδρολύεται και προκύπτει τελικά ένωση Ζ με τύπο $C_7H_{15}OH$ η οποία δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$. Τέλος, η ένωση Α με επίδραση KCN οδηγεί στην οργανική ένωση Θ η οποία με υδρόλυση σε όξινο περιβάλλον δίνει την οργανική ένωση Κ.
α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ και Κ.
β) Η παραπάνω ένωση Β σχηματίζει ισομοριακό μίγμα με άλλη ένωση (Χ) του τύπου $C_4H_{10}O$, συνολικής μάζας 26,8 g. Το μίγμα αυτό αποχρωματίζει το πολύ 800 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,2 M οξινισμένο με H_2SO_4. Να προσδιοριστεί ο συντακτικός τύπος της ένωσης Χ.

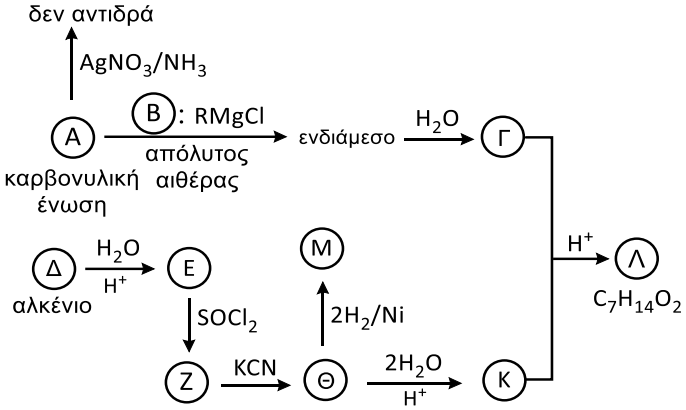
19.44. Δίνεται το διάγραμμα χημικών μετατροπών:



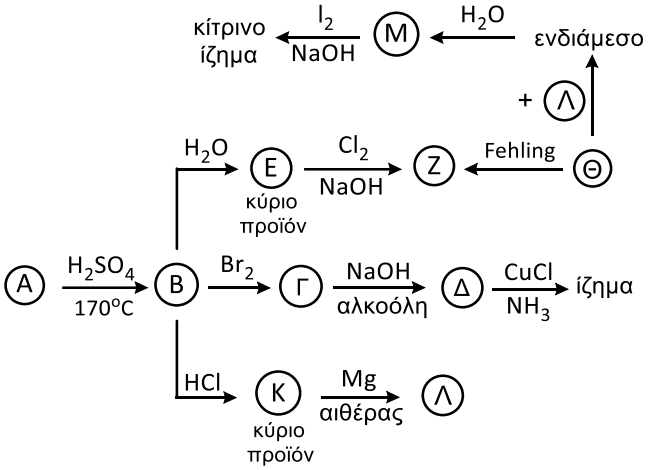
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ και Κ;
β) Να γράψετε την αντίδραση της οξείδωσης της οργανικής ένωσης Β προς CH_3CH_2COOH με τη βοήθεια διαλύματος $KMnO_4/H_2SO_4$. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]
γ) Ποσότητα της Ε αντιδρά με ισομοριακή ποσότητα $C_vH_{2v+1}MgBr$ σε απόλυτο αιθέρα. Μετά την υδρόλυση του σχηματιζόμενου ενδιαμέσου προκύπτουν 7,4 g αλκοόλης (Χ). Όλη η ποσότητα της αλκοόλης (Χ) αντιδρά πλήρως με Na και προκύπτουν 1,12 L αερίου μετρημένα σε STP. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι του αντιδραστηρίου Grignard και της αλκοόλης (Χ). Όλες οι αντιδράσεις που αναφέρονται να θεωρηθούν πλήρεις και μονόδρομες.

19.45. Υδατικό διάλυμα (Δ) περιέχει τις διαλυμένες ουσίες HCOOH και CH_3COOH. Μέρος του διαλύματος αυτού απαιτεί για την εξουδετέρωση 60 mL διαλύματος NaOH 1 M. Το διάλυμα που προκύπτει αποχρωματίζει ακριβώς 32 mL διαλύματος $KMnO_4$ 0,5 M οξινισμένου με H_2SO_4.
α) Να υπολογιστούν οι ποσότητες σε mol των δύο οξέων στο μέρος αυτό του διαλύματος (Δ).
Ένα άλλο μέρος του διαλύματος (Δ) αντιδρά πλήρως με Na_2CO_3 και παρατηρείται η έκλυση 336 mL αερίου που προκαλεί θόλωμα με τη διοχέτευσή του σε ασβεστόνερο.
β) Να υπολογιστούν οι ποσότητες σε mol των δύο οξέων στο 2ο μέρος του διαλύματος (Δ).

19.46. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ, με βάση το παρακάτω διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων.

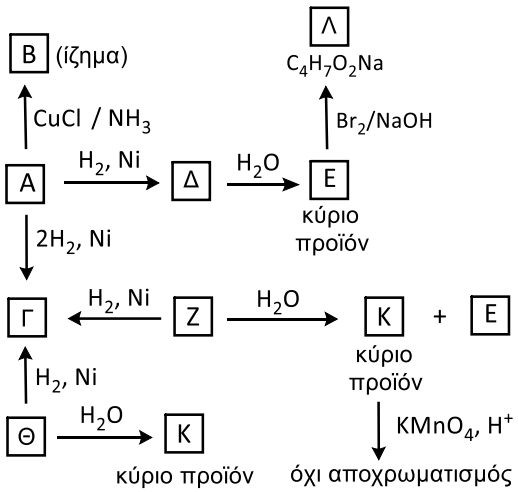


19.47. Στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί η ένωση Α είναι κορεσμένη μονοσθενής πρωτοταγής αλκοόλη.



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ.

19.48. Δίνεται το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί.



Στο διάγραμμα αυτό οι ενώσεις Δ, Ζ και Θ είναι ισομερή αλκένια με την ίδια ανθρακική αλυσίδα.

α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους για τις ενώσεις Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ.

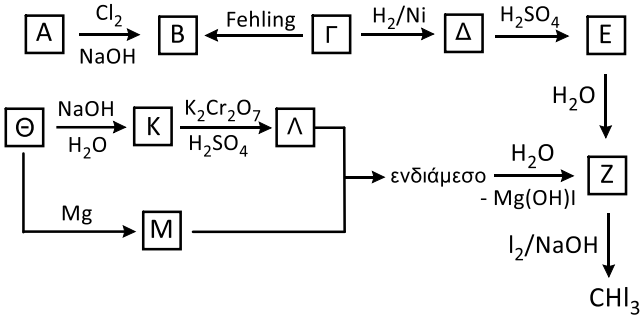
β) Να γράψετε τις εξισώσεις των εξής αντιδράσεων:

i. Οξείδωση της Ε με $KMnO_4/H_2SO_4$.

ii. Κατεργασία της Α με μεταλλικό Na και επίδραση στη συνέχεια CH_3CH_2Cl στο παραγόμενο οργανικό προϊόν.

iii. Επίδραση 2-χλωροπροπανίου στην ένωση Λ.

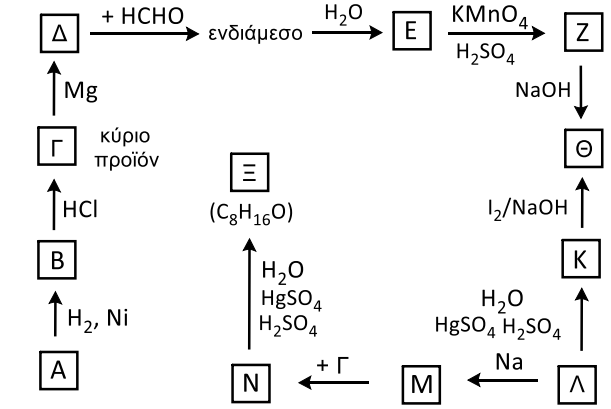
19.49. Στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί η Α είναι οργανική ένωση του τύπου $C_vH_{2v+2}O$ και η Ζ είναι το κύριο προϊόν της προσθήκης H_2O στην ένωση Ε.



Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ και Μ.

19.50. Ορισμένη ποσότητα κορεσμένης ένωσης (Α) του τύπου $C_vH_{2v}O$ αντιδρά πλήρως με HCN και το προϊόν (Β) της αντίδρασης υδρολύεται σε όξινο περιβάλλον. Προκύπτει έτσι οργανική ένωση (Γ) με μάζα κατά 4,6 g μεγαλύτερη σε σχέση με τη μάζα της ένωσης Α. Ίση με την παραπάνω ποσότητα της ένωσης Α αντιδρά πλήρως με CH_3CH_2MgBr και το προϊόν υδρολύεται. Προκύπτουν έτσι 8,8 g αλκοόλης (Δ), η οποία δεν αποχρωματίζει διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένο με H_2SO_4. Να προσδιοριστούν οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ και Δ. Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν πλήρεις και μονόδρομες.

19.51. Τα αλκίνια Α και Λ συμμετέχουν στο διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί.



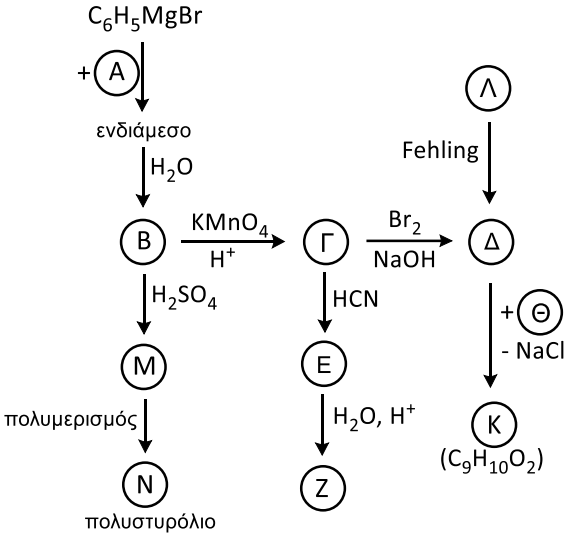
α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ, Μ, Ν και Ξ.

β) Να γράψετε τις πλήρεις χημικές εξισώσεις:
i. Της οξείδωσης της Ε με διάλυμα $KMnO_4$ / H_2SO_4.
ii. Της επίδρασης HCN στην Ξ και υδρόλυση του προϊόντος σε όξινο περιβάλλον.
γ) 50 kg του Β μάζας πολυμερίζεται και προκύπτει πολυμερές με μέση σχετική μοριακή μάζα 84.000 και μάζα 30 kg.
i. Ποιος ο αριθμός των μονομερών κατά μέσο όρο στα μόρια των πολυμερών;
ii. Ποια η απόδοση της αντίδρασης πολυμερισμού;

19.52. Μίγμα τριών οργανικών ενώσεων αποτελείται από τις δύο ισομερείς προπανόλες με μοριακό τύπο C_3H_7OH και τη 2-μεθυλο-2-προπανόλη. Το μίγμα χωρίζεται σε τρία ίσα μέρη Α, Β και Γ. Το Α αντιδρά με περίσσεια Na, οπότε εκλύεται αέριο όγκου 6,72 L (σε STP). Το Β αντιδρά με περίσσεια διαλύματος I_2/NaOH, οπότε καταβυθίζονται 0,2 mol κίτρινου ιζήματος. Το Γ αντιδρά πλήρως με 240 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M παρουσία H_2SO_4.
α) Να γράψετε τις χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που αναφέρονται.
β) Να υπολογίσετε τα mol κάθε αλκοόλης στο αρχικό μίγμα.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

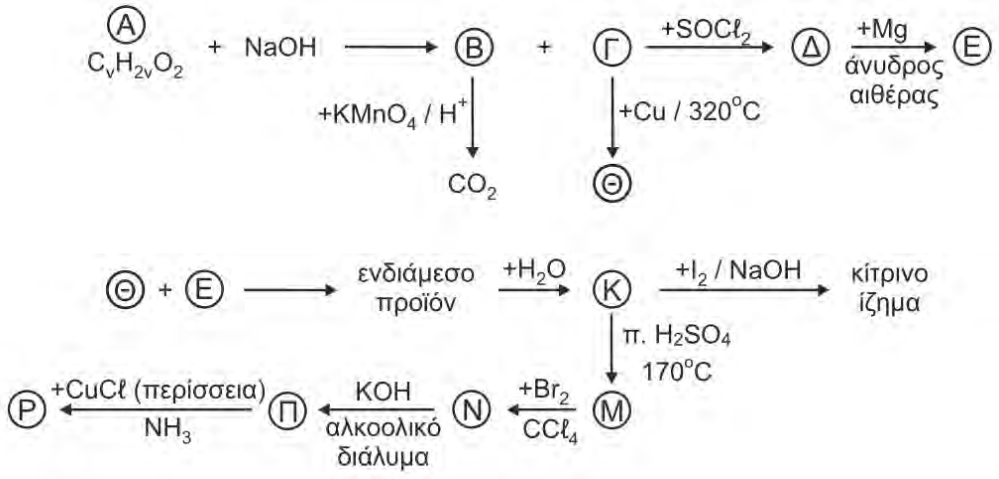
19.53. Ποσότητα προπενίου αντιδρά πλήρως με HBr και προκύπτει μίγμα δύο προϊόντων Α (κύριο προϊόν) και Β, που αντιδρά πλήρως με Mg σε απόλυτο αιθέρα. Το νέο μίγμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος υδρολύεται οπότε προκύπτουν 2,24 L αερίου (Γ), σε STP. Το 2ο μέρος αντιδρά πλήρως με ποσότητα αλδεΰδης (Δ) και τα ενδιάμεσα υδρολύονται. Προκύπτουν τελικά δύο αλκοόλες Ε και Ζ (η Ε σε μεγαλύτερο ποσοστό) που δίνουν την ιωδοφορμική αντίδραση. Από τις αλκοόλες αυτές, η Ε έχει μάζα 7,92 g.
α) Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β και Γ; Ποια η αρχική ποσότητα του προπενίου (σε mol);
β) Να γραφούν οι συντακτικοί τύποι της αλδεΰδης Δ, καθώς και των αλκοολών Ε και Ζ.
γ) Ποιο το ποσοστό μετατροπής του προπενίου στην Α;

19.54. Με βάση το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί, ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ, Μ και Ν;



19.55. Μίγμα 68,8 g δύο αλκινίων Α, Β χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Για την πλήρη υδρογόνωση του 1ου μέρους απαιτούνται 44,8 L H_2 (σε STP). Στο 2ο μέρος προσθέτουμε περίσσεια Na, οπότε αντιδρούν και τα δύο αλκίνια και εκλύονται 1,4 g αερίου. Να προσδιορίσετε το συντακτικό τύπο κάθε αλκινίου και τα mol του στο αρχικό μίγμα.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.56. Δίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Θ, Κ, Μ, Ν, Π και Ρ. Σε όλες τις αντιδράσεις παράγονται κύρια προϊόντα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2026]

19.57. Κορεσμένη ένωση Α του τύπου $C_vH_{2v+2}O$ περιέχει 60% w/w σε C.

α) i. Να δείξετε ότι ν = 3. ii. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι της ένωσης Α; iii. Πώς μπορούμε να διακρίνουμε τα ισομερή αυτά μεταξύ τους (δεν απαιτούνται χημικές εξισώσεις).

β) Ποσότητα της ένωσης Α οξειδώνεται πλήρως με τη βοήθεια διαλύματος $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ και προκύπτει μίγμα δύο οργανικών ενώσεων Β (καρβοξυλικό οξύ) και Γ (αλδεΰδη) ίσης μάζας με την αρχική μάζα της αλκοόλης. i. Ποιος συντακτικός τύπος της ένωσης Α; ii. Ποια η % απόδοση της μετατροπής της Α στην ένωση Β; iii. Αν η αρχική ποσότητα της αλκοόλης ήταν 6 g, ποιος όγκος διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ συγκέντρωσης 0,1125 Μ απαιτείται για την παραπάνω οξείδωση;

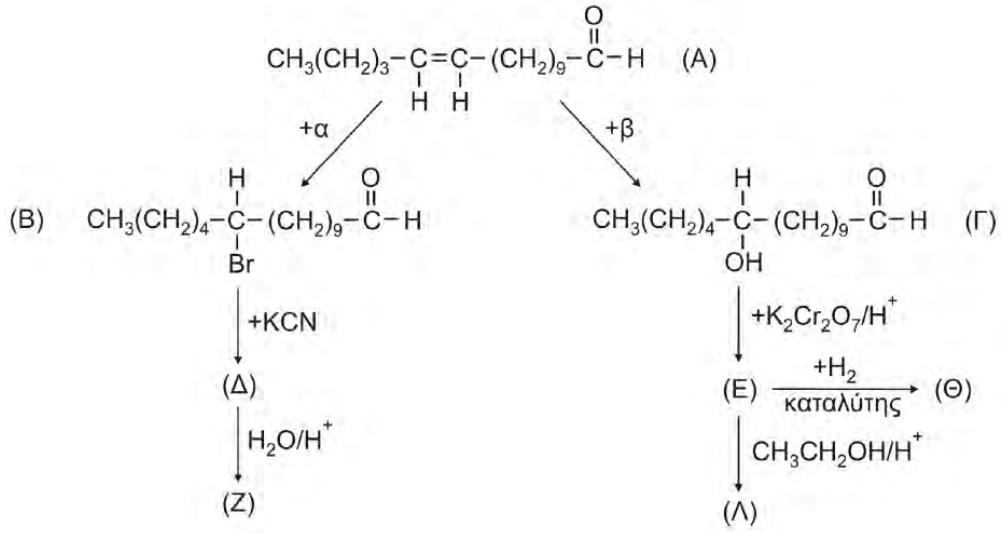
γ) 12 g της ένωσης Α κατεργάζεται με $SOCl_2$ και μετατρέπεται πλήρως σε οργανικό προϊόν Δ. Όλη η ποσότητα της Δ μετατρέπεται πλήρως στο αντίστοιχο αντιδραστήριο Grignard (Ε) που σχηματίζει διάλυμα σε απόλυτο αιθέρα. Στο διάλυμα αυτό προσθέτουμε 4,4 g κορεσμένης αλδεΰδης Ζ και στη συνέχεια υδρολύουμε. Προκύπτουν έτσι δύο οργανικές ενώσεις Θ και Κ από τις οποίες η Θ παράγει κίτρινο ίζημα με την επίδραση I_2/NaOH, ενώ η Κ ελευθερώνεται ως αέριο.

i. Ποιοι οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Δ, Ε, Ζ, Θ και Κ;

ii. Ποιος ο όγκος του αερίου Κ σε STP;

Όλες οι αντιδράσεις να θεωρηθούν πλήρεις και μονόδρομες.

19.58. Οι φερομόνες είναι ουσίες οι οποίες παράγονται από έντομα συνήθως θηλυκού γένους και είναι υπεύθυνες για την αναπαραγωγή τους. Στο παρακάτω διάγραμμα εμφανίζονται αντιδράσεις που δίνει η φερομόνη Α.



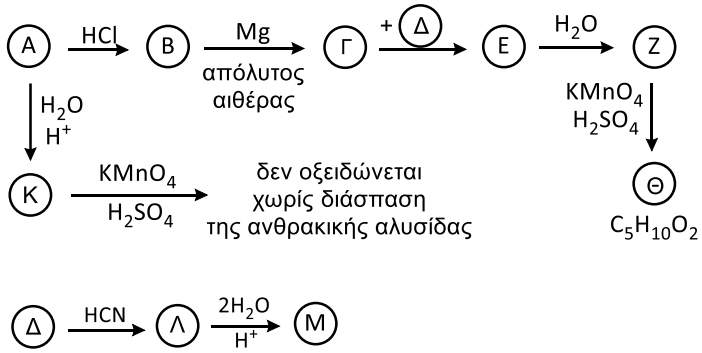
α) Να προσδιορίσετε τα αντιδραστήρια α, β και τους συντακτικούς τύπους των ενώσεων Δ, Ε, Ζ, Λ, Θ.

β) Ποια από τις ενώσεις Β και Θ οξειδώνεται με το φελίγγειο υγρό; Να γράψετε τη χημική εξίσωση της αντίδρασης.

γ) Ποιο αντιδραστήριο πρέπει να χρησιμοποιήσουμε για να λάβουμε την ένωση Α από την ένωση Β;

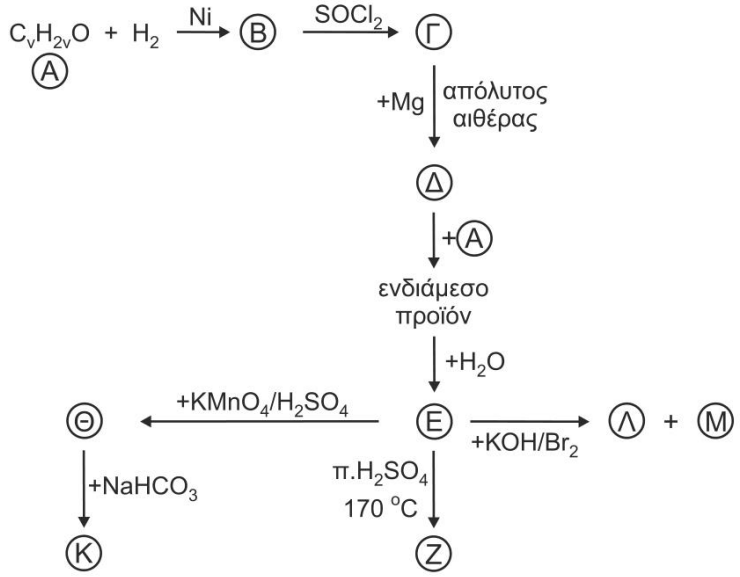
δ) Να γράψετε τη χημική εξίσωση της οξείδωσης της ένωσης Γ με διάλυμα $K_2Cr_2O_7$ παρουσία H_2SO_4. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ]

19.59. Δίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις:



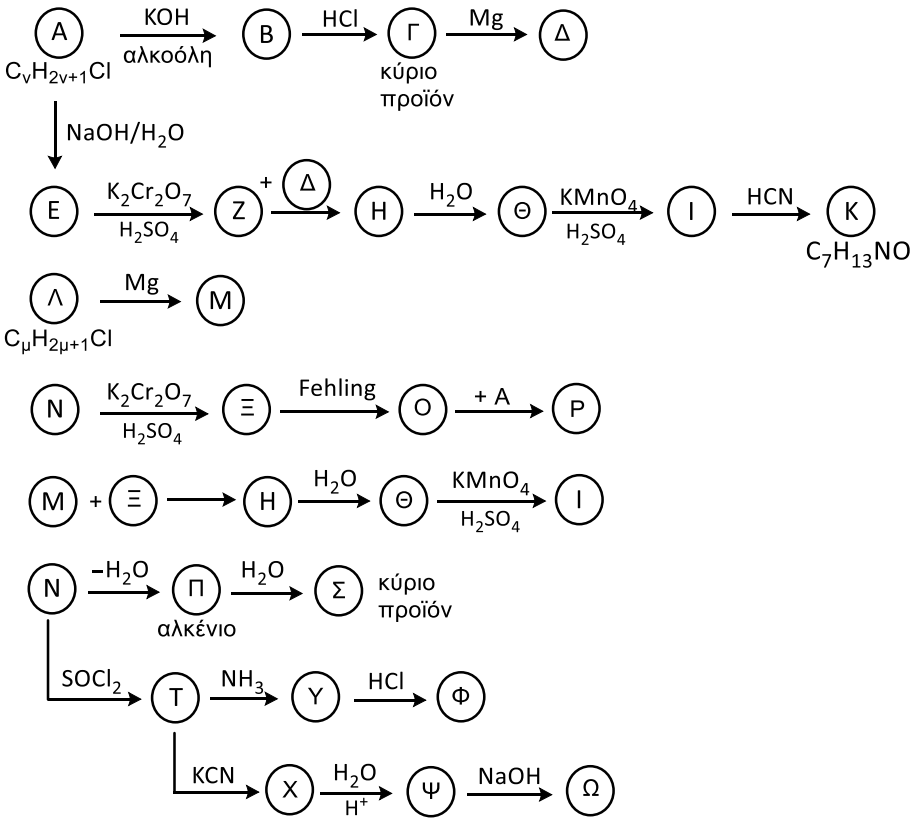
Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ , Λ, Μ. Σε όλες τις αντιδράσεις παράγονται κύρια προϊόντα. [ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2025]

19.60. Δίνονται οι παρακάτω αντιδράσεις:

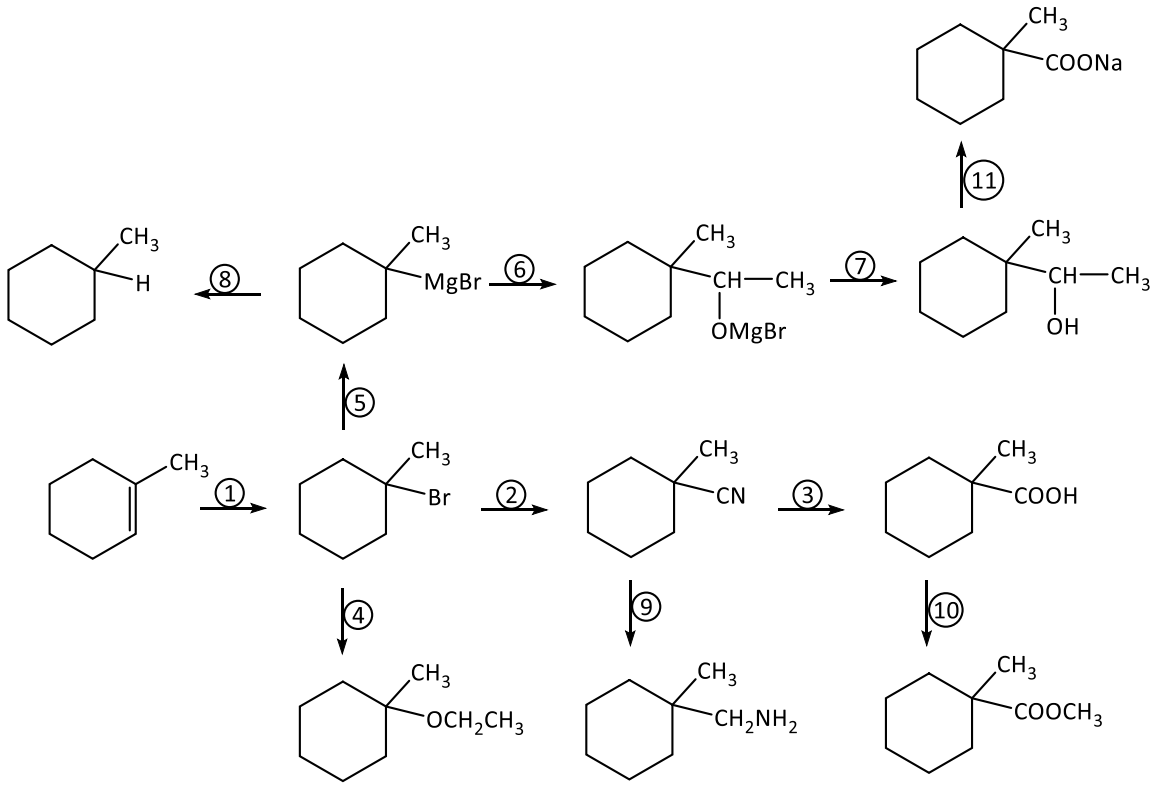


α) Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ, Μ.
β) Να εξηγήσετε τη χρήση απόλυτου αιθέρα για τον σχηματισμό της ένωσης Δ, γράφοντας την αντίστοιχη χημική εξίσωση.
[ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ 2024]

19.61. Από το Α ως το… Ω (επανάληψη αντιδράσεων)
Στην παρακάτω αλληλουχία οργανικών αντιδράσεων εμφανίζονται οι οργανικές ενώσεις Α - Ω. Ποιοι οι συντακτικοί τους τύποι, αν είναι γνωστό ότι σε κάθε γράμμα αντιστοιχεί διαφορετική οργανική ένωση;



19.62. Να προτείνετε τα κατάλληλα αντιδραστήρια (ανόργανα ή οργανικά) με τα οποία πραγματοποιούνται οι παρακάτω μετατροπές 1-11 που ακολουθούν. Στον δακτύλιο έχουν παραληφθεί τα άτομα C καθώς και σχεδόν όλα τα άτομα H που συνδέονται με αυτά. Κάποια από τα αντιδραστήρια μπορεί να είναι ίδια.



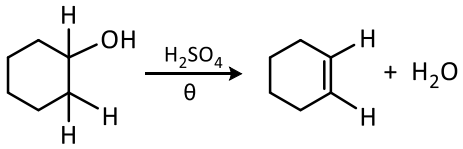


ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (5)
ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

Θέμα Α

Στις ερωτήσεις πολλαπλής επιλογής Α1, Α2 και Α3 να επιλέξετε τη σωστή απάντηση.

Α1. Ποιοι δύο όροι αποδίδουν τον τύπο της αντίδρασης που ακολουθεί;



Α) απόσπαση, αφυδάτωση
Β) απόσπαση, ενυδάτωση
Β) προσθήκη, αφυδάτωση
Δ) υποκατάσταση, ενυδάτωση

Α2. Η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) μπορεί να προκύψει με θέρμανση υδατικού διαλύματος βρωμοαιθανίου (CH_3CH_2Br), παρουσία KOH. Η αντίδραση αυτή είναι ένα παράδειγμα αντίδρασης:
Α) αναγωγής Β) προσθήκης Γ) υποκατάστασης Δ) απόσπασης

Α3. Το πολυδιφθοροαιθυλένιο είναι πολυμερές που προκύπτει με πολυμερισμό του $CH_2=CF_2$ (M_r = 64). Σε δείγμα πολυδιφθοροαιθυλένιο η μέση σχετική μοριακή μάζα προσδιορίστηκε ίση με 48.000. Ποιος είναι κατά μέσο όρο ο αριθμός των ατόμων C ανά μόριο του πολυμερούς;
Α) 4000 Β) 2500 Γ) 1500 Δ) 750

Α4. *Να αντιστοιχήσετε τις οργανικές ενώσεις της στήλης Ι με ένα από τα οργανικά αντιδραστήρια της στήλης ΙΙ και ένα από τα οργανικά προϊόντα της στήλης ΙΙΙ.*

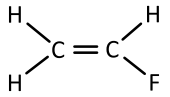
	I		II		III
Α.	προπανόνη	α.	$CuSO_4/NaOH$	1.	C_6H_5COONa
Β.	φαινόλη	β.	Na_2CO_3	2.	C_6H_5ONa
Γ.	βενζοϊκό οξύ	γ.	NaOH	3.	CH_3COONa
Δ.	2-προπανόλη	δ.	$I_2/NaOH$	4.	CH_3CH_2COONa
Ε.	προπανάλη	ε.	H_2/Ni	5.	CH_3CHCH_3 OH

Α5. *Να χαρακτηριστούν οι προτάσεις που ακολουθούν ως σωστές ή λανθασμένες.*
α) Ένα αλκυλοχλωρίδιο (RCl) αντιδρά με αμμωνία παράγοντας άλας RNH_3Cl από το οποίο με επίδραση NaOH παράγεται μία αμίνη.
β) Ο καρβονυλικός δεσμός (>C=O), σε αντίθεση με το διπλό δεσμό C=C στα αλκένια, είναι ισχυρά πολωμένος.
γ) Το KCN αντιδρά πιο γρήγορα με CH_3I παρά με CH_3Cl.
δ) Με την επίδραση περίσσειας H_2/Ni σε νιτρίλια σχηματίζονται πρωτοταγείς αμίνες.

ε) Οι πρωτοταγείς και οι δευτεροταγείς αλκοόλες μπορούν επίσης να οξειδωθούν με θέρμανση παρουσία χαλκού (καταλυτική αφυδρογόνωση).

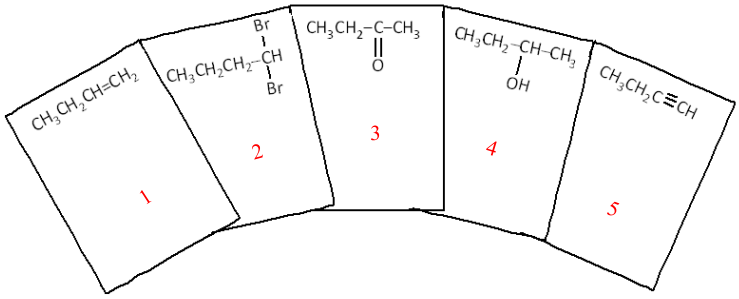
Θέμα Β

Β1. Να εξηγηθούν οι δεσμοί στο οργανικό μόριο που ακολουθεί σύμφωνα με τη θεωρία δεσμού σθένους και του υβριδισμού.



Για την εξήγηση των δεσμών να αναφερθούν:
α) Ο αριθμός των σ και των π δεσμών που εμφανίζονται στο μόριο καθώς και ο τύπος του υβριδισμού που παρουσιάζουν τα δύο άτομα C.
β) Το είδος των επικαλύψεων που εξηγούν τους δεσμούς C − H, το σ δεσμό C − C και το δεσμό C − F.
Δίνονται οι ατομικοί αριθμοί, C:6, F:9.

Β2. Θέλουμε να τακτοποιήσουμε τις παρακάτω κάρτες σε μία σειρά ώστε οι ενώσεις που εμφανίζονται σε αυτές να παρασκευάζονται η μία από την άλλη, διαδοχικά, με γνωστές μας αντιδράσεις, ως κύρια ή μοναδικά προϊόντα.



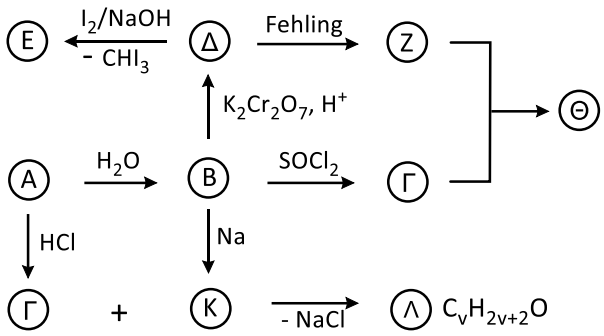
α) Ποια θα είναι η 1η κάρτα (η ένωση που θα ξεκινήσουμε) και ποια θα είναι η τελευταία (η ένωση που θα καταλήξουμε);
1. Πρώτη θα είναι η κάρτα 2 και τελευταία η κάρτα 3
2. Πρώτη θα είναι η κάρτα 1 και τελευταία η κάρτα 4
3. Πρώτη θα είναι η κάρτα 5 και τελευταία η κάρτα 3
4. Πρώτη θα είναι η κάρτα 4 και τελευταία η κάρτα 5
β) Να γράψετε γνωστά μας αντιδραστήρια για όλες τις παραπάνω μετατροπές. Δεν απαιτείται η αναγραφή των σχετικών χημικών εξισώσεων.

Β3. α) Ποια από τις ενώσεις που ακολουθούν αντιδρά με το αντιδραστήριο Tollens;
i. $CH_3CH{=}O$ ii. CH_3COCH_3 (προπανόνη) iii. $CH{\equiv}CH$ iv. CH_3CH_2OH
β) Να γράψετε την εξίσωση της σχετικής χημικής αντίδρασης και να σημειώσετε το οπτικό αποτέλεσμα.

Β4. Ποσότητα 2-χλωροπροπανίου κατεργάζεται με Mg σε άνυδρο αιθέρα και το προϊόν που προκύπτει κατεργάζεται με ποσότητα κετόνης Α. Μετά από υδρόλυση του σχηματιζόμενου ενδιάμεσα προϊόντος λαμβάνουμε ένωση Β με μοριακό τύπο $C_8H_{18}O$. Ποιοι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των Α και Β; Να γράψετε τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

Θέμα Γ

Γ1. α) Δίνεται το διάγραμμα των οργανικών αντιδράσεων που ακολουθεί.

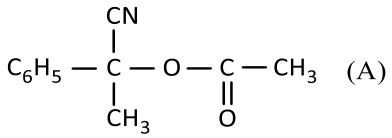


Με βάση το διάγραμμα αυτό, ποιοι οι συντακτικοί τύποι των οργανικών ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ και Λ;

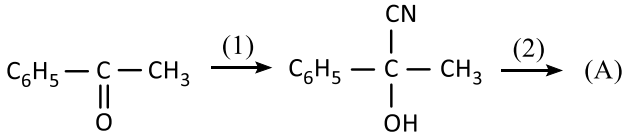
β) Το δευτέριο (^{2}H ή D) είναι σταθερό ισότοπο του υδρογόνου, απαντάται στη φύση σε αναλογία 1 άτομο D σε κάθε 6420 άτομα Η και σχηματίζει το λεγόμενο βαρύ νερό (D_2O) το οποίο λειτουργεί χημικά παρόμοια με το συνηθισμένο H_2O. Πώς μπορούμε να αντικαταστήσουμε το άτομο Η του τριπλού δεσμού στο βινυλακετυλένιο (CH_2=CH−C≡C**H**) με το δευτέριο (D); Να επιλέξετε τα κατάλληλα αντιδραστήρια και να γράψετε τις σχετικές χημικές εξισώσεις.

Γ2. Αέριο μίγμα μάζας 10,6 g αποτελείται από το αιθίνιο (ακετυλένιο) και ένα αλκένιο. Το μίγμα χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος αντιδρά πλήρως με Na και σχηματίζεται αέριο όγκου 3,36 L, σε STP. Το 2ο μέρος αποχρωματίζει το πολύ 175 mL διαλύματος Br_2 σε CCl_4, συγκέντρωσης 2 Μ.
α) Να προσδιορίσετε τη σύσταση του αρχικού αερίου μίγματος των δύο υδρογονανθράκων (σε mol) καθώς και το συντακτικό τύπο του αλκενίου.
β) Διπλάσια ποσότητα από το αρχικό μίγμα υφίσταται πλήρη προσθήκη H_2O, παρουσία καταλυτών και τα δύο προϊόντα αντιδρούν πλήρως με I_2/NaOH. Πόσα mol ιζήματος θα σχηματιστούν;
Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1.

Γ3. α) Η ένωση Α που ακολουθεί προτείνεται τα τελευταία χρόνια ως νέο εντομοκτόνο.

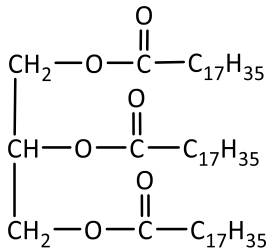


Παρασκευάζεται σύμφωνα με το διάγραμμα αντιδράσεων που ακολουθεί:



Με βάση τις γνωστές μας αντιδράσεις, να γράψετε τα αντιδραστήρια (1) και (2) που χρησιμοποιήθηκαν στο παραπάνω διάγραμμα για την παρασκευή της ένωσης (Α).

β) Να γράψετε την πλήρη χημική εξίσωση της αντίδρασης της οργανικής ένωσης που ακολουθεί (τριγλυκερίδιο) με περίσσεια NaOH.



Θέμα Δ

Οργανική ένωση (Α) του γενικού τύπου $C_vH_{2v+2}O$ έχει $M_r = 74$.

Δ1. Να προσδιορίσετε το μοριακό τύπο της ένωσης Α και να γράψετε τους συντακτικούς τύπους όλων των ισομερών ενώσεων που αντιστοιχούν στον μοριακό αυτό τύπο και οι οποίες αντιδρούν με Na εκλύοντας αέριο H_2.

Δ2. Αν είναι επιπλέον γνωστό ότι η ένωση Α αντιδράμε I_2/NaOH παράγοντας κίτρινο ίζημα, να γράψετε:

i. Το συντακτικό τύπο της Α.

ii. Το κύριο προϊόν της Α κατά τη θέρμανσή της στους 170 ^oC με πυκνό H_2SO_4.

iii. Το προϊόν της αντίδρασης της Α με οξικό (αιθανικό) οξύ.

Δ3. Ισομοριακό μίγμα της αλκοόλης (Α) και μίας άλλης ισομερούς της αλκοόλης (Β), χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη. Το 1ο μέρος κατεργάζεται με περίσσεια μεταλλικού Na και προκύπτει αέριο όγκου 4,48 L σε STP. Το 2ο μέρος αποχρωματίζει ακριβώς 80 mL διαλύματος $KMnO_4$ 1 M οξινισμένου με H_2SO_4. Να προσδιοριστούν:

i. Οι ποσότητες των δύο αλκοολών (Α) και (Β) στο αρχικό μίγμα.

ii. Ο συντακτικός τύπος της αλκοόλης Β.

Δ4. Η παραπάνω ένωση Α αντιδρά με $SOCl_2$ και το οργανικό προϊόν της αντίδρασης (Γ) κατεργάζεται με Mg σε άνυδρο αιθέρα παράγοντας έτσι ένωση Δ. Στην ένωση Δ επιδρά άλλη οργανική ένωση Ε, οπότε μετά από υδρόλυση του σχηματιζόμενου ενδιαμέσου παράγεται ένωση Z. Η ένωση Z οξειδώνεται με την επίδραση $KMnO_4/H_2SO_4$ προς ένωση Θ η οποία με κατεργασία με $NaHCO_3$ παράγει την ένωση Κ ενώ παράλληλα εκλύεται αέριο. Να γράψετε τους συντακτικούς τύπους των οργανικών ενώσεων Γ, Δ, Ε, Z, Θ και Κ.

Σχετικές ατομικές μάζες, C:12, H:1, O:16.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΟΞΕΑ - ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

1. ΟΞΕΑ ΚΑΙ ΒΑΣΕΙΣ ΚΑΤΑ BRÖNSTED - LOWRY

1.1. Δ.
1.2. Β.
1.3. Α.
1.4. Β.
1.5. Α. Το $HClO_4$ είναι το μοναδικό από τα 4 οξέα που είναι ισχυρό. Όλα τα άλλα είναι ασθενή.
1.6. Γ.
1.7. Β. Η συζυγής βάση προκύπτει από το συζυγές οξύ με απόσπαση H^+.
1.8. Α. Το ClO_3^- είναι το μοναδικό σωματίδιο από τα 4 που δεν έχει Η. Ακόμη και η NH_3 που στα υδατικά διαλύματα λειτουργεί ως ασθενής βάση, παρουσία ισχυρότερης βάσης μπορεί να λειτουργήσει ως οξύ.
1.9. Γ.
1.10. Α.
1.11. Α.
1.12. Α.
1.13. Δ.
1.14. Ε.
1.15. Δ.
1.16. Δ. Μία ισορροπία κατά Brönsted - Lowry είναι μετατοπισμένη προς το ασθενέστερο οξύ και την ασθενέστερη βάση.
1.17. α) Λανθασμένη. Μπορεί να είναι και ομοιοπολικές.
β) Σωστή. Στα υδατικά της διαλύματα η NH_3 παίζει το ρόλο της βάσης και προσλαμβάνοντας H^+ μετατρέπεται στο συζυγές της οξύ (NH_4^+).
γ) Σωστή. Για να παίξει το ρόλο του οξέος θα πρέπει να αποβάλλει H^+, οπότε θα πρέπει να διαθέτει άτομα Η.
δ) Λανθασμένη. Η συζυγής βάση του H_2SO_4 είναι το HSO_4^-.
ε) Σωστή.
στ) Λανθασμένη. Η συζυγής βάση ενός οξέος μπορεί να είναι ουδέτερο μόριο, ανιόν ή και κατιόν.
ζ) Σωστή. Με την απόσπαση H^+ από το HNO_2 προκύπτει η συζυγής βάση NO_2^- (θεωρία Brönsted - Lowry).
η) Σωστή. Το ιόν $H_2PO_4^-$ μπορεί να αποβάλλει H^+ και να μετατραπεί στη συζυγή του βάση (HPO_4^{2-}), αλλά και να προσλάβει H^+ και να μετατραπεί στο συζυγές του οξύ (H_3PO_4).
θ) Σωστή. Όσο ισχυρότερο είναι ένα οξύ τόσο πιο ασθενής η συζυγής του βάση.
ι) Σωστή. Όταν μία ουσία είναι οξύ ή βάση κατά Arrhenius (σε υδατικά διαλύματα) θα είναι οξύ ή βάση και κατά Brönsted - Lowry, ενώ ένα οξύ ή μία βάση μπορεί να είναι κατά Brönsted - Lowry αλλά όχι κατά Arrhenius. Η θεωρία Arrhenius περιορίζει τον ορισμό των οξέων και των βάσεων στα υδατικά διαλύματα, ενώ η θεωρία Brönsted - Lowry χαρακτηρίζει τα οξέα και τις βάσεις ως δότες ή δέκτες H^+, αντίστοιχα, ανεξάρτητα από το διαλύτη.
κ) Λανθασμένη. Το NaCl είναι ιοντική ένωση και παθαίνει διάσταση. Ιοντισμό παθαίνουν οι μοριακές ουσίες.
λ) Σωστή.
1.18. 2. Η θεωρία του Arrhenius σχετίζεται μόνο με υδατικά διαλύματα και δεν συμπεριλαμβάνει αντίδραση π.χ. σε αέρια φάση. Αντίθετα, η θεωρία Bronsted - Lowry λειτουργεί σε οποιαδήποτε μεταφορά H^+ από ένα οξύ σε μία βάση.
1.19. α) το NH_4^+ (NH_3), β) το H_2O (OH^-), γ) το HCl (Cl^-).
1.20. NH_3: οξύ, O^{2-}: βάση, NH_2^-: βάση, OH^-: οξύ.
1.21. Επιλογή 3.
Ένα οξύ κατά Brönsted - Lowry λειτουργεί ως πρωτονιοδότης, παρέχοντας H^+ σε μία βάση (στην προκειμένη περίπτωση στην NH_3).
1.22. Το νερό, λόγω της πολικότητάς του, προσανατολίζεται μεταξύ των ιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος του NaCl. Τότε, οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων εξασθενούν, εξ αιτίας της μεγάλης διηλεκτρικής σταθεράς του νερού, τα ιόντα απομακρύνονται και επέρχεται ρήξη του κρυστάλλου. Έχουμε, δηλαδή διάσταση σε θετικά ιόντα (κατιόντα) και αρνητικά ιόντα (ανιόντα), όπως φαίνεται στο σχήμα. Έτσι, τα δίπολα μόρια του νερού αποσπούν ιόντα από το κρυσταλλικό ιοντικό πλέγμα. Έτσι, τα ιόντα «απελευθερώνονται» και περνούν στο διάλυμα. Μέσα στο διάλυμα τα ιόντα δεν είναι «γυμνά», αλλά περιβάλλονται από ένα ορισμένο αριθμό μορίων νερού με τα οποία συνδέονται με ισχυρές ηλεκτροστατικές έλξεις (εφυδάτωση).
1.23. α) $HCN + HCO_3^- \rightleftharpoons CN^- + H_2CO_3$.
β) Το CN^-.
1.24. Το ιόν $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ παίζει το ρόλο οξέος με συζυγή βάση το ιόν $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$. Το H_2O παίζει το ρόλο της βάσης με συζυγές οξύ το ιόν H_3O^+.
1.25. $NH_2^- + H_2O \rightarrow NH_3 + OH^-$, η NH_3.
1.26. α) ClO_4^-, HS^-, PH_3, CO_3^{2-}.
β) HCN, HSO_4^-, H_3O^+, H_2CO_3.
1.27. α) Αμφιπρωτική ουσία ή αμφολύτης.
β) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$. Συζυγή ζεύγη οξέος/βάσης: HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} και H_3O^+/H_2O.
γ) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$.
1.28. α) Ισχυρές βάσεις κατά Arrhenius είναι τα υδροξείδια των μετάλλων της 1ης και 2ης ομάδας του Π.Π., π.χ. NaOH, KOH και $Ca(OH)_2$. Ισχυρές βάσεις κατά Brönsted - Lowry είναι τα ιόντα NH_2^-, CH_3O^- και O^{2-}.
β) $O^{2-} + H_2O \rightarrow OH^- + OH^-$.
1.29. α) $(CH_3)_2NH$.
β) $(CH_3)_2NH_2^+ + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH + H_3O^+$.
γ) Η $(CH_3)_2NH$ είναι ισχυρότερη βάση από το Cl^-.
1.30. $HCl < HClO_4$, $Cl^- > ClO_4^-$. Η ισχύς ενός οξέος εξαρτάται και από την ισχύ της βάσης με την οποία αλληλεπιδρά. Το H_2O είναι αρκούντως ισχυρή βάση ώστε να κάνει πλήρεις και τους δύο ιοντισμούς, με αποτέλεσμα στο νερό και τα δύο οξέα να εμφανίζονται ως ισχυρά. Στο διαιθυλαιθέρα που είναι ασθενέστερη βάση, το $HClO_4$ δείχνει τη μεγαλύτερη τάση να δίνει H^+, με αποτέλεσμα στο διαλύτη αυτό το $HClO_4$ να εμφανίζεται ισχυρότερο του HCl.
1.31. Επιλογή Δ. Τα στοιχεία Cl και S ανήκουν στην ίδια περίοδο (3η) και η απόσπαση H^+ είναι ευχερέστερη όσο το στοιχείο είναι πιο ηλεκτραρνητικό.
1.32. Γ. Ο P είναι πιο κάτω στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με το N. Στις ενώσεις με Η των στοιχείων αυτών ο βασικός χαρακτήρας αυξάνεται όσο το στοιχείο είναι πιο πάνω στην ίδια ομάδα. Έτσι, η PH_3 είναι ασθενέστερη βάση από την NH_3.
1.33. Γ. Το C_6H_5- προκαλεί πράγματι −Ι επαγωγικό φαινόμενο. Έτσι, ο δεσμός Ο – Η πολώνεται και εξασθενεί οπότε το φαινυλοαιθανικό οξύ γίνεται ισχυρότερο.

1.34. Α. Πράγματι. λόγω του +Ι επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$ το άτομου του Ν γίνεται πιο αρνητικά φορτισμένο και προσλαμβάνει ευκολότερα το H^+. Έτσι, η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3.

1.35. Α.

1.36. Β.

1.37. Σε μία ομάδα του Περιοδικού Πίνακα η ατομική ακτίνα παίζει τον καθοριστικό ρόλο για την ισχύ του δεσμού Η − Χ και αυξάνεται όσο πηγαίνουμε προς τα κάτω δηλαδή από το Cl προς το Ι. Με την αύξηση της ατομικής ακτίνας ο δεσμός Η − Χ γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Έτσι, το οξύ γίνεται ισχυρότερο. Στα οξέα του τύπου ΗΟΧ παίζει σημαντικό ρόλο η ηλεκτραρνητικότητα των αλογόνων που ακολουθεί τη σειρά: Cl > Br > I. Έτσι, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το αλογόνο το −Ι επαγωγικό φαινόμενο είναι πιο έντονο και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οξυγόνο μειώνεται, οπότε ο δεσμός Ο − Η γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Ως αποτέλεσμα, το οξύ γίνεται ισχυρότερο.

1.38. α) Σωστή επιλογή η 4.

β) Και οι δύο υποκαταστάτες παρουσιάζουν −Ι επαγωγικό φαινόμενο καθώς τα αντίστοιχα οξέα είναι ισχυρότερα από το αιθανικό οξύ. Το φθοροαιθανικό οξύ όμως είναι ισχυρότερο οξύ και επομένως το −F παρουσιάζει εντονότερο το −Ι επαγωγικό φαινόμενο όπως είναι άλλωστε προκύπτει και από τη σειρά ισχύος του επαγωγικού φαινομένου.

1.39. Το Cl είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο με ισχυρό −Ι επαγωγικό φαινόμενο και έλκει τα ηλεκτρόνια του δεσμού Ο − Η μέσω των δεσμών Cl ← C ← O ← H. Με τον τρόπο αυτό, ο δεσμός Ο−Η πολώνεται και γίνεται ασθενέστερος και τελικά το οξύ ισχυρότερο. Έτσι, η σειρά ισχύος είναι: $CH_3COOH < ClCH_2COOH < Cl_2CHCOOH < Cl_3CCOOH < F_3CCOOH$.

1.40. Το F είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο με ισχυρό −Ι επαγωγικό φαινόμενο. Έτσι, τα τρία άτομα F έλκουν συνεργικά τα ηλεκτρόνια του δεσμού Ο − Η μέσω των δεσμών F ← C ← O ← H με αποτέλεσμα ο δεσμός Ο−Η να πολώνεται και να γίνεται ασθενέστερος και τελικά η 2,2,2-τριφθοροαιθανόλη παρουσιάζει πολύ ισχυρότερο όξινο χαρακτήρα από την αιθανόλη.

1.41. α) $(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > NH_3$.

β) Το $-CH_3$ παρουσιάζει +Ι επαγωγικό φαινόμενο και η παρουσία του ενισχύει το αρνητικό φορτίο στο άτομο του Ν με αποτέλεσμα την ευχερέστερη σύνδεση του ιόντος H^+. Στην περίπτωση της $(CH_3)_2NH$ η ύπαρξη δύο μεθυλίων ενισχύει περισσότερο το αρνητικό φορτίο στο άτομο του Ν και κατά συνέπεια το βασικό χαρακτήρα.

1.42. Το Ν(4) συνδέεται με δύο $-CH_3$ τα οποία προκαλούν +Ι επαγωγικό φαινόμενο με αποτέλεσμα να υπάρχει περισσότερο αρνητικό φορτίο στο άτομο αυτό σε σχέση με τα άλλα τρία άτομα Ν. Έτσι, το άτομο αυτό να εμφανίζει ισχυρότερη τάση για πρόσληψη H^+, δηλαδή ισχυρότερο βασικό χαρακτήρα κατά Brönsted - Lowry.

1.43. Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα τον κυρίαρχο ρόλο στην ισχύ του όξινου χαρακτήρα παίζει το μέγεθος του ατόμου. Καθώς το άτομο του S έχει μεγαλύτερο μέγεθος από το Ο, ο δεσμός S−H είναι ασθενέστερος από το δεσμό Ο−Η. Έτσι, στις θειόλες το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα και οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν ισχυρότερο όξινο χαρακτήρα.

1.44. α) HBr. Το F και το Br είναι αλογόνα (17η ομάδα) και το Br είναι στην επόμενη περίοδο και έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα. Σε μία ομάδα του περιοδικού πίνακα όσο μεγαλύτερη ατομική ακτίνα έχει το στοιχείο που ενώνεται με το Η τόσο ισχυρότερο το αντίστοιχο οξύ.

β) Το H_2S. Το S και ο P ανήκουν στην ίδια περίοδο (3η ομάδα) και το S είναι πιο δεξιά στον περιοδικό πίνακα και επομένως είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο. Σε μία περίοδο του περιοδικού πίνακα όσο πιο ηλεκτραρνητικό τόσο ο δεσμός με το Η γίνεται ασθενέστερος και το αντίστοιχο οξύ ισχυρότερο.

γ) Το HNO_3. Το επιπλέον άτομο Ο (ηλεκτραρνητικό στοιχείο) αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο του Ν και καθιστά το δεσμό Ο – Η ασθενέστερο και το οξύ ισχυρότερο.

δ) Το HOCl. Το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το Ι (με πιο έντονο το −Ι επαγωγικό φαινόμενο) και αποσύρει προς το μέρος του περισσότερο αρνητικό φορτίο προς το μέρος του. Έτσι, ο δεσμός Ο−Η γίνεται ασθενέστερος και το οξύ ισχυρότερο.

1.45. Σε σχέση με το θειώδες οξύ, το θειϊκό οξύ έχει ένα άτομο Ο παραπάνω που είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο και αποσύρει αρνητικό φορτίο προς το μέρος του. Έτσι ο δεσμός Η−Ο εξασθενεί και η απομάκρυνση του H^+ είναι πιο εύκολη. Σε σχέση με το θειϊκό οξύ, το φθοροσουλφονικό οξύ έχει ένα άτομο −F σε αντικατάσταση μιας ομάδας −ΟΗ. Το φθόριο προκαλεί πιο ισχυρό −Ι επαγωγικό φαινόμενο σε σχέση με το −ΟΗ οπότε ο δεσμός Η−Ο εξασθενεί περισσότερο και έτσι το φθοροσουλφονικό οξύ είναι ισχυρότερο από το θειϊκό. Τελικά, η ταξινόμηση κατά σειρά αυξανόμενης ισχύος είναι: $H_2SO_3 < H_2SO_4 < FSO_3H$.

1.46. α) Επιλογή 2. Ο δεσμός Η – S σπάζει πιο εύκολα σε σχέση με το δεσμό Η – Ο. Τα δύο στοιχεία ανήκουν στην ίδια ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και ο δεσμός σπάζει πιο εύκολα όσο μεγαλύτερη είναι η ατομική ακτίνα. Καθώς η ατομική ακτίνα αυξάνεται προς τα κάτω στην ίδια ομάδα η απομάκρυνση του Η+ από το δεσμό Η – S είναι ευχερέστερη και το αντίστοιχο οξύ είναι ισχυρότερο.

1.47. Το υδροξύλιο (−ΟΗ) έχει −Ι επαγωγικό φαινόμενο. Αποσύρει αρνητικό φορτίο από το Ν καθιστώντας το έτσι θετικότερο και επομένως δυσχεραίνεται η πρόσληψη H^+. Έτσι η αιθανολαμίνη είναι ασθενέστερη βάση από τη αιθυλαμίνη.

1.48. $NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$

0,45 M 0,45 M 0,45 M

$MgCl_2 \longrightarrow Mg^{2+} + 2\,Cl^-$

0,05 M 0,05 M 0,1 M

Επομένως: $[Na^+] = 0{,}45$ M, $[Mg^{2+}] = 0{,}05$ M, $[Cl^-] = 0{,}55$ M.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 1

1. Β. **2.** Α. **3.** Γ. **4.** Α. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Γ. **8.** Β. **9.** Γ. **10.** Α. **11.** Α. **12.** Δ. **13.** Α. **14.** Δ. **15.** Δ. **16.** Δ.

17. $AsH_3 < PH_3 < NH_3 < CH_3NH_2$.

Από τις ηλεκτρονιακές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση προκύπτει ότι τα στοιχεία Ν, Ρ, As ανήκουν κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω στην ίδια ομάδα (15η) του Περιοδικού Πίνακα. Ο βασικός χαρακτήρας των ενώσεων αυτών με υδρογόνο αυξάνεται όσο το στοιχείο είναι πιο πάνω στην ίδια ομάδα και επομένως: $AsH_3 < PH_3 < NH_3$. Επίσης, καθώς το CH_3- προκαλεί +Ι επαγωγικό φαινόμενο, το Ν είναι πιο αρνητικά φορτισμένο σε σχέση με την NH_3 οπότε προσλαμβάνει πιο εύκολα H^+. Επομένως, η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3.

18. α) $H_2O < H_2S < H_2Se < H_2Te$.

β) Σε μία ομάδα του Περιοδικού Πίνακα ο όξινος χαρακτήρας των ενώσεων με το Η (δυαδικές ενώσεις) αυξάνεται όσο

πηγαίνουμε προς τα κάτω καθώς στην περίπτωση αυτή παίζει καθοριστικό ρόλο το μέγεθος του ατόμου (Α), δηλαδή η ατομική του ακτίνα. Έτσι, όσο αυξάνεται η ατομική ακτίνα του Α ο δεσμός Η−Α εξασθενεί, το ιόν H^+ αποσπάται ευκολότερα και η ισχύς του οξέος αυξάνεται.

19. α) Επιλογή 1.

β) Το −Ι επαγωγικό φαινόμενο των υποκαταστατών αυξάνεται κατά τη σειρά: I, Br, Cl, F. Επίσης, το επαγωγικό φαινόμενο εξασθενεί με την απομάκρυνση του υποκαταστάτη από το −COOH. Όσο πιο ισχυρό είναι το −Ι επαγωγικό φαινόμενο του υποκαταστάτη έλκουν προς το μέρος τους περισσότερο αρνητικό φορτίο και ο δεσμός Ο − Η στο καρβοξύλιο γίνεται ασθενέστερος. Έτσι, το οξύ γίνεται ισχυρότερο.

2. ΙΟΝΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - pH

2.1. Β.

2.2. Β.

2.3. Δ. Σε οποιοδήποτε υδατικό διάλυμα: $K_w = 10^{-14}$, 25 °C.

2.4. Γ.

2.5. Δ.

2.6. Γ.

2.7. Β. pH = 7, $[H_3O^+] = 10^{-7}$ M. $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 2\cdot10^{-14}$, $[OH^-] = 2\cdot10^{-7}$ M.

2.8. Α. Το $pH_{ουδ}$ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

2.9. Γ.

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, $\Delta H > 0$

Στο χημικά καθαρό νερό, ισχύει: $[H_3O^+] = [OH^-]$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία αυτοϊοντισμού του H_2O μετατοπίζεται προς τα δεξιά με αποτέλεσμα την αύξηση της $[H_3O^+]$ και της $[OH^-]$ οι οποίες είναι ίσες σε οποιαδήποτε θερμοκρασία.

2.10. Β. Προκύπτει από τον ορισμό του pH. Αν η $[H_3O^+]$ ενός υδατικού διαλύματος μειωθεί 100 φορές το pH θα αυξηθεί κατά 2 μονάδες.

2.11. i. Γ. Εφόσον από τον ιοντισμό του οξέος ισχύει: $[H_3O^+] < 10^{-6}$ M θα πρέπει να συνυπολογιστεί και η $[H_3O^+]$ από τον ιοντισμό του νερού. Τελικά, το pH θα είναι ελάχιστα κάτω από την τιμή 7 (πρακτικά ίση με 7). ii. Γ.

2.12. i. Β. $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

0,005 M 0,01 M

$[OH^-]$ = 0,01 M, pOH = 2, pH = 12.

ii. Α. pH = 2, $[H_3O^+]$ = 0,01 M

$H_2A + 2H_2O \rightarrow A^{2-} + 2H_3O^+$

0,005 M 0,01 M

2.13. i. Α. Ο ιοντισμός του HNO_3, χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος, θα αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ και επομένως το pH μειώνεται (pH < 1).

ii. Α. HCl: $0{,}1\cdot1 = c_1\cdot2$, c_1 = 0,05 M.

HBr: $0{,}1\cdot1 = c_2\cdot2$, c_2 = 0,05 M.

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

0,05 M 0,05 M

$HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$

0,05 M 0,05 M

Επομένως: $[H_3O^+]$ = 0,1 M, pH = 1.

2.14. Επιλογή Γ.

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

Με την προσθήκη του HNO_3 η ισορροπία αυτοϊοντισμού του H_2O μετατοπίζεται προς τα αριστερά, αλλά η $[H_3O^+]$ αυξάνεται και επομένως το pH μειώνεται. Η σταθερά K_w δεν μεταβάλλεται καθώς εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

2.15. Με τη συνεχή αραίωση με νερό το διάλυμα τείνει προς το ουδέτερο και επομένως το pH = 7,2 αντιστοιχεί στο ουδέτερο στους θ °C. Αυτό σημαίνει ότι $\theta < 25$ °C καθώς με την μείωση της θερμοκρασίας το ουδέτερο pH αυξάνεται. Και αυτό γιατί ο αυτοϊοντισμός του νερού είναι ενδόθερμο φαινόμενο και με τη μείωση της θερμοκρασίας μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier. Έτσι, η $[H_3O^+]$ μειώνεται και το ουδέτερο pH αυξάνεται.

2.16. Επιλογή 2. Στο διάλυμα αυτό θα πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του νερού.

$HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

10^{-7} M 10^{-7} 10^{-7} x x

$[H_3O^+] = 10^{-7} + x > 10^{-7}$ M και επομένως $[OH^-] < 10^{-7}$. Αν ίσχυε η επιλογή 3 θα έπρεπε: $[OH^-] = x = 10^{-7}$ M που δεν ισχύει.

β) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

c c c

$pH_1 = -\log0{,}1 = 1$.

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

c c c

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

$c - x$ x x

$[H_3O^+] = 0{,}1 + x > 0{,}1$ M.

$pH_2 = -\log(0{,}1 + x) < -\log0{,}1 = 1$.

Επομένως: $pH_1 > pH_2$.

2.17. α) Επιλογή 2.

β) Με την κατανάλωση του $CO_2(aq)$ και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier οι δύο ισορροπίες μετατοπίζονται προς τα δεξιά και επομένως η $[OH^-]$ αυξάνεται οπότε αυξάνεται και το pH.

2.18. α) $pH_2 - pH_1 = 2$, $-\log[H_3O^+]_2 + \log[H_3O^+]_1 = \log100$, $[H_3O^+]_1/[H_3O^+]_2 = 100$.

β) $[H_3O^+]_A = 1000\cdot[H_3O^+]_B$, $\log[H_3O^+]_A = 3 + \log[H_3O^+]_B$, $pH_B - pH_A = 3$. Πιο όξινο είναι το διάλυμα Α (μικρότερο pH).

2.19. α) Επιλογή ii.

β) Το διάλυμα στο σωλήνα Σ_1 περιέχει HCl(aq) με pH = 6 και επομένως $[H_3O^+] = 10^{-6}$ M.

(M) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

$c_1 = 10^{-6}$ 10^{-6}

Στο σωλήνα Σ_2 συμβαίνει αραίωση και επομένως το pH θα αυξηθεί

$10^{-6}\cdot0{,}001 = c_2\cdot0{,}01$, $c_2 = 10^{-7}$ M < 10^{-6} M.

Στο τελικό διάλυμα το pH δεν είναι 7 καθόσον πρέπει να συνυπολογίσουμε και τη $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του H_2O.

$2H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$

x x

Επομένως, $[H_3O^+] = 10^{-7} + x > 10^{-7}$ και τελικά 6 < pH < 7.

2.20. α) $\theta < 25$ °C.

β) pH = pOH = 7,25.

γ) όξινο.

δ) i. 11, ii. 11,5.

2.21. α) $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

0,01 M 0,01 M

$[H_3O^+]$ = 0,01 M, pH = 2.

β) 6,3 g HNO_3/100 mL, 63 g/L HNO_3 (M_r = 63), c = 1 M.

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
1 M 1 M
$[H_3O^+] = 1$ M, pH = 0.
γ) 0,04 g NaOH / 100 mL διαλύματος, 0,4 g/L, 0,01 mol/L ($M_r = 40$), $c = 0{,}01$ M.
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
0,01 M 0,01 M
$[OH^-] = 0{,}01$ M, pOH = 2, pH = 12.
δ) pH = 12.

2.22. $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$
$5\cdot10^{-3}$ mol $5\cdot10^{-3}$ mol
$c = 0{,}05/1 = 5\cdot10^{-3}$ M.
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot10^{-3}$ 10^{-2}
$[OH^-] = 10^{-2}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-12}$ M, pH = 12.

2.23. Το διάλυμα HCl με pH = 1 έχει $c_1 = 0{,}1$ M και το διάλυμα με pH = 3 έχει $c_2 = 10^{-3}$ M. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει HCl με $c = 0{,}01$ M. Ισχύει:
$0{,}1\cdot V_1 + 10^{-3}\cdot V_2 = 0{,}01\cdot(V_1 + V_2)$, $V_1/V_2 = 1/10$.

2.24. Από τη διάσταση του $Ba(OH)_2$ προκύπτει ότι το διάλυμα με pH = 13 έχει $c_1 = 0{,}05$ M. Επίσης, το διάλυμα με pH = 11 έχει $c_2 = 5\cdot10^{-4}$ M.
$0{,}05\cdot0{,}1 + 5\cdot10^{-4}\cdot1 = c_{τελ}\cdot1{,}1$, $c_{τελ} = 5\cdot10^{-3}$ M.
Από τη διάσταση του $Ba(OH)_2$ προκύπτει: pH = 12.

2.25. Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του HBr.
$n = 2{,}916/81 = 0{,}036$ mol, $c = 0{,}036/0{,}4 = 0{,}09$ M.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $HBr + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Br^-$
0,01 M 0,01 M 0,09 M 0,09 M
$[H_3O^+] = 0{,}1$ M, pH = 1.

2.26. (M) $Ba(OH)_2(aq) \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-(aq)$
0,005 0,01
$[OH^-] = 0{,}01$ και επομένως pOH = 2.
Στους 60 °C ισχύει pH + pOH = pK_w = 13.
Επομένως: pH = 13 – pOH = 11.

2.27. $n = 5{,}6/22{,}4 = 0{,}25$ mol HCl, $c_1 = 0{,}25/0{,}5 = 0{,}5$ M. Για τη συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος: $0{,}5\cdot0{,}025 = c_2\cdot0{,}125$, $c_2 = 0{,}1$ M, pH = 1.

2.28. Υπολογίζουμε την αρχική ποσότητα HCl:
$n_1 = c\cdot V = 1{,}04\cdot0{,}25 = 0{,}26$ mol.
Στο τελικό διάλυμα έχουν περισσέψει:
$n_2 = c\cdot V = 0{,}25$ mol HCl.
Αντέδρασαν με το Mg: 0,26 − 0,25 = 0,01 mol HCl (περίσσεια).
(mol) $Mg(s) + 2HCl(aq) \rightarrow MgCl_2(aq) + H_2(g)$
0,005 0,01
Mg ($A_r = 24$): $m = 0{,}005\cdot24 = 0{,}120$ g = 120 mg.

2.29. α) pH = 12, pH = 10, β) 1 : 10, γ) 33,3 mg.

2.30. Στα 100 g διαλύματος υπάρχουν 3,54 g HCl. Στα (100/1,03) mL διαλύματος υπάρχουν 3,54 g HCl και άρα στο 1 L διαλύματος υπάρχουν ≈36,5 g HCl = 1 mol, $c = 1$ M.
α) pH = 0, β) pH = 2, γ) 100 mL.

2.31. $n(HCl) = 0{,}3\cdot0{,}2 = 0{,}06$ mol, $n(Ca) = 0{,}8/40 = 0{,}02$ mol.
$Ca + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2\uparrow$
0,02 0,06
− 0,02 −0,04 0,02
– 0,02 0,02
α) 448 mL $H_2(g)$.
β) Στο τελικό διάλυμα έχουμε περίσσεια HCl με συγκέντρωση 0,02/0,2 = 0,1 M. pH = 1.

2.32. α) 448 mL. β) 1800 mL. γ) H^- (συζυγής βάση) / H_2 (συζυγές οξύ), H_2O (συζυγές οξύ) / OH^- (συζυγής βάση).

2.33. HNO_3: $n = c\cdot V = 0{,}1\cdot0{,}05\cdot10^{-3} = 5\cdot10^{-6}$ mol.
$c = n/V = 5\cdot10^{-6}/0{,}05 = 10^{-4}$ M
(M) $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$
10^{-4} 10^{-4}
$[H_3O^+] = 10^{-4}$ M, pH = 4.

2.34. Έστω x mol Na και y mol Ba.
$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$
x mol x mol (x/2) mol
$Ba + 2H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2$
y mol y mol y mol
Ισχύει: $(x/2 + y)\cdot22400 = 44{,}8$, $x + 2y = 4\cdot10^{-3}$ (1).
$c_1 = x/0{,}4$ (2), $c_2 = y/0{,}4$ (2)
Από τις διαστάσεις των δύο βάσεων: $[OH^-] = (x + 2y)/0{,}4 = 0{,}01$ (λόγω της (1)). Επομένως, pOH = 2, pH = 12.

2.35. α) pH = 1, β) 28,35 g, γ) 4500 mL (4,5 L).

2.36. Επειδή η $[H_3O^+]$ είναι πολύ μικρή θα συνυπολογίσουμε και τη $[H_3O^+]$ από τον αυτοϊοντισμό του H_2O:
$HI + H_2O \rightarrow I^- + H_3O^+$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
c c c x x
$[H_3O^+] = c + x = 2\cdot10^{-7}$ M. Από τη σταθερά K_w έχουμε: $(c + x)\cdot x = K_w = 10^{-14}$. Από τις δύο εξισώσεις προκύπτει: $c = 1{,}5\cdot10^{-7}$ M και επομένως η ποσότητα του HI στο διάλυμα θα είναι: $n = 20\cdot1{,}5\cdot10^{-7} = 3\cdot10^{-6}$ mol.

2.37. α) pH = 12, pOH = 2, $[OH^-] = 10^{-2}$ M.
$c = 0{,}025/5 = 5\cdot10^{-3}$ M.
$M(OH)_x \rightarrow M^{x+} + xOH^-$
$5\cdot10^{-3}$ $x\cdot5\cdot10^{-3}$
$[OH^-] = x\cdot5\cdot10^{-3} = 10^{-2}$, x = 2.
β) $c = 0{,}025/5 = 5\cdot10^{-3}$ M.
pH = 11, $[OH^-] = 10^{-3}$ M < $c = 5\cdot10^{-3}$ M και επομένως η Β είναι ασθενής βάση (αν ήταν ισχυρή: $[OH^-] = 5\cdot10^{-3}$ M).
γ) Από τη διάσταση της $M(OH)_2$ στο αραιωμένο διάλυμα (pH = 11) προκύπτει ότι η συγκέντρωσή της είναι $c_1' = 5\cdot10^{-4}$ M.
Από τη σχέση αραίωσης προκύπτει ότι ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος είναι: $V_1' = 50$ L και επομένως $V(H_2O) = 45$ L.

2.38. α) Γράφουμε τις διαστάσεις των δύο αλάτων και τον ιοντισμό του HCl.
(M) $NaCl(aq) \rightarrow Na^+(aq) + Cl^-(aq)$
0,01 0,01 0,01
(M) $CaCl_2(aq) \rightarrow Ca^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq)$
0,01 0,01 0,02
(M) $HCl(aq) + H_2O \rightarrow H_3O^+(aq) + Cl^-(aq)$
0,01 0,01 0,01
Επομένως, $[H_3O^+] = 0{,}01$ M, pH = 2.
β) Από τα παραπάνω προκύπτουν:
$[Na^+] = 0{,}01$ M
$[Ca^{2+}] = 0{,}01$ M
$[Cl^-] = 0{,}01 + 0{,}02 + 0{,}01 = 0{,}04$ M
Παράλληλα, στο διάλυμα εμφανίζονται και ιόντα OH^- τα οποία προέρχονται από τον αυτοϊοντισμό του H_2O:
$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + OH^-(aq)$
$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$, $10^{-2}\cdot[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-12}$ M.

2.39. Διάλυμα $Δ_1$: $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
0,1 M 0,1 M

$$[OH^-]_1 = \frac{K_w}{0{,}1} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}\text{M}.$$

Άρα $n(OH^-)_1 = 10^{-13}\cdot 1 = 10^{-13}$ mol.
Για το διάλυμα Δ2: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $0{,}1\cdot 1 = c_2\cdot 10$, $c_2 = 0{,}01$ M.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$
0,01 M 0,01 M
$$[OH^-]_2 = \frac{K_w}{0{,}01} = \frac{10^{-14}}{10^{-2}} = 10^{-12}\text{M}.$$
$n(OH^-)_2 = 10^{-12}\cdot 10 = 10^{-11}$ mol.
$$\frac{n(OH^-)_2}{n(OH^-)_1} = \frac{10^{-11}}{10^{-13}} = 100.$$
2.40. α) Li: $n = 0{,}35/7 = 0{,}05$ mol.
(mol) $2Li(s) + 2H_2O \rightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g)$
0,05 0,05
LiOH: $c = 0{,}05/0{,}5 = 0{,}1$ M.
(M) $LiOH \rightarrow Li^+ + OH^-$
0,1 0,1 0,1
pOH = 1, pH = 13
β) Έστω x mol LiH και y mol Li στο δείγμα. Θα ισχύει:
(mol) $LiH(s) + H_2O \rightarrow LiOH(aq) + H_2(g)$
x x x
(mol) $2Li(s) + 2H_2O \rightarrow 2LiOH(aq) + H_2(g)$
y y y/2
H_2: $n = x + (y/2) = (2x + y)/2 = 0{,}56/22{,}4 = 0{,}025$
Επομένως: $2x + y = 0{,}05$ (1)
Η ποσότητα του LiOH στο διάλυμα των 300 mL θα είναι (x + y) mol και άρα η συγκέντρωσή του θα είναι: $c = (x + y)/0{,}3$ (M)
(M) $LiOH \rightarrow Li^+ + OH^-$
c c $c = 0{,}1$ M (από pH = 13)
Επομένως, $(x + y)/0{,}3 = 0{,}1$, $x + y = 0{,}03$ (2)
Από τις εξισώσεις (1) και (2): x = 0,02 mol και y = 0,01 mol.
LiH ($M_r = 8$): $m = 0{,}02\cdot 8 = 0{,}16$ g
Li ($A_r = 7$): $m = 0{,}01\cdot 7 = 0{,}07$ g

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 2

1. Γ. **2.** Α. **3.** Γ. **4.** Γ. **5.** Δ. **6.** Α. **7.** Γ. **8.** Α. **9.** Γ. **10.** Γ.
11. Β. **12.** Γ. **13.** Β.
14. Δ1: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
c_1 c_1
Δ2: $Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
c_2 $2c_2$
Θα πρέπει να ισχύει: $2c_2 = c_1$ και άρα: $c_1 > c_2$.
15. α) Δ1: βασικό, γιατί $[OH^-] > [H_3O^+]$, Δ2: όξινο, γιατί $[OH^-] < [H_3O^+]$, Δ3: βασικό, γιατί $[OH^-] > [H_3O^+]$.
β) Δ2 < Δ3 < Δ1.
16. Θα πρέπει να θεωρήσουμε και τον αυτοϊοντισμό του H_2O.
$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
c c c x x
$[H_3O^+] = c + x$ (1).
$[H_3O^+]\cdot[OH^-] = K_w$, $[OH^-] = K_w/[H_3O^+] = x$ (2). Συνδυάζοντας τις (1) και (2) προκύπτει η ζητούμενη.
17. α) Επιλογή Δ. β) Με τη διάλυση του $Fe(NO_3)_2$ αυξάνεται η $[Fe^{2+}]$ και η ισορροπία οδεύει προς το δεξιά με αποτέλεσμα τη μείωση της $[OH^-]$ και τελικά τη μείωση του pH.
18. α) $[H_3O^+] < [OH^-]$ και άρα το διάλυμα θα είναι βασικό.
β) Σε κάθε υδατικό διάλυμα στους 25°C ισχύει: $[H_3O^+]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$ και επομένως:
$10^{-3}\cdot[OH^-]\cdot[OH^-] = 10^{-14}$, $[OH^-] = 10^{-5{,}5}$ M.
$pOH = -\log[OH^-] = -\log 10^{-5{,}5} = 5{,}5$
$pH = 14 - pOH = 14 - 5{,}5 = 8{,}5$.
19. $0{,}1/40 = 0{,}0025 = 2{,}5\cdot 10^{-3}$ mol Ca.
$Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$
$2{,}5\cdot 10^{-3}$ $2{,}5\cdot 10^{-3}$ $2{,}5\cdot 10^{-3}$
$V(H_2) = 2{,}5\cdot 10^{-3}\cdot 22{,}4 = 56$ mL.
$2{,}5\cdot 10^{-3}/0{,}5 = 5\cdot 10^{-3}$ M.
$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot 10^{-3}$ 10^{-2}
pOH = 2, pH = 12.
20. α) Σε κάθε 100 mL διαλύματος έχουμε 0,63 g = 0,01 mol HNO_3 και επομένως $c_1 = 0{,}1$ M.
$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$
0,1 0,1 0,1
pH = −log0,1 = 1.
β) Στο αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει: pH = 3, $[H_3O^+] = 10^{-3}$. Καθώς το οξύ είναι ισχυρό η νέα συγκέντρωση θα είναι $c_2 = 10^{-3}$. Από τη σχέση αραίωσης, προκύπτει: $0{,}1\cdot 0{,}05 = 10^{-3}\cdot V_2$, $V_2 = 5$ L, οπότε ο όγκος του νερού που πρέπει να προστεθεί είναι 4950 mL.

3. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΣΘΕΝΩΝ ΟΞΕΩΝ ΚΑΙ ΒΑΣΕΩΝ – ΝΟΜΟΣ ΑΡΑΙΩΣΗΣ ΤΟΥ OSTWALD

3.1. Β.
3.2. Γ.
3.3. Α.
3.4. Α.
3.5. Γ.
3.6. Δ.
3.7. Α. Το συζυγές οξύ της NH_3 είναι το NH_4^+ και ισχύει: $K_a(NH_4^+)\cdot K_b(NH_3) = K_w$.
3.8. Δ. Αφού η συγκέντρωση του τελικού διαλύματος είναι ανάμεσα στις αρχικές συγκεντρώσεις θα πρέπει και ο βαθμός ιοντισμού να είναι ανάμεσα στους βαθμούς ιοντισμού των αρχικών διαλυμάτων.
3.9. i. Δ. ii. Β.
3.10. Α.
3.11. Δ. Αν το ΗΑ είναι ισχυρό τότε $c = 0{,}01$ M και το ΗΒ ασθενές. Αν το ΗΑ είναι ασθενές τότε $c > 0{,}01$ και το ΗΒ θα είναι ασθενέστερο. Σε κάθε περίπτωση το ΗΒ θα είναι ασθενές.
3.12. Γ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος ο ιοντισμός του οξέος ενισχύεται καθώς ο ιοντισμός είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$) και επομένως η $[H_3O^+]$ αυξάνεται και το pH μειώνεται.
3.13. Β.
3.14. Β. Το αραιωμένο διάλυμα θα έχει $c = 0{,}01$ M (από τη σχέση αραίωσης των διαλυμάτων). Αν το ΗΑ ήταν ισχυρό οξύ το αραιωμένο διάλυμα θα είχε pH = 2 και όχι pH = 3. Επομένως, το ΗΑ είναι ασθενές οξύ. Έτσι, με την αραίωση σε δεκαπλάσιο όγκο το pH δεν θα αυξηθεί κατά 1 αλλά κατά λιγότερο.
3.15. α) Λανθασμένη. Για το αρχικό και το τελικό διάλυμα ισχύουν, αντίστοιχα: $[H_3O^+]^2_{αρχ} = K_a\cdot c_{αρχ}$ (1) και $[H_3O^+]^2_{τελ} = K_a\cdot c_{τελ}$ (2). Με εφαρμογή του νόμου της αραίωσης έχουμε: $c_{αρχ} = 2\cdot c_{τελ}$ (3). Από τις (1), (2) και (3) έχουμε τελικά:
$$[H_3O^+]_{τελ} = \frac{\sqrt{2}}{2}[H_3O^+]_{αρχ}$$
β) Λανθασμένη. Η K_a αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.
γ) Λανθασμένη. Για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης, ισχύει: $K_a\cdot K_b = K_w$, οπότε όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_a ενός ασθενούς οξέος ΗΑ, τόσο

μικρότερη είναι η τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b της συζυγούς του βάσης A^- στην ίδια θερμοκρασία.
δ) Σωστή. Από τη σχέση, $K_a = \alpha^2 \cdot c$, παρατηρούμε ότι ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης (νόμος αραίωσης του Ostwald) και αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (λόγω αύξησης της K_a).
ε) Σωστή. Ο βαθμός ιοντισμού ενός ασθενούς οξέος αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (η ισορροπία ιονιτσμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά με την αύξηση της θερμοκρασίας) και επίσης αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης.
στ) Λανθασμένη. Θα ήταν σωστή αν τα δύο διαλύματα είχαν τις ίδιες συγκεντρώσεις.
ζ) Σωστή. Καθώς ο ιοντισμός ενός ασθενούς οξέος είναι ενδόθερμο φαινόμενο, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η σταθερά ιοντισμού K_a αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.
η) Λανθασμένη. Σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald, ο βαθμός ιοντισμού α ασθενούς οξέος ΗΑ μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Αντίθετα, η σταθερά ιοντισμού K_a παραμένει σταθερή με τη μεταβολή της συγκέντρωσης υπό σταθερή θερμοκρασία.
θ) Λανθασμένη. Το +Ι φαινόμενο του CH_3- μειώνει τον όξινο χαρακτήρα του CH_3COOH σε σχέση με το HCOOH. Άρα ισχύει: $K_a(HCOOH) > K_a(CH_3COOH)$, οπότε: $K_b(CH_3COO^-) > K_b(HCOO^-)$ και επομένως: $pK_b(CH_3COO^-) < pK_b(HCOO^-)$.
ι) Σωστή. Ενώσεις με $K_a < 10^{-14}$ είναι τόσο πολύ ασθενή οξέα που πρακτικά δεν ιοντίζονται στα υδατικά τους διαλύματα.

3.16. α) Στο διάλυμα Δ_3. Ο ιοντισμός είναι ενδόθερμο φαινόμενο και με βάση την αρχή Le Châtelier η ισορροπία ιοντισμού οδεύει προς τα δεξιά και άρα η σταθερά ιοντισμού αυξάνεται.
β) Εφόσον οι βαθμοί ιοντισμού είναι μικρότεροι από 0,1, ισχύει: $K_a = \alpha^2 \cdot c$ (προσεγγιστική έκφραση νόμου αραίωσης του Ostwald). Από τη σχέση αυτή προκύπτει $\alpha_1 > \alpha_2$ (εφόσον $c_2 > c_1$). Επίσης: $\alpha_3 > \alpha_1$, καθώς με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η τιμή της K_a.Τελικά: $\alpha_3 > \alpha_1 > \alpha_2$ (σωστή η 3).

3.17. i. Α. Από τον 1ο και το 2ο ιοντισμό του H_2SO_4 προκύπτει ότι: $[H_2SO_4] = 0$, $[H_3O^+] = 0{,}1 + x$, $[HSO_4^-] = 0{,}1 - x$, $[SO_4^{2-}] = x$ (Δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις!). ii. Γ (δες προηγούμενο).

3.18. Δ. Με την αύξηση της θερμοκρασίας και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία πηγαίνει προς τα δεξιά, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η τιμή της $[H_3O^+]$, να αυξάνεται η τιμή της σταθεράς K_a και να μειώνεται η τιμή της pK_a.

3.19. Α-3, Β-5, Γ-4, Δ-2, Ε-1, ΣΤ-6.

3.20. α) Γράφουμε τις εξισώσεις ιοντισμού του συζυγούς οξέος και της συζυγούς βάσης και πολλαπλασιάζουμε κατά μέλη τις εκφράσεις των σταθερών ιοντισμού K_a και K_b.

β) i.	K_a	βάσεις	K_b
HF	10^{-3}	F^-	10^{-11}
CH_3COOH	10^{-5}	CH_3COO^-	10^{-9}
HCN	10^{-10}	CN^-	10^{-4}
HClO	10^{-8}	ClO^-	10^{-6}

ii. F^-, CH_3COO^-, ClO^-, CN^-.

3.21. α) Επιλογή 2.
β) Στο «κανονικό» νερό το HCOOH ιοντίζεται ως εξής:
$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$
Κατ' αναλογία, το βαρύ νερό το HCOOH ιοντίζεται ως εξής:
$HCOOH + D_2O \rightleftharpoons HCOO^- + HD_2O^+$
Καθώς το σύστημα είναι σε ισορροπία, συμβαίνει και η αντίστροφη αντίδραση με την ίδια ταχύτητα. Έτσι, υπάρχουν οι εξής περιπτώσεις:
$HCOO^- + HD_2O^+ \rightleftharpoons HCOOH + D_2O$
$HCOO^- + HD_2O^+ \rightleftharpoons HCOOD + HDO$
Αν υποθέσουμε ότι τα μόρια του D_2O είναι πολύ περισσότερα από τα μόρια του μεθανικού οξέος συμπεραίνουμε τα μη ιοντισμένα μόρια είναι πρακτικά με τη μορφή HCOOD.

3.22. α) Επιλογή i.
β) Το Ο είναι ηλεκτραρνητικό στοιχείο και η εισαγωγή δύο επιπλέον ατόμων Ο στο μόριο αποσύρει αρνητικό φορτίο από το άτομο υδρογόνου του δεσμού Η−Ο με αποτέλεσμα την επιπλέον πόλωσή του. Έτσι στο οξύ $HBrO_3$ η απόσπαση H^+ γίνεται πιο εύκολη και η ισχύς του είναι μεγαλύτερη σε σχέση με το HBrO. Ανάμεσα σε δύο διαλύματα οξέων της ίδιας συγκέντρωσης το διάλυμα του ισχυρότερου οξέος θα έχει τη μεγαλύτερη $[H_3O^+]$ και επομένως το μικρότερο pH.

3.23. α) $H_2SO_3(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HSO_3^-(aq)$
$HSO_3^-(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + SO_3^{2-}(aq)$
β) $pK_a = 8{,}99$.

3.24. α) Επιλογή iv.
β) Με την αραίωση του διαλύματος ο βαθμός ιοντισμού του HCOOH αυξάνεται λόγω του νόμου αραίωσης του Ostwald. Επίσης, με την αραίωση το pH αυξάνεται (τείνοντας προς το ουδέτερο) οπότε η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ μειώνεται. Τέλος, από τον ορισμό του βαθμού ιοντισμού του οξέος,
α = mol του οξέος που ιοντίστηκαν/αρχικά mol του οξέος,
εφόσον ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξήθηκε και τα αρχικά mol του οξέος δεν μεταβάλλονται, τα mol του οξέος που ιοντίστηκαν αυξάνονται και επομένως η ποσότητα των ιόντων H_3O^+ αυξάνεται επίσης.

3.25. α) $C_6H_5CH_2CH_2NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5CH_2CH_2NH_3^+ + OH^-$
β) Η σταθερά ορίζεται ως $pK_b = -\log K_b$ και επομένως η αύξηση της τιμής της συνεπάγεται τη μείωση της τιμή της σταθεράς ιοντισμού K_b και επομένως μείωση της ισχύος της ασθενούς βάσης. Έτσι η φαιναιθυλαμίνη είναι ασθενέστερη βάση από την $CH_3CH_2NH_2$.
γ) Λόγω του −Ι επαγωγικού φαινομένου του $-C_6H_5$ αποσύρονται αρνητικά φορτία από το άτομο του Ν με αποτέλεσμα η πρόσληψη H^+ να είναι δυσχερέστερη και η βάση ασθενέστερη.

3.26. Τα αλογόνα παρουσιάζουν −Ι επαγωγικό φαινόμενο και η ισχύς του φαινομένου ακολουθεί τη σειρά: F > Cl. Το −Ι επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά αρνητικού φορτίου προς τα αλογόνα, την εξασθένιση του δεσμού Ο−Η και τελικά αύξηση της ισχύος του οξέος. Αντίθετα, το μεθύλιο παρουσιάζει +Ι επαγωγικό φαινόμενο που έχει ως αποτέλεσμα συσσώρευση αρνητικών φορτίων στο άτομο του Ο ενισχύοντας το δεσμό Ο−Η. Έτσι, το CH_3CH_2COOH είναι πιο ασθενές οξύ από το CH_3COOH ενώ στο $(CH_3)_2CHCOOH$ με τα δύο μεθύλια το +Ι φαινόμενο ενισχύεται και το οξύ γίνεται ακόμη ασθενέστερο. Έτσι η ισχύς των οξέων που δίνονται ακολουθεί τη σειρά: $(CH_3)_2CHCOOH < CH_3CH_2COOH < CH_3COOH < ClCH_2COOH < FCH_2COOH$. Η σειρά αυτή αντιστοιχεί και για τις σταθερές K_a, ενώ για τις σταθερές $pK_a = -\log K_a$ είναι ακριβώς η αντίστροφη:
$FCH_2COOH < ClCH_2COOH < CH_3COOH < CH_3CH_2COOH < (CH_3)_2CHCOOH$.

3.27. α) Μεταβολή 1: Με τη συμπύκνωση του διαλύματος, i. το pH του διαλύματος μειώνεται (γίνεται πιο όξινο), ii. ο βαθμός ιοντισμού του ασθενούς οξέος μειώνεται (σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald) και iii. τα mol των H_3O^+ μειώνονται γιατί ο ιοντισμός του ασθενούς οξέος μειώνεται.

Μεταβολή 2: $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$, $\Delta H > 0$. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η ισορροπία ιοντισμού του ΗΑ πηγαίνει προς τα δεξιά (σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier) και επομένως: i. το pH μειώνεται, λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+, ii. ο βαθμός ιοντισμού του ΗΑ αυξάνεται και iii. τα mol των H_3O^+ αυξάνονται.
β) Η K_c μεταβάλλεται (αυξάνεται) μόνο στη μεταβολή 2 καθώς εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία.

3.28. Το γαλακτικό οξύ με τον ασθενή του ιοντισμό ελευθερώνει $H_3O^+(aq)$ και επομένως σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Η μετατόπιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση $O_2(g)$.

3.29. α) pH = 3, β) pH = 2, γ) pH = 11, δ) pH = 2,5.

3.30. α) Αν n mol η ποσότητα του CH_3COOH η συγκέντρωσή του θα είναι: $c = n/0{,}2$ (1). Από τον ιοντισμό του CH_3COOH, έχουμε:

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$c - x \approx c \qquad x \qquad x = 10^{-3}$ M

$K_a = 2\cdot10^{-5} = 10^{-6}/c$, $c = 0{,}05$ M. Από τη σχέση (1): $n = 10^{-2}$ και άρα $m = 10^{-2}\cdot60 = 0{,}6$ g.
β) Αν n mol η ποσότητα της NH_3 θα ισχύει: $n = V/22{,}4$ (1) και $c = n/0{,}5$ (2). Από το νόμο αραίωσης του Ostwald: $K_b = \alpha^2\cdot c$, $2\cdot10^{-5} = 0{,}02^2\cdot c$, $c = 0{,}05$ M. Από τη σχέση (2): $n = 0{,}025$ mol και από τη σχέση (1): $V = 0{,}025\cdot22{,}4 = 0{,}56$ L.

3.31. $M_r = 206$.

3.32. α) $c = 1{,}5\cdot10^{-3}/0{,}1 = 1{,}5\cdot10^{-2}$ M. $\alpha = 1{,}5\cdot10^{-5} / 1{,}5\cdot10^{-2} = 10^{-3}$ και επομένως ισχύει.
β) Αντικαθιστώντας στην έκφραση της σταθεράς K_b, προκύπτει: $K_b = 1{,}5\cdot10^{-8}$.

3.33. α) i. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald με την προσεγγιστική του έκφραση:
$K_a = \alpha^2\cdot c \Rightarrow c = K_a / \alpha^2 = 10^{-10}/(25\cdot10^{-10}) = 0{,}04$ M.
ii. $\alpha = x/c$, $x = [H_3O^+] = 5\cdot10^{-5}\cdot0{,}04 = 2\cdot10^{-6}$ M
β) (M) $C_6H_5OH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H_3O^+$

$0{,}01 - y \approx c \qquad y \qquad y$

$K_a = 10^{-10} = y^2/0{,}01 \Rightarrow y = 10^{-6}$ M $\Rightarrow$ pH = 6

3.34. Έστω c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις του ΗΑ στα Δ_1 και Δ_2 και c η συγκέντρωσή του στο Δ_3. Ισχύουν οι προσεγγιστικές εκφράσεις του νόμου αραίωσης του Ostwald:
$K_a = \alpha^2\cdot c_1$, $K_a = 16\alpha^2\cdot c_2$, $K_a = 4\alpha^2\cdot c$
Από τη σχέση ανάμιξης διαλυμάτων έχουμε:
$c_1\cdot V_1 + c_2\cdot V_2 = c\cdot(V_1+V_2)$

$$\frac{K_a}{\alpha^2}\cdot V_1 + \frac{K_a}{16\alpha^2}\cdot V_2 = \frac{K_a}{4\alpha^2}\cdot(V_1+V_2)$$

Μετά από πράξεις: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{1}{4}$

3.35. $\Delta pH = -1$.

3.36. α) Για το διάλυμα του HNO_3:

$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$

0,01 M 0,01 M

$[H_3O^+] = 0{,}01$ M, pH = 2.
Για το διάλυμα του HNO_2:

$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$

$c - x \qquad x \qquad x = 10^{-2}$ M

$5\cdot10^{-4} = (10^{-2})^2/(c - 10^{-2})$, $c = 0{,}21$ M.
β) Θεωρούμε την προσέγγιση: $c - x \approx c$.
$5\cdot10^{-4} = 10^{-4}/c$, $c = 0{,}2$ M.
Το ποσοστό λάθους υπολογίζεται ως εξής:
$[(0{,}2 - 0{,}21)/0{,}21]\cdot100 = -4{,}8\%$.

3.37. α) (M) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$c - x \approx c \qquad x \qquad x = 10^{-2}$ (από pH = 2)

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]},\ 1{,}5\cdot10^{-4} = \frac{10^{-4}}{c},\ c = \frac{2}{3}\ \text{M}$$

β) (M) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$c' - y \approx c' \qquad y \qquad y = 10^{-2,5}$ (από pH = 2,5)

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]},\ 1{,}5\cdot10^{-4} = \frac{10^{-5}}{c'},\ c' = \frac{2}{30}\ \text{M}$$

Αραίωση:
$(2/3)\cdot V = (2/30)\cdot0{,}07$, $V = 0{,}007$ L = 7 mL.

3.38. $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$1 - x \approx 1 \qquad x \qquad x$

$K_a = 4\cdot10^{-6} = x^2/1$, $x = [H_3O^+]_1 = 2\cdot10^{-3}$ M.
Με την αραίωση το pH του διαλύματος αυξάνεται.
$pH_2 - pH_1 = 1$, $-\log[H_3O^+]_2 - (-\log[H_3O^+]_1) = \log10$,
$\log([H_3O^+]_1/[H_3O^+]_2 = \log10$, $[H_3O^+]_2 = [H_3O^+]_1/10 = 2\cdot10^{-4}$ M.
$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
$c_2 - y \approx 1 \qquad y \qquad y = 2\cdot10^{-4}$ M
$4\cdot10^{-6} = y^2/c_2$, $c_2 = 0{,}01$ M.
Λόγω της αραίωσης: $1\cdot0{,}05 = 0{,}01\cdot V_2$, $V_2 = 5$ L και επομένως ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 4,95 L ή 4950 mL.

3.39. α) Για το αρχικό διάλυμα:

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$c_1 - x \approx c_1 \qquad x \qquad x = 10^{-3}$ M

$K_a = 10^{-6}/c_1$ (1)
Στο αραιωμένο διάλυμα ισχύει pH = 4 και επομένως $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M.

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$c_2 - y \approx c_2 \qquad y \qquad y = 10^{-4}$ M

$K_a = 10^{-8}/c_2$ (2)
Από τις σχέσεις (1) και (2), προκύπτει: $c_1 = 100\cdot c_2$ (3). Επίσης, στα δύο διαλύματα ισχύουν: $\alpha_1 = 10^{-3}/c_1$ και $\alpha_2 = 10^{-4}/c_2$. Με τη βοήθεια και της (3), προκύπτει: $\alpha_2/\alpha_1 = 10$.
β) Για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα ισχύει: $c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $100\cdot c_2\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $V_2/V_1 = 100$.

3.40. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald: $K_a = 0{,}02^2\cdot0{,}5 = 2\cdot10^{-4}$. Για το αραιωμένο διάλυμα:

$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

$c_2 - y \approx c_2 \qquad y \qquad y = 10^{-2,5}$ M

$K_a = 2\cdot10^{-4} = (10^{-2,5})^2/c_2$, $c_2 = 0{,}05$ M.
$c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $0{,}5\cdot0{,}1 = 0{,}05\cdot V_2$, $V_2 = 1$ L. Επομένως, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 900 mL.

3.41. α) $c_1 = n/V = 0{,}125/0{,}5 = 0{,}25$ M.
$\alpha = x/c_1 = 10^{-3}/0{,}25 = 4\cdot10^{-3}$. $K_a = \alpha^2\cdot c_1 = 4\cdot10^{-6}$.
β) $K_a = \alpha^2\cdot c_1$, $K_a = 4\cdot\alpha^2\cdot c_2$ και άρα $c_1 = 4\cdot c_2$.
$c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2$, $c_1\cdot0{,}1 = c_2\cdot V_2$, $4\cdot c_2\cdot0{,}1 = c_2\cdot V_2$, $V_2 = 0{,}4$ L. Επομένως, ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι 300 mL.

3.42. α) $c = 0{,}1$ M, $K_b = 10^{-5}$. β) 0,18 mol NH_3.

3.43. α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c) του τελικού διαλύματος: $0{,}9\cdot0{,}1 + 0{,}1\cdot0{,}7 = c\cdot0{,}8$, $c = 0{,}2$ M. Ο βαθμός ιοντισμού μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ostwald (με την προσεγγιστική του έκφραση): $K_b = \alpha^2\cdot c$, $2\cdot10^{-5} = \alpha^2\cdot0{,}2$, $\alpha = 0{,}01$.
β) Έστω V_1 ο όγκος του πρώτου διαλύματος και V_2 ο όγκος του δεύτερου, οπότε ο όγκος του τελικού διαλύματος θα είναι: $V_3 = V_1 + V_2$. Η συγκέντρωση (c_3) του τελικού διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Ostwald: $2\cdot10^{-5} = (5\cdot10^{-3})^2\cdot c_3$, c_3

= 0,8 M. Επίσης, θα ισχύει: : $0,9\cdot V_1 + 0,1\cdot V_2 = 0,8\cdot(V_1 + V_2)$. Μετά από πράξεις, προκύπτει: $V_1/V_2 = 7$.

3.44. α) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$0,25 - x \quad x \quad x$

$K_a = 4\cdot10^{-5} = x^2/0,25$, $x = 10^{-2,5}$, pH = 2,5.

β) Από την προσεγγιστική έκφραση του νόμου αραίωσης του Ostwald υπολογίζουμε τη συγκέντρωση (c_2) του αραιωμένου διαλύματος: $K_a = 4\cdot10^{-5} = 0,04^2\cdot c_2$, $c_2 = 0,025$ M. Επίσης, ισχύει: $0,25\cdot0,2 = 0,025\cdot V_2$, $V_2 = 2$ L και επομένως ο όγκος του νερού που προστέθηκε είναι: 2 – 0,2 = 1,8 L.

3.45. Έστω V(mL) ο όγκος της NH_3(g). Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί σε: $n = (V/22400)$ mL και άρα $V = n\cdot22400$ (1). Η συγκέντρωση του διαλύματος θα είναι: $c = n/0,5$ και άρα $n = 0,5\cdot c$ (2).

$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$

$c - x \approx c \quad x \quad x$

$10^{-5} = x^2/c$, $x^2 = 10^{-5}\cdot c$ (3).

Επειδή 10 < pH < 11, 4 > pOH > 3. Επομένως, $10^{-4} < [OH^-] < 10^{-3}$ και άρα $10^{-8} < x^2 < 10^{-6}$. Από τη σχέση (3): $10^{-8} < 10^{-5}\cdot c < 10^{-6}$, $10^{-3} < c < 10^{-1}$, ενώ και με τη βοήθεια της (2): $5\cdot10^{-4} < n < 5\cdot10^{-2}$. Τέλος, από την (1): 11,2 mL < V < 1120 mL.

Σημείωση: Στο ίδιο αποτέλεσμα θα καταλήγαμε και αν υπολογίζαμε τον όγκο της αέριας NH_3 που θα έδινε pH = 10 και στη συνέχεια τον όγκο που θα έδινε pH = 11, οπότε ο ζητούμενος όγκος θα είναι ανάμεσα στους δύο υπολογιζόμενους.

3.46. α) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$, Συζυγές οξύ: $HONH_3^+$. β) pH = 9,5.

γ) Το υδροξύλιο, −OH, εμφανίζει −I επαγωγικό φαινόμενο και έλκει προς το μέρος του το ηλεκτρονιακό νέφος μέσω του ομοιοπολικού δεσμού. Έτσι, το N αποκτά θετικό φορτίο σε σχέση με το άτομο N της NH_3 με συνέπεια να δέχεται πιο δύσκολα το H^+ για την εκδήλωση του βασικού χαρακτήρα.

3.47. α) Επιλογή ii.

β) Υπολογίζουμε τη σταθερά K_b της CH_3NH_2 στους θ °C

(M) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

$0,1 - x \approx 0,1 \quad x \quad x = 10^{-3}$

$K_b(CH_3NH_2, \theta\,°C) = (10^{-3})^2/0,1 = 10^{-5}$

Υπολογίζουμε τη σταθερά K_b της NH_3 στους 25 °C

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0,1 - x \approx 0,1 \quad x \quad x = 10^{-3}$

$K_b(NH_3, 25\,°C) = (10^{-3})^2/0,1 = 10^{-5}$

Η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση από την NH_3. Λόγω του ισχυρότερου +I επαγωγικού φαινομένου του $-CH_3$, το N είναι πιο αρνητικά φορτισμένο, η πρόσληψη H^+ είναι πιο εύκολη και η βάση ισχυρότερη. Έτσι, στην ίδια θερμοκρασία η σταθερά K_b της CH_3NH_2 θα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της NH_3. Για να έχουν εξισωθεί οι τιμές των σταθερών K_b θα πρέπει θ < 25 °C. Πράγματι, ο ιοντισμός θεωρείται ενδόθερμο φαινόμενο οπότε με τη μείωση της θερμοκρασίας η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα αριστερά και η τιμή της K_b μειώνεται.

3.48. α) $H_2S + H_2O(l) \rightleftharpoons HS^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$HS^-(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons S^{2-}(aq) + H_3O^+(aq)$

β) i. Παραδοχή 1: Ο 2ος ιοντισμός είναι πολύ πιο ασθενής σε σχέση με τον 1ο καθώς η K_{a2} είναι πολύ μικρότερη από την K_{a1}.

Παραδοχή 2: $K_{a1}/c < 0,01$.

ii. pH = 4, α = 0,1%.

3.49. α) Υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του διαλύματος.

Σε 100 mL διαλύματος περιέχονται 0,14 g HF

1000 mL (= 1 L) x = 1,4 g HF

$c = 1,4/20 = 7\cdot10^{-2}$ M

(M) $HF + H_2O \rightleftharpoons F^- + H_3O^+$

$7\cdot10^{-2} - x \approx 7\cdot10^{-2} \quad x \quad x$

$$K_a = \frac{[F^-]\cdot[H_3O^+]}{[HF]},\ 7\cdot10^{-4} = \frac{x^2}{7\cdot10^{-2}}$$

$x = [H_3O^+] = 7\cdot10^{-3}$ M > 10^{-3} M και επομένως pH < 3.

β) $\alpha = x/c = 7\cdot10^{-3}/7\cdot10^{-2} = 0,1$

Επομένως οι προσεγγίσεις ισχύουν οριακά. Με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται σύμφωνα με τον νόμο αραίωσης του Ostwald. Άρα, στο αραιωμένο διάλυμα θα ισχύει: $\alpha > 0,1$ οπότε δεν ισχύουν πια οι προσεγγίσεις.

3.50. α) (M) $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$c_1 - x \approx c_1 \quad x \quad x = 3\cdot10^{-3}$ M

$\alpha = x/c \Rightarrow 0,03 = 3\cdot10^{-3}/c_1 \Rightarrow c_1 = 0,1$ M

$$K_a(HA) = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{9\cdot10^{-6}}{10^{-1}} = 9\cdot10^{-5}$$

$c_1 = n/V \Rightarrow n = c_1\cdot V = 0,1\cdot0,1 = 0,01$ mol

$n = m/M_r \Rightarrow M_r = n/m = 1,8/0,01 = 180$

β) Για το αραιωμένο διάλυμα:

(M) $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$c_2 - y \approx c_2 \quad y \quad y = 10^{-3}$ M (από pH = 3)

$$9\cdot10^{-5} = \frac{y^2}{c_2} \Rightarrow c_2 = \frac{10^{-6}}{9\cdot10^{-5}} \Rightarrow c_2 = \frac{1}{90}\ \text{M}$$

Αραίωση:

$c_1\cdot V_1 = c_2\cdot V_2 \Rightarrow 0,1\cdot0,1 = (1/90)\cdot V_2 \Rightarrow V_2 = 0,9$ L = 900 mL

$V(H_2O) = 900 - 100 = 800$ mL

3.51. α) i. Για το διάλυμα Δ2 έχουμε:

pH = 11, pOH = 3, $[OH^-] = 10^{-3}$ M.

mol/L	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$		
	$c_2 - x \approx c_2$	x	$x = 10^{-3}$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[OH^-]}{[NH_3]},$$

$$10^{-5} = \frac{(10^{-3})^2}{c_2},\ c_2 = 0,1\ \text{M}$$

Από τη σχέση αραίωσης, έχουμε: $0,2\cdot0,1 = 0,1\cdot V_2$, $V_2 = 0,2$ L ή 200 mL. Επομένως προστέθηκαν 200 − 100 = 100 mL H_2O.

ii. $\alpha = x/0,1 = 10^{-3}/10^{-1} = 10^{-2}$.

β) Έστω c_3 η συγκέντρωση του αραιωμένου διαλύματος και V_3 ο όγκος του. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα προκύπτει:

$K_b = \alpha^2\cdot0,2 = 9\alpha^2\cdot c_3 \Rightarrow c_3 = 0,2/9$ M

Ισχύει επίσης: $0,2\cdot0,1 = c_3\cdot V_3 = 0,2\cdot V_3/9 \Rightarrow V_3 = 0,9$ L.

Επομένως: $V(H_2O) = 900 - 100 = 800$ mL.

γ) Έστω c_4 η συγκέντρωση του διαλύματος μετά τη διάλυση της επιπλέον ποσότητας NH_3. Με την προσθήκη αυτή το pH γίνεται πιο βασικό.

mol/L	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$		
	$c_4 - \omega \approx c_4$	ω	$\omega = 10^{-2,5}$

$$10^{-5} = \frac{(10^{-2,5})^2}{c_4},\ c_4 = 1\ \text{M}$$

Η αρχική ποσότητα της NH_3 είναι $0,2\cdot0,1 = 0,02$ mol ενώ η τελική ποσότητά της είναι $1\cdot0,1 = 0,1$ mol. Επομένως προστέθηκαν επιπλέον 0,08 mol NH_3.

3.52. α) H_2: $n = 0,56/22,4 = 0,025$ mol

(mol) $Mg(s) + 2HA(aq) \rightarrow MgA_2(aq) + H_2(g)$

$0,025 \quad 0,05 \quad 0,025$

Mg (A_r = 24): $m = 0{,}025 \cdot 24 = 0{,}6$ g

β) Για το διάλυμα του ΗΑ: c =0,05/0,1 = 0,5 M.

mol/L	HA + H_2O ⇌ H_3O^+ + A^-		
	0,5 – ω ≈ 0,5	ω	ω = 10^{-2}

$K_a = (10^{-2})^2/0{,}5 = 2 \cdot 10^{-4}$.

3.53. α) (M) HA + H_2O ⇌ H_3O^+ + A^-

c – x x x = 10^{-3} M

$$K_a(HA) = \frac{[A^-]}{[HA]} \cdot [H_3O^+] = 4 \cdot 10^{-3}$$

$$\beta)\ 4 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{(10^{-6})^2}{c-10^{-3}},\ c = 1{,}25 \cdot 10^{-3}\ M$$

γ) $\alpha = x/c = 10^{-3}/1{,}25 \cdot 10^{-3} = 0{,}8 > 0{,}1$ και επομένως δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις.

3.54. α) Έστω c_1 η συγκέντρωση του HCOOH στο διάλυμα με pH = 2 και c_2 η συγκέντρωση στο διάλυμα με pH = 3. Από τον πίνακα ιοντισμού του HCOOH στα δύο διαλύματα προκύπτει: $10^{-4} = (10^{-2})^2/c_1$, c_1 = 1 M και $10^{-4} = (10^{-3})^2/c_2$, c_2 = 0,01 M.

β) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald, έχουμε: $10^{-4} = \alpha_1^2 \cdot c_1$ και άρα α_1 = 0,01. Επίσης: $10^{-4} = \alpha_2^2 \cdot c_2$ και άρα α_2 = 0,1.

γ) Έστω ότι αναμιγνύουμε V_1 (L) από το 1ο διάλυμα με V_2 (L) από το 2ο διάλυμα, οπότε προκύπτει διάλυμα με συγκέντρωση c και όγκο $V = V_1 + V_2$. Ισχύει: $1 \cdot V_1 + 0{,}01 \cdot V_2 = c \cdot (V_1 + V_2)$ (1). Από τον πίνακα ιοντισμού του HCOOH υπολογίζουμε τη συγκέντρωση c = 0,1 M. Από την εξίσωση (1): $1 \cdot V_1 + 0{,}01 \cdot V_2 = 0{,}1 \cdot (V_1 + V_2)$, $V_2/V_1 = 10$.

3.55. (M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$c - 10^{-6}$ 10^{-6} 10^{-6}

$10^{-5} = (10^{-6})^2/(c - 10^{-6})$, $c - 10^{-6} = 10^{-7}$, $c = 1{,}1 \cdot 10^{-6}$

Επομένως: $[CH_3COOH] = 10^{-7}$ M, $[CH_3COO^-] = 10^{-6}$ M.

$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ M.

3.56. Από τον ιοντισμό του HCl έχουμε: $[H_3O^+]$ = 0,012 M. Για το διάλυμα του H_2SO_4, έχουμε:

$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

c c c

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

c – x x x

$[H_3O^+] = c + x = 0{,}012$ M.

Με αντικατάσταση στην έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του HSO_4^-, προκύπτουν:

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HSO_4^-]},\ 0{,}012 = \frac{x \cdot 0{,}012}{c-x}$$

Τελικά: c = 0,008 M και x = $[SO_4^{2-}]$ = 0,004 M.

3.57. α) Για το διάλυμα της βάσης Α: $[OH^-] = 10^{-2}$ M.

(M) $RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$

0,25 – x x x = 10^{-2}

$x/c < 0{,}1$ και άρα ισχύουν οι προσεγγίσεις.

$K_{b1} = (10^{-2})^2/0{,}25 = 4 \cdot 10^{-4}$

Για το διάλυμα της βάσης Β (R΄NH_2): $[OH^-] = 10^{-3}$ M.

(M) R΄$NH_2 + H_2O \rightleftharpoons$ R΄$NH_3^+ + OH^-$

0,02 – y y y = 10^{-3}

$y/c < 0{,}1$ και άρα ισχύουν οι προσεγγίσεις.

$K_{b2} = (10^{-3})^2/0{,}02 = 5 \cdot 10^{-4}$

Επομένως, η βάση Α είναι η ασθενέστερη γιατί έχει μικρότερη τιμή της σταθεράς ιοντισμού στην ίδια θερμοκρασία.

β) Μεγαλύτερη μοριακή μάζα έχει η βάση Β. Με την αύξηση του μεγέθους του αλκυλίου (που συνεπάγεται και αύξηση της σχετικής μοριακής μάζας) το +Ι επαγωγικό φαινόμενο που προκαλεί γίνεται πιο ισχυρό και κατά συνέπεια η πρόσληψη H^+ από το άτομο του Ν είναι πιο εύκολη. Έτσι, η βάση Β έχει τη μεγαλύτερη σχετική μοριακή μάζα.

3.58. α) i. $10^{-2,5}$, 2. ii. Το HCOOH.

β) στο Δ_2, 450 mL.

γ) στο Δ_1, 450 mL.

3.59. α) Για το H_2O: n = 7,2/18 = 0,4 mol.

$N_xO_y(g) + (3x+2y)/2 H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$

0,1 x·0,1 y·0,1

Ισχύει: 0,1y = 0,4, y = 4.

Επίσης ισχύει: (3x+2y)/2·0,1 = 0,7 και επομένως: x = 2 (N_2O_4).

β) Η ποσότητα της NH_3 που παράχθηκε είναι 0,1 mol και επομένως η συγκέντρωσή της είναι c = 0,1/2 = 0,05 M.

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

0,05 – ω ≈ 0,05 ω ω = 10^{-3} M (από pH = 11)

$K_b = 10^{-6}/0{,}05 = 2 \cdot 10^{-5}$.

3.60. Η σχετική μοριακή μάζα του RCOOH είναι: M_r = 14ν + 46. Έστω n τα mol του οξέος και c η συγκέντρωση του διαλύματος που σχηματίζει. Θα ισχύουν: n = 13,8/(14ν + 46) (1) και $c = n/0{,}6$ (2).

pH = 2, x = $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M.

$\alpha = x/c$, $c = x/\alpha = 10^{-2}/0{,}02 = 0{,}5$ M.

α) $\alpha < 0{,}1$ και έτσι θεωρούμε την προσέγγιση: c – x ≈ c. Άρα: $K_a = x^2/c = (10^{-2})^2/0{,}5 = 2 \cdot 10^{-4}$.

β) Από τη σχέση (2) προκύπτει $n = 0{,}5 \cdot 0{,}6 = 0{,}3$ mol και από την (1) ν = 0. Επομένως, ο συντακτικός τύπος του οξέος θα είναι: HCOOH.

3.61. α) ΗΓ, ΗΑ, ΗΒ, ΗΔ.

β) Δ_4, Δ_2, Δ_1, Δ_3.

3.62. α) Η θερμοκρασία θ_2 °C. Για ένα ζεύγος συζυγούς οξέος - βάσης ισχύει: $pK_a + pK_b = pK_w$ = 14, στους 25°C. Η σχέση αυτή ικανοποιείται για τη θερμοκρασία θ_2 °C, καθώς 9,24 + 4,76 = 14.

β) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η $pK_a(NH_4^+)$ μειώνεται και άρα η $K_a(NH_4^+)$ αυξάνεται, δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier ο ιοντισμός του NH_4^+ είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$).

γ) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

Παρατηρούμε ότι με την αύξηση της θερμοκρασία η $pK_a(NH_4^+)$ μειώνεται και άρα η $K_a(NH_4^+)$ αυξάνεται, δηλαδή η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Επομένως, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier ο ιοντισμός του NH_4^+ είναι ενδόθερμο φαινόμενο ($\Delta H > 0$).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 3

1. Γ. **2.** Α. **3.** Α. **4.** Γ. **5.** Δ. **6.** Α. **7.** Β. **8.** Β. **9.** Α. **10.** Δ. **11.** Α. **12.** Γ. **13.** Β.

14. $[H_2SO_4] < [SO_4^{2-}] < [HSO_4^-] < [H_3O^+]$

(M) $H_2SO_4 + H_2O \rightarrow HSO_4^- + H_3O^+$

1 1 1

(M) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

1 – x x x

Καθώς ο 1ος ιοντισμός είναι πλήρης και με τη θεώρηση ότι το H_2SO_4 είναι ασθενές στο 2ο ιοντισμό του, θα έχουμε τελικά: $[H_2SO_4] = 0$, $[SO_4^{2-}] = x$, $[HSO_4^-] = 1 - x > x$, $[H_3O^+] = 1 + x$.

15. α) CH_3COOH (οξύ), CN^- (βάση), CH_3COO^- (βάση), HCN (οξύ).

β) Προς τα δεξιά (προς το ασθενέστερο οξύ, το HCN).

16. Μικρότερη τιμή pH έχει το διάλυμα Δ1.
Το CH_3COOH είναι ασθενέστερο οξύ από το HCOOH. Καθώς το CH_3- προκαλεί εντονότερο +I επαγωγικό φαινόμενο το ηλεκτρονιακό νέφος μεταφέρεται προς τον C του καρβοξυλίου με αποτέλεσμα ο δεσμός O–H να ισχυροποιείται και η απόσπαση H^+ είναι δυσχερέστερη. Έτσι η σταθερά ιοντισμού του CH_3COOH είναι μικρότερη.

(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$c - x \approx c$ x x

$[H_3O^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$

Έτσι, στο διάλυμα Δ2 η $[H_3O^+]$ είναι μικρότερη και το pH μεγαλύτερο.

17. α) i. Ισχυρότερο είναι το αμυγδαλικό οξύ γιατί έχει μεγαλύτερη σταθερά K_a. ii. Το −OH έχει προφανώς −I επαγωγικό φαινόμενο ώστε να προσλαμβάνει αρνητικό φορτίο προς το μέρος του. Έτσι, ο δεσμός O–H πολώνεται και εξασθενεί, η απόσπαση H^+ γίνεται ευκολότερη και το οξύ ισχυρότερο.
β) Σωστή επιλογή η 1. Σε όξινα pH η $[H_3O^+]$ είναι μεγαλύτερη και η ισορροπία ιοντισμού μετατοπίζεται προς την πλευρά των μορίων του αμυγδαλικού οξέος.

18. Έστω c_1 η συγκέντρωση του διαλύματος Δ1 και c_2 η συγκέντρωση του διαλύματος Δ2.
Διάλυμα Δ1
Ο βαθμός ιοντισμού πριν την αραίωση δίνεται από τη σχέση:
$\alpha_1 = x/c_1 = 10^{-2}/c_1$
Με την αραίωση από 10 mL σε 100 mL η νέα συγκέντρωση θα είναι:
$c_1' = c_1/10 = 0{,}1c_1$
Επομένως, ο νέος βαθμός ιοντισμού θα είναι:
$\alpha_1' = y/c_1' = 10^{-2{,}5}/0{,}1c_1 = 10^{-1{,}5}/c_1$
Παρατηρούμε ότι με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού του οξέος αυξάνεται και επομένως το οξύ που περιέχεται στο διάλυμα Δ1 θα είναι ασθενές, δηλαδή το HB. Πράγματι, με την αραίωση διαλύματος ασθενούς οξέος ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται (νόμος αραίωσης του Ostwald).
Διάλυμα Δ2
Ο βαθμός ιοντισμού πριν την αραίωση δίνεται από τη σχέση:
$\alpha_2 = 10^{-2}/c_2$
Μετά την αραίωση ο νέος βαθμός ιοντισμού θα είναι:
$\alpha_2' = 10^{-3}/0{,}1c_2 = 10^{-2}/c_2 = \alpha_2$
Παρατηρούμε ότι με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού του οξέος δεν μεταβάλλεται και επομένως το οξύ που περιέχεται στο διάλυμα Δ2 θα είναι ισχυρό, δηλαδή το HA. Πράγματι, με την αραίωση διαλύματος ισχυρού οξέος ο βαθμός ιοντισμού παραμένει σταθερός και ίσος με 1.

19. α) $K_b(CH_3NH_2) = 0{,}01^2 \cdot 1 = 10^{-4}$, $K_b(NH_3) = 0{,}02^2 \cdot 0{,}05 = 2 \cdot 10^{-5}$ και επομένως η CH_3NH_2 είναι ισχυρότερη βάση.
β) Από τον πίνακα ιοντισμού της CH_3NH_2, υπολογίζουμε ότι το pH του αρχικού διαλύματος Δ_1 είναι: pH = 12. Αντίστοιχα, για το αρχικό διάλυμα Δ_2: pH = 11. Άρα. για να γίνει το pH = 11,5 θα πρέπει να προσθέσουμε νερό στο διάλυμα Δ1, ώστε το pH του να μειωθεί στην τιμή 11,5. Από τον πίνακα ιοντισμού της CH_3NH_2, υπολογίζουμε ότι $c_1' = 0{,}1$ M. Από τη σχέση αραίωση προκύπτει ότι για το αραιωμένο διάλυμα Δ1: $V_1' = 1$ L και επομένως ο όγκος του νερού 900 mL.
γ) Με την αραίωση ο βαθμός ιοντισμού αυξάνεται και άρα πρέπει να αραιώσουμε το διάλυμα με το μικρότερο βαθμό ιοντισμού ώστε να γίνουν τελικά ίσοι, δηλαδή το Δ_1. Για το Δ_1 μετά την αραίωση: $10^{-4} = 0{,}02^2 \cdot c_1'$, $c_1' = 0{,}25$ M. Από την αραίωση προκύπτει ότι ο όγκος του διαλύματος έγινε $V_1' = 0{,}4$ L και επομένως το Δ_1 αραιώθηκε με 300 mL H_2O.

20. Η σχετική μοριακή μάζα της αμίνης είναι: $M_r = 14\nu + 17$.
Έστω n τα mol της αμίνης και c η συγκέντρωση του διαλύματος που σχηματίζει. Θα ισχύουν:
$n = 13{,}5/(14\nu + 17)$ (1) και $c = n/0{,}6$ (2).

$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$

$c - x$ x x

pH = 12, pOH = 2, x = $[OH^-] = 10^{-2}$ M.
$\alpha = x/c$, $c = x/\alpha = 10^{-2}/0{,}02$, c = 0,5 M.
α) $K_b = 2 \cdot 10^{-4}$. β) $CH_3CH_2NH_2$.
γ) Η αμίνη είναι ισχυρότερη βάση (μεγαλύτερη τιμή της K_b στην ίδια θερμοκρασία).

4. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΛΑΤΩΝ – ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗ

4.1. α) $KOH + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O$
β) $Ca(OH)_2 + 2HClO_4 \rightarrow Ca(ClO_4)_2 + 2H_2O$
γ) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
δ) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
ε) $CH_3NH_2 + HNO_3 \rightarrow CH_3NH_3NO_3$
ζ) $HCN + NaOH \rightarrow NaCN + H_2O$
η) $Ca(OH)_2 + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O$
θ) $2NH_3 + H_2SO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

4.2. Α. Το CH_3COONa διίστανται στα ιόντα CH_3COO^- και Na^+, από τα οποία το CH_3COO^- λειτουργεί ως ασθενής βάση, συζυγής του CH_3COOH. Η NH_3 και η CH_3OH (μεθανόλη) είναι ομοιοπολικές ενώσεις. Το $NaNO_3$ είναι ιοντική ένωση αλλά δίνει ουδέτερο διάλυμα.

4.3. Β. Το άλας KNO_3 δίνει ουδέτερο διάλυμα καθώς κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύεται.

4.4. Δ. Το CH_3COO^- υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση και επομένως δίνει $7 < pH < 12$.

4.5. Γ. Διάσταση του άλατος:
$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$
Από τα δύο ιόντα του άλατος μόνο το ιόν NH_4^+ υδρολύεται καθώς προέρχεται από ασθενή βάση, την NH_3:
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
Επομένως το διάλυμα θα είναι όξινο.

4.6. Α. Το KOH είναι ισχυρή βάση, το KCN λειτουργεί ως ασθενής βάση λόγω της υδρόλυσης του ιόντων CN^-, το NH_4Br λειτουργεί ως ασθενές οξύ λόγω της υδρόλυσης των ιόντων NH_4^+ και το $HClO_4$ είναι ισχυρό οξύ.

4.7. Α. Με τη διάσταση του NH_4NO_2 προκύπτουν τα ιόντα NH_4^+ και NO_2^-, τα οποία προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες και επομένως υδρολύονται. Καθώς το pH είναι όξινο θα ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(NO_2^-)$.

4.8. Δ. $NaA \rightarrow Na^+ + A^-$ $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$c - x$ x x

Επομένως: $[HA] = [OH^-]$.

4.9. i. Β. Το $NaNO_3$ δίνει ουδέτερο διάλυμα.
ii. Γ. Το διάλυμα NH_4Cl είναι όξινο, λόγω υδρόλυσης των NH_4^+.

4.10. Α. Προκύπτει το άλας CH_3COONa το οποίο με τη (πλήρη) διάστασή του παρέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιόντων στο διάλυμα και επομένως η αγωγιμότητα αυξάνεται.

4.11. Δ. $n(H_2S) = c \cdot V = 0{,}1$ mol.
$H_2S + 2NaOH \rightarrow Na_2S + 2H_2O$
0,1 mol 0,2 mol

Η ποσότητα αυτή του NaOH είναι η μεγαλύτερη και αντιστοιχεί σε μεγαλύτερο όγκο διαλύματος NaOH.

4.12. Επιλογή i. Από τα οξέα που δίνονται το C_6H_5OH είναι το ασθενέστερο καθώς έχει τη μικρότερη K_a. Επομένως, η συζυγής βάση, $C_6H_5O^-$, θα είναι η ισχυρότερη και θα δίνει το μεγαλύτερο pH.

4.13. α) CaF_2.

β) Βασικό, λόγω της υδρόλυσης των ιόντων F^-.

$CaF_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2F^-$

$F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$

4.14. Επιλογή Β.

$KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$

$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

Από τις διαστάσεις αυτές φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων K^+ και NO_3^- είναι ίσες, η συγκέντρωση των ιόντων Cl^- είναι διπλάσια από αυτή των ιόντων Mg^{2+} και η συγκέντρωση των ιόντων Na^+ είναι διπλάσια από αυτή των ιόντων SO_4^{2-}.

4.15. α) $HCN < CH_3COOH < HNO_2$.

β) Σε όλες τις περιπτώσεις γράφουμε τη διάσταση του άλατος και τις υδρολύσεις και των δύο ιόντων του καθώς προέρχονται από ασθενείς ηλεκτρολύτες. Το διάλυμα NH_4NO_2 έχει pH < 7 και επομένως ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(NO_2^-)$ οπότε $K_b(NH_3) < K_a(HNO_2)$ (1). Το διάλυμα CH_3COONH_4 έχει pH = 7 και επομένως ισχύει: $K_a(NH_4^+) = K_b(CH_3COO^-)$ οπότε $K_b(NH_3) = K_a(CH_3COOH)$ (2). Τέλος, το διάλυμα NH_4CN έχει pH > 7 και επομένως ισχύει: $K_a(NH_4^+) < K_b(CN^-)$ οπότε $K_b(NH_3) > K_a(HCN)$ (3). Από τις σχέσεις (1), (2) και (3) προκύπτει η ταξινόμηση των τριών οξέων κατά αυξανόμενη K_a που αντιστοιχεί και στη σειρά ισχύος τους.

4.16. α) Επιλογή iv.

β) Με τη διάσταση του άλατος προκύπτουν τα ιόντα NH_4^+ και A^-. Το ιόν NH_4^+ υδρολύεται, καθώς προέρχεται από ασθενή βάση (NH_3), σύμφωνα με την εξίσωση:

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Έτσι, αν δεν υπήρχε και η υδρόλυση του A^- το pH θα ήταν όξινο. Επομένως:

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

Άρα, στο διάλυμα (Δ) θα συνυπάρχουν και μόρια NH_3 και HA, λόγω της υδρόλυσης των δύο ιόντων.

4.17. α) Προς τα δεξιά, διότι το οξύ NH_4^+, $K_a = 5 \cdot 10^{-10}$, είναι ασθενέστερο οξύ από το HF.

β) $K = 1{,}4 \cdot 10^6$.

γ) Όξινο. Και τα δύο ιόντα που προκύπτουν από τη διάσταση του άλατος υδρολύονται και ισχύει: $K_a(NH_4^+) > K_b(F^-)$.

4.18. α) Με την προσθήκη μικρής ποσότητας HCl(g) έχουμε:

$$\underset{}{HCl} + H_2O \rightarrow \underset{c_1}{H_3O^+} + \underset{c_1}{Cl^-}$$

Τα οξώνια που παράγονται εξουδετερώνουν τα OH^- της ισορροπίας: $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

Σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier, η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά και η $[HCOO^-]$ μειώνεται.

β) Το NaOH(s) διαλύεται και διίσταται: $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$. Η αύξηση της συγκέντρωσης των OH^- μετατοπίζει την ισορροπία προς τα αριστερά και η συγκέντρωση των ιόντων $HCOO^-$ αυξάνεται.

γ) Η αύξηση του όγκου του δοχείου δεν μεταβάλλει τη θέση της ισορροπίας καθώς δεν αλλάζει τον όγκου του διαλύματος με αποτέλεσμα η $[HCOO^-]$ να παραμένει σταθερή.

4.19. α) Επιλογή iv.

β) Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων γίνεται η αντίδραση:

$$\underset{\text{(mol)}}{CH_3COOH} + NH_3 \rightarrow \underset{0{,}01}{CH_3COONH_4}$$

$$\underset{}{CH_3COONH_4} \rightarrow \underset{0{,}01}{CH_3COO^-} + \underset{0{,}01}{NH_4^+}$$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = K_w/2 \cdot 10^{-5}$

Επομένως: $[H_3O^+] = [OH^-]$, pH = 7 (στους 25 °C).

4.20. α) Διάλυμα Δ1

$KBr \rightarrow K^+ + Br^-$

Κανένα από τα δύο ιόντα που προκύπτουν με τη διάσταση του άλατος δεν υδρολύεται και επομένως:

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$, pH = 7

Καθώς το διάλυμα είναι ουδέτερο (pH =7) και επομένως με την αραίωση δεν μεταβάλλεται το pH του.

Διάλυμα Δ2

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

Από τα δύο ιόντα που προκύπτουν με τη διάσταση του άλατος το ιόν CH_3COO^- λειτουργεί ως ασθενής βάση και επομένως pH > 7. Καθώς το διάλυμα είναι βασικό το pH με την αραίωση θα μειωθεί (τείνει προς το ουδέτερο).

Διάλυμα Δ3

$NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Από τα δύο ιόντα που προκύπτουν με τη διάσταση του άλατος το ιόν NH_4^+ λειτουργεί ως ασθενές οξύ και επομένως pH < 7. Καθώς το διάλυμα είναι όξινο το pH με την αραίωση θα αυξηθεί (τείνει προς το ουδέτερο).

Διάλυμα Δ4

$CH_3COONH_4 \rightarrow NH_4^+ + CH_3COO^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/2 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-10}$.

Επομένως, το διάλυμα θα είναι ουδέτερο (pH = 7 στους 25 °C) και με την αραίωση υπό σταθερή θερμοκρασία του pH δεν μεταβάλλεται.

4.21. Το ιόν HCO_3^- δρα ως αμφιπρωτικό σώμα:

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$

Το τελικό διάλυμα εμφανίζει βασικό pH γιατί για το HCO_3^- ισχύει: $K_b > K_a$. Το HSO_4^- εμφανίζει μόνο ιδιότητες ασθενούς οξέος (αν είχε και βασικό χαρακτήρα θα οδηγούσε στο σχηματισμό μορίων θειικού οξέος, που είναι ισχυρό οξύ). Το διάλυμα αυτό, επομένως, εμφανίζεται όξινο.

4.22. α) pH = 9 (υδρόλυση του ιόντος CH_3COO^-).

β) pH = 5 (υδρόλυση του ιόντος NH_4^+).

γ) pH = 7 (δεν υδρολύεται κανένα από τα ιόντα του άλατος).

δ) pH = 7 (υδρολύονται και τα δύο ιόντα του άλατος και ισχύει: $K_a = K_b$).

ε) pH = 9.

4.23. Έστω n mol NaClO και επομένως: $c = n/0{,}2$ (1).

$$\underset{}{NaClO} \rightarrow \underset{c}{Na^+} + \underset{c}{ClO^-}$$

$$\underset{c - x}{ClO^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{HClO} + \underset{x = 10^{-4}\ M}{OH^-}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{3\cdot10^{-8}} = \frac{10^{-6}}{3} = \frac{(10^{-4})^2}{c}$$

$c = 0{,}03$ M. Από τη σχέση (1), $n = 6\cdot10^{-3}$ mol.

4.24. $NH_4NO_3 \rightarrow \underset{c_1}{NH_4^+} + NO_3^-$

$\underset{c_1 - x}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{x}{NH_3} + \underset{x}{H_3O^+}$ $\quad x = 10^{-6}$ M

$$K_a = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{10^{-12}}{c_1}, c_1 = 2\cdot10^{-3}\,\text{M}$$

NH_4NO_3: $n_1 = 2\cdot10^{-3}\cdot0{,}25 = 5\cdot10^{-4}$ mol. Με την προσθήκη επιπλέον NH_4NO_3 η συγκέντρωση αυξάνεται σε c_2.

$NH_4NO_3 \rightarrow \underset{c_2}{NH_4^+} + NO_3^-$

$\underset{c_2 - y}{NH_4^+} + H_2O \rightleftharpoons \underset{y}{NH_3} + \underset{y}{H_3O^+}$ $\quad y = 10^{-5,5}$ M

$$K_a = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{10^{-11}}{c_2}, c_2 = 2\cdot10^{-2}\,\text{M}$$

Η συνολική ποσότητα του NH_4NO_3 είναι: $n_2 = 2\cdot10^{-2}\cdot0{,}25 = 5\cdot10^{-3}$ mol. Επομένως, προστέθηκαν $5\cdot10^{-3} - 5\cdot10^{-4} = 4{,}5\cdot10^{-3}$ mol NH_4NO_3, που αντιστοιχούν σε μάζα $m = 0{,}36$ g.

4.25. $n = 0{,}41/82 = 5\cdot10^{-3}$ mol CH_3COONa.

$c_1 = n/V = 5\cdot10^{-3}/0{,}05 = 0{,}1$ M.

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M $\quad x \quad x$

$K_b = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-5}$, $pH_1 = 9$.

Το αραιωμένο διάλυμα θα έχει $pH_2 = 8$.

Με την αντίστροφη διαδικασία υπολογίζουμε: $c_2 = 10^{-3}$ M. Αλλά $c_2 = 5\cdot10^{-3}/V_2$, οπότε $V_2 = 5$ L.

4.26. $n_1 = 2{,}45/98 = 0{,}025$ mol CH_3COOK, $n_2 = 2{,}05/82 = 0{,}025$ mol CH_3COONa. $c_1 = c_2 = 0{,}025/0{,}5 = 0{,}05$ M.

$CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$

$0{,}05 \quad 0{,}05 \quad 0{,}05$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

$0{,}05 \quad 0{,}05 \quad 0{,}05$

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M $\quad x \quad x$

$K_b = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-5}$, $pH = 9$.

4.27. Το διάλυμα με $pH = 2$ περιέχει HCl 0,01 M, ενώ το διάλυμα με $pH = 13$ περιέχει $Ba(OH)_2$ 0,05 M. Μετά την αντίδραση, $Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$, θα έχουμε περίσσεια $Ba(OH)_2$ καθώς το τελικό pH είναι βασικό. Από τη περίσσεια του $Ba(OH)_2$ εξισώνουμε τη συγκέντρωση των ιόντων OH^- με 0,01 M (από $pH = 12$). Τελικά: $V_2/V_1 = 9/2$.

4.28. 0,2 mol Cl_2.

4.29. α) $n(NaOH) = 0{,}1\cdot0{,}05 = 5\cdot10^{-3}$ mol.

$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$5\cdot10^{-3} \quad 5\cdot10^{-3} \quad 5\cdot10^{-3}$

Στα 50 mL του διαλύματος Υ1 υπάρχουν $5\cdot10^{-3}$ mol HA και άρα στα 100 mL του διαλύματος Υ1 υπάρχουν 10^{-2} mol HA.

$n = m/M_r$, $M_r = m/n = 1{,}03/10^{-2} = 103$.

β) NaA: $c = 5\cdot10^{-3}/0{,}1 = 0{,}05$ M.

$NaA \rightarrow A^- + Na^+$

$0{,}05 \quad 0{,}05 \quad 0{,}05$

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$0{,}05 - x \approx 0{,}05$ M $\quad x \quad x = 10^{-5}$

$K_b = x^2/0{,}05 = 2\cdot10^{-9}$. Επομένως: $K_a = 10^{-14}/2\cdot10^{-9} = 5\cdot10^{-6}$.

4.30. 300 mL.

4.31. $x = 3$.

4.32. $pH = 8{,}5$.

4.33. α) Επιλογή 1.

β) Αν θεωρήσουμε ότι τα διαλύματα έχουν συγκέντρωση c και όγκο V, μετά την αντίδραση της εξουδετέρωσης προκύπτει διάλυμα όγκου $2V$ στο οποίο υπάρχει η περίσσεια $Ca(OH)_2$ σε συγκέντρωση $c/4$ και το $CaCl_2$ σε συγκέντρωση $c/4$.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \quad CaCl_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2Cl^-$

$c/4 \quad c/4 \quad c/2 \quad c/4 \quad c/4 \quad c/2$

Επομένως, στο τελικό διάλυμα: $[Ca^{2+}] = [OH^-] = [Cl^-] = c/2$.

4.34. Έστω V ο όγκος του διαλύματος της φαινόλης.

(mol) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

$0{,}01\cdot V \quad 0{,}01\cdot V \quad 0{,}01\cdot V$

Το τελικό διάλυμα περιέχει C_6H_5ONa 0,01 M.

(M) $C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5O^- + Na^+$

$0{,}01 \quad 0{,}01 \quad 0{,}01$

(M) $C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + OH^-$

$0{,}01 - y \approx 0{,}01 \quad y \quad y$

$K_b = 10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4}$

$10^{-4} = y^2/0{,}01 \Rightarrow y = [OH^-] = 10^{-3}$ M, $pH = 11$

4.35. α) Φιάλη 1: $HNO_3(aq)$, φιάλη 2: $KNO_3(aq)$, φιάλη 3: $KOH(aq)$, φιάλη 4: $NH_3(aq)$, φιάλη 5: $NH_4NO_3(aq)$.

(M) $HNO_3 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H_3O^+$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad pH = 1$

(M) $KNO_3 \rightarrow K^+ + NO_3^-$

Το ιόντα του άλατος δεν υδρολύονται, οπότε $pH = 7$.

(M) $KOH \rightarrow OH^- + K^+$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad pOH = 1,\ pH = 14 - 1 = 13$

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0{,}1 - \omega \quad \omega \quad \omega < 0{,}1$ M, $13 < pH < 7$

Άρα, στη φιάλη 5 θα βρίσκεται το διάλυμα $NH_4NO_3(aq)$.

β) Στο διάλυμα της φιάλης 4:

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0{,}1 - \omega \approx 0{,}1$ M $\quad \omega \quad \omega = 10^{-3}$ M (από $pH = 11$)

$K_b(NH_3) = (10^{-3})^2/0{,}1 = 10^{-5}$

$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$

Διάλυμα $NH_4NO_3(aq)$:

(M) $NH_4NO_3 \rightarrow NH_4^+ + NO_3^-$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad 0{,}1$

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$0{,}1 - y \approx 0{,}1$ M $\quad y \quad y$

$10^{-9} = y^2/0{,}1$, $y = H_3O^+] = 10^{-5}$ M, $pH = x = 5$.

4.36. α) $2\cdot10^{-4}$, 2. β) i. 8,5, ii. 13,5 L.

4.37. α) CH_3COONa.

β) 9, 10^{-4}. γ) το HA.

4.38. α) (mol) $N_xO_y + H_2 \rightarrow xNH_3 + yH_2O$

$0{,}1 \quad x\cdot0{,}1 \quad y\cdot0{,}1$

H_2O: $M_r = 18$, $n = m/M_r = 3{,}6/18 = 0{,}2$ mol.

Ισχύει: $y\cdot0{,}1 = 0{,}2$, $y = 2$

HCl: $c = n/V$, $n = 0{,}1$ mol

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad 0{,}1$

Ισχύει: $x\cdot0{,}1 = 0{,}1$, $x = 1$ (NO_2),

β) Το τελικό διάλυμα περιέχει NH_4Cl σε συγκέντρωση 0,1 M.

(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad 0{,}1$

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$0{,}1 - x \approx 0{,}1 \quad x \quad x$

$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$

$10^{-9} = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-5}$, pH = 5

4.39. Διάλυμα Δ_1

(M) $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

0,2 0,2 0,2

(M) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$0{,}2 - y \approx 0{,}2$ y y

Νόμος αραίωσης του Ostwald για το ιόν CH_3COO^-:

$K_b(CH_3COO^-) = \alpha_1^2 \cdot 0{,}2$ (1)

Αραίωση: $0{,}2 \cdot 0{,}125 = c_2 \cdot 0{,}5 \Rightarrow c_2 = 0{,}05$ M

$K_b(CH_3COO^-) = \alpha_2^2 \cdot 0{,}05$ (2)

Από (1) και (2): $\alpha_1^2 \cdot 0{,}2 = \alpha_2^2 \cdot 0{,}05 \Rightarrow \alpha_2/\alpha_1 = 2$

4.40. $\lambda = 9$.

4.41. α) Η ποσότητα του ΗΑ είναι: $n = 0{,}01 \cdot 0{,}1 = 10^{-3}$ mol.

$2HA + Ca(OH)_2 \rightarrow CaA_2 + 2H_2O$

10^{-3} $10^{-3}/2$ $10^{-3}/2$

Η συγκέντρωση του διαλύματος είναι ίση με $5 \cdot 10^{-3}$ M.

$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$

$5 \cdot 10^{-3}$ M 10^{-2} M

pOH = 2, pH = 12.

β) Από το νόμο αραίωσης του Ostwald στο αρχικό διάλυμα: $K_a(HA) = \alpha^2 \cdot c = 5 \cdot 10^{-6}$.

Η συγκέντρωση του CaA_2 είναι:

$c = 10^{-3}/(2 \cdot 0{,}2) = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M.

$CaA_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2A^-$

$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ M $5 \cdot 10^{-3}$ M

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$5 \cdot 10^{-3} - x$ x x

$K_b(A^-) = 10^{-14}/5 \cdot 10^{-6} = x^2/5 \cdot 10^{-3}$,

$x = 10^{-5{,}5}$, pOH = 5,5, pH = 8,5.

4.42. α) 0,02 και $2 \cdot 10^{-5}$, β) 2 L, γ) 6.

4.43. α) (M) $ACOOH + H_2O \rightleftharpoons ACOO^- + H_3O^+$

$1{,}4 \cdot 10^{-2} - x \approx 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ x x

$$K_a = \frac{[ACOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[ACOOH]},\ 1{,}4 \cdot 10^{-4} = \frac{x^2}{1{,}4 \cdot 10^{-2}}$$

$x = [H_3O^+] = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ M. Εφόσον $[H_3O^+] > 10^{-3}$ M θα ισχύει pH < 3.

β) ACOOH: $n = c \cdot V = 1{,}4 \cdot 10^{-2} \cdot 0{,}1 = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ mol.

(mol) $ACOOH + NaOH \rightarrow ACOONa + H_2O$

$1{,}4 \cdot 10^{-3}$ $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ $1{,}4 \cdot 10^{-3}$

Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο το άλας ACOONa σε συγκέντρωση $1{,}4 \cdot 10^{-3}/0{,}1 = 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ M.

(M) $ACOONa \rightarrow ACOO^- + Na^+$

$1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ $1{,}4 \cdot 10^{-2}$

(M) $ACOO^- + H_2O \rightleftharpoons ACOOH + OH^-$

$1{,}4 \cdot 10^{-2} - y \approx 1{,}4 \cdot 10^{-2}$ y y

$$K_b(ACOO^-) = \frac{[ACOOH] \cdot [OH^-]}{[ACOO^-]} = \frac{10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-4}}$$

$$\frac{10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-4}} = \frac{y^2}{1{,}4 \cdot 10^{-2}},\ y = [OH^-] = 10^{-6}\ M$$

pOH = 6, pH = 14 – 6 = 8

4.44. α) (Υ1) ΗΑ: $n = c \cdot V = 0{,}1 \cdot 0{,}5 = 0{,}05$ mol.

(Υ2) $M(OH)_x$: $n = c \cdot V = 0{,}05 \cdot 0{,}5 = 0{,}025$ mol.

(mol) $M(OH)_x + xHA \rightarrow MA_x + xH_2O$

0,025 $0{,}025x$ 0,025

Για την εξουδετέρωση, ισχύει:

$0{,}025x = 0{,}05$, $x = 2$

β) (M) $M(OH)_2 \rightarrow M^{2+} + 2OH^-$

0,05 0,1

$[OH^-] = 0{,}1$ M, pOH = 1, pH = 14 − 1 = 13.

β) Τελικό διάλυμα:

MA_2: $c = n/V = 0{,}025/1 = 0{,}025$ M.

(M) $MA_2 \rightarrow M^{2+} + 2A^-$

0,025 0,05

(M) $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$0{,}05 - x$ x $x = 10^{-5}$ (από pH = 9)

$0{,}05 - x \approx 0{,}05$ M

$$K_b(A^-) = \frac{[OH^-]^2}{0{,}05} = \frac{(10^{-5})^2}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-9}$$

$$K_a(HA) = \frac{K_w}{K_b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-9}} = 5 \cdot 10^{-6}$$

4.45. α) Έστω n τα mol της αμίνης.

HCl: $n = 0{,}02 \cdot 1$ mol.

(mol) $C_vH_{2v+1}NH_2 + HCl \rightarrow C_vH_{2v+1}NH_3Cl$

0,02 0,02 0,02

$0{,}02 = 1{,}46/M_r$, $M_r = 73$.

β) $n = 0{,}73/73 = 0{,}01$ mol, $c = 0{,}01/1 = 0{,}01$ M.

$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$

$0{,}01 - x$ x x

pH = 11, pOH = 3, $x = [OH^-] = 10^{-3}$ M.

$\alpha = x/c = 10^{-3}/0{,}01 = 0{,}1$

$K_b = x^2/c = (10^{-3})^2/0{,}01 = 10^{-4}$.

γ) Το τελικό διάλυμα περιέχει μόνο το άλας $C_vH_{2v+1}NH_3Cl$ σε συγκέντρωση $0{,}02/0{,}02 = 1$ M.

(M) $C_vH_{2v+1}NH_3Cl \rightarrow C_vH_{2v+1}NH_3^+ + Cl^-$

1 1 1

(M) $C_vH_{2v+1}NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_vH_{2v+1}NH_2 + H_3O^+$

$1 - y \approx 1$ y y

$K_a = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10} = y^2/1$, $y = [H_3O^+] = 10^{-5}$ M, pH = 5

4.46. $V = 1120$ mL.

4.47. α) (M) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

$c_1 - x \approx c_1$ x $x = 0{,}01$ (από pOH = 2)

$\alpha = x/c_1 \Rightarrow c_1 = 0{,}01/0{,}02 = 0{,}5$ M

$K_b = x^2/c_1 = 0{,}01^2/0{,}5 = 2 \cdot 10^{-4}$

(M) $CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$

2 2 2

(M) $CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$

$2 - y \approx 2$ y $y = 10^{-4{,}5}$

$K_a = (10^{-4{,}5})2/2 = 5 \cdot 10^{-10}$

Για το ζεύγος $CH_3NH_2/CH_3NH_3^+$ ισχύει: $K_a \cdot K_b = K_w$

$K_a \cdot K_b = 5 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^{-4} = 10^{-13} > 10^{-14}$

β) Καθώς ο ιοντισμός του H_2O είναι ενδόθερμο φαινόμενο και η K_w αυξάνεται με την αύξηση της θ θα ισχύει: $\theta > 25$ °C.

4.48. α) i. 0,2 M, ii. 10^{-5}, β) pH = 9, γ) pH = 9.

4.49. (M) $NaHSO_4 \rightarrow Na^+ + HSO_4^-$

c c c

Το ιόν HSO_4^- ιοντίζεται:

(M) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_3O^+$

$c - x$ x x

Σημείωση: Θεωρητικά το ιόν HSO_4^- θα μπορούσε να λειτουργήσει και ως βάση αλλά θα είχε ως αποτέλεσμα την παραγωγή του H_2SO_4 που είναι ισχυρό οξύ:

$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + OH^-$ (δεν υδρολύεται)
Η σταθερά ιοντισμού του HSO_4^- αντιστοιχεί στη σταθερά του δεύτερου ιοντισμού του H_2SO_4 ($K_a = 10^{-2}$).
Από pH = 2, $[H_3O^+] = 10^{-2}$ M.

$$K_a(HSO_4^-) = \frac{[SO_4^{2-}]\cdot[H_3O^+]}{[HSO_4^-]}$$

$$10^{-2} = \frac{x\cdot x}{c-x} = \frac{(10^{-2})^2}{c-10^{-2}},\ c = 0{,}02\ \text{M}$$

4.50. α) $2HCl + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$
10^{-3} mol $5\cdot10^{-4}$ mol $5\cdot10^{-4}$ mol
$2HA + Ba(OH)_2 \rightarrow BaA_2 + 2H_2O$
10^{-3} mol $5\cdot10^{-4}$ mol $5\cdot10^{-4}$ mol
Η συνολική ποσότητα της βάσης $Ba(OH)_2$ είναι 10^{-3} mol και επομένως η συγκέντρωση θα είναι: $c = 10^{-3}/0{,}1 = 0{,}01$ M.
β) Το διάλυμα της εξουδετέρωσης έχει $BaCl_2$ σε συγκέντρωση $5\cdot10^{-4}/0{,}2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M και BaA_2 σε συγκέντρωση $5\cdot10^{-4}/0{,}2 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M.
$BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$ $\quad BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$
$2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M $\quad 2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$5\cdot10^{-3} - x \quad x \quad x = 10^{-5,5}$ M
$K_b(A^-) = 10^{-11}/5\cdot10^{-3} = 2\cdot10^{-9}$
$K_a(HA) = 10^{-14}/2\cdot10^{-9} = 5\cdot10^{-6}$.
$[Ba^{2+}] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[Cl^-] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[A^-] = 5\cdot10^{-3}$ M, $[OH^-] = 10^{-5,5}$ M, $[H_3O^+] = 10^{-8,5}$ M.

4.51. Τα 20 mL του Δ_1 περιέχουν $3\cdot0{,}02 = 0{,}06$ mol οξέος και αντιδρούν με $4\cdot0{,}015 = 0{,}06$ mol KOH. Επομένως, το 1 mol του οξέος του διαλύματος Δ_1 αντιστοιχεί σε 1 mol KOH και άρα το οξύ είναι μονοπρωτικό:
$HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$
0,06 0,06 mol
Τα 40 mL του διαλύματος Δ_2 περιέχουν $1{,}5\cdot0{,}04 = 0{,}06$ mol οξέος και κατανάλωσαν $1\cdot0{,}03 = 0{,}03$ mol $Ca(OH)_2$. Επομένως, τα 2 mol του οξέος του διαλύματος Δ_2 αντιστοιχούν σε 1 mol $Ca(OH)_2$ και άρα και το οξύ του δεύτερου διαλύματος είναι μονοπρωτικό, καθώς απαιτεί τη μισή ποσότητα $Ca(OH)_2$:
$2HA + Ca(OH)_2 \rightarrow CaA_2 + 2H_2O$
0,06 0,03 mol
Σημείωση: Μπορούμε και στις 2 περιπτώσεις να θεωρήσουμε το οξύ με το γενικό τύπο H_xA και με βάση την αντίδραση: $H_xA + xKOH \rightarrow K_xA + xH_2O$, θα προσδιορίσουμε την τιμή του x (αν x = 1: μονοπρωτικό οξύ, x = 2: διπρωτικό οξύ). Για την εξουδετέρωση με το $Ca(OH)_2$ μπορούμε να δουλέψουμε με την εξίσωση:
$2H_xA + xCa(OH)_2 \rightarrow Ca_xA_2 + 2xH_2O$.

4.52. α) $K_b(CN^-) > K_a(NH_4^+)$.
β) $[NH_3] / [NH_4^+] = 1$, $[HCN] / [CN^-] = 10$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 4

1. Α. **2.** Β. **3.** Δ. **4.** Β. **5.** Α. **6.** Γ. **7.** Δ. **8.** Γ. **9.** Β. **10.** Α.
11. CH_3ONa: $c = n/V = 0{,}01/0{,}1 = 0{,}1$ M.
(M) $CH_3ONa \rightarrow CH_3O^- + Na^+$
0,1 0,1 0,1
CH_3O^-: Ισχυρή βάση κατά Brönsted - Lowry.
(M) $CH_3O^- + H_2O \rightarrow CH_3OH + OH^-$
0,1 0,1
$[OH^-] = 0{,}1$ M, pOH = 1, pH = 14 – 1 = 13.
12. α) Προς τα δεξιά, προς το ασθενέστερο οξύ (το NH_4^+ γιατί έχει μικρότερη τιμή της σταθεράς ιοντιμού K_a).
β) Ουδέτερο. Διάσταση CH_3COONH_4, υδρόλυση και των δύο ιόντων, για τα οποία ισχύει: $K_a = K_b$.
13. $K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-}$ $\quad (NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$
$c \quad 2c \quad c$
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
$2c$
$SO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HSO_4^- + OH^-$
$2c$
$K_a(NH_4^+) = 10^{-9} > K_b(SO_4^{2-}) = 10^{-12}$.
14. Φιάλη 1: διάλυμα NH_4Cl, φιάλη 2: διάλυμα CH_3COOH, φιάλη 3: διάλυμα HCl, φιάλη 4: διάλυμα CH_3COONH_4, φιάλη 5: διάλυμα CH_3COONa. $K_a(CH_3COOH) = K_b(NH_3) = 10^{-5}$.
15. Εφόσον τα διαλύματα έχουν τον ίδιο όγκο, το μεγαλύτερο όγκο διαλύματος HCl 1 M για την πλήρη εξουδετέρωση, θα απαιτεί το διάλυμα βάσης με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση. Εφόσον όλα τα διαλύματα βάσης έχουν το ίδιο pH, τη μεγαλύτερη συγκέντρωση θα έχει η πιο ασθενής βάση, δηλαδή η NH_3 (πρέπει να γίνουν οι αναλυτικοί υπολογισμοί).
16. α) i. Αραιωμένο διάλυμα Δ_1: pH = 12, $[OH^-] = 10^{-2}$ M.
$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$
0,005 M 0,005 M 10^{-2} M
Ισχύει: $c_1\cdot V_1 = c_1'\cdot V_1'$, $0{,}01\cdot0{,}1 = 0{,}005\cdot V_1'$, $V_1' = 0{,}2$ L ή 200 mL και επομένως προστέθηκαν 100 mL νερού.
ii. Για το αραιωμένο διάλυμα Δ_3: pH = 3, $[H_3O^+] = 10^{-3}$ M.
$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$
10^{-3} M $\quad 10^{-3}$ M , $c_3' = 10^{-3}$ M.
Ισχύει: $c_3\cdot V_3 = c_3'\cdot V_3'$, $0{,}02\cdot0{,}1 = 0{,}001\cdot V_3'$, $V_3' = 2$ L και επομένως προστέθηκαν 1900 mL νερού.
β) Για το αρχικό και το αραιωμένο διάλυμα Δ_2, ισχύουν: $K_a(HA) = \alpha^2\cdot0{,}02 = (3\alpha)^2\cdot c_2'$, $c_2' = (0{,}02/9)$ M. Επίσης: $c_2\cdot V_2 = c_2'\cdot V_2'$, $0{,}02\cdot0{,}1 = (0{,}02/9)\cdot V_2'$, $V_2' = 0{,}9$ L ή 900 mL και επομένως προστέθηκαν 800 mL νερού.
γ) Επειδή έχουμε εξουδετέρωση ισχυρής βάσης με ισχυρό οξύ και το τελικό pH είναι όξινο, θα έχουμε περίσσεια HCl:
$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$
$0{,}01\cdot V_1 \quad 0{,}02\cdot V_2$
$-0{,}01\cdot V_1 \quad -0{,}02\cdot V_1 \quad 0{,}01\cdot V_1$
$- \quad 0{,}02\cdot(V_2 - V_1) \quad 0{,}01\cdot V_1$
Για την περίσσεια του οξέος: $c = 0{,}02\cdot(V_2 - V_1)/(V_1 + V_2)$ (1).
Το τελικό pH θα καθορίζεται από την περίσσεια του HCl:
$HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$
$c = 10^{-2}$ M $\quad 10^{-2}$ M
$0{,}02\cdot(V_2 - V_1)/(V_1 + V_2) = 10^{-2}$, $V_2/V_1 = 3$.
δ) Στοιχειομετρικοί υπολογισμοί (σε mol):
$Ba(OH)_2 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + 2H_2O$
$2\cdot10^{-3} \quad 2\cdot10^{-3}$
$-10^{-3} \quad -2\cdot10^{-3} \quad 10^{-3}$
$10^{-3} \quad - \quad 10^{-3}$
$Ba(OH)_2 + 2HA \rightarrow BaA_2 + 2H_2O$
$10^{-3} \quad 2\cdot10^{-3}$
$-10^{-3} \quad -2\cdot10^{-3} \quad 10^{-3}$
$- \quad - \quad 10^{-3}$
Τελικά απομένουν μόνο τα δύο άλατα σε συγκεντρώσεις $10^{-3}/0{,}4 = 2{,}5\cdot10^{-3}$ M το καθένα.
$BaA_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2A^-$
$2{,}5\cdot10^{-3}$ M $\quad 5\cdot10^{-3}$ M
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$5\cdot10^{-3} - x \quad x \quad x$
Από το pH του τελικού διαλύματος, έχουμε:
pH = 9, pOH = 5, $[OH^-] = x = 10^{-5}$ M.

Θεωρούμε την προσέγγιση: $5\cdot10^{-3} - x \approx 5\cdot10^{-3}$ M, οπότε από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του ιόντος A^-, προκύπτει:

$$K_b(A^-) = \frac{[OH^-]^2}{5\cdot10^{-3}} = \frac{(10^{-5})^2}{5\cdot10^{-3}} = 2\cdot10^{-8}$$

Τέλος, από τη σχέση $K_a\cdot K_b = K_w$, υπολογίζουμε τη σταθερά ιοντισμού του οξέος ΗΑ:

$$K_a(HA) = \frac{K_w}{K_b(A^-)} = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-8}} = 5\cdot10^{-7}$$

α) Θεωρούμε την προσέγγιση: $c - x \approx c$ και επομένως: $K_b = x^2/c = (10^{-2})^2/0{,}5 = 2\cdot10^{-4}$.

β) Από τη σχέση (2) προκύπτει n = 0,5·0,6 = 0,3 mol και από την (1) ν = 2. Επομένως, ο συντακτικός τύπος της αμίνης θα είναι: $CH_3CH_2NH_2$.

γ) $K_b = \alpha^2\cdot c = 0{,}02^2\cdot0{,}1 = 4\cdot10^{-5}$. Επομένως, η αμίνη είναι πιο ισχυρή βάση από τη βάση Β.

5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΙΝΟΥ ΙΟΝΤΟΣ

5.1. Γ.
5.2. Α.
5.3. Α.
5.4. Β.
5.5. Γ.
5.6. Γ.
5.7. Α.
5.8. Δ.
5.9. Δ.
5.10. Β.
5.11. Γ.
5.12. Όλες σωστές.
5.13. α) Οδεύει προς την πλευρά των μορίων της πυριδίνης, β) μειώνεται, γ) παραμένει σταθερή, δ) αυξάνεται και ε) μειώνεται.
5.14. α), β) Εξισώσεις διάστασης και ιοντισμού, πινακάκι, αντικατάσταση στις σταθερές ιοντισμού.

γ) Εξισώσεις ιοντισμού των δύο οξέων, πινακάκι, αντικατάσταση στις σταθερές ιοντισμού.
5.15. α) Ισχυρό. Αν ήταν ασθενές, η ισορροπία ιοντισμού θα πήγαινε προς τα αριστερά και το pH θα αυξανόταν).

β) i. ασθενές, γιατί διαφορετικά το pH θα παρέμενε σταθερό. Ο βαθμός ιοντισμού θα μειωθεί. ii. Ένα ισχυρό οξύ, π.χ. HCl.
5.16. α) Επιλογή Β.

β) Το HCl με τον ιοντισμό του αυξάνει τη $[Cl^-]$ με αποτέλεσμα η ισορροπία να μετακινηθεί προς τα δεξιά και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Επομένως, η ποσότητα του AgCl(s) θα αυξηθεί.
5.17. α) $\lambda_1 > \lambda_2$.

β) Από την έκφραση της σταθεράς K_{a1} για τα δύο οξέα, έχουμε:

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = \frac{K_{a1}}{[H_3O^+]} = \lambda_1 \text{ και } \frac{[B^-]}{[HB]} = \frac{K_{a2}}{[H_3O^+]} = \lambda_2$$

Επειδή $pK_{a1} < pK_{a2}$, θα ισχύει: $K_{a1} > K_{a2}$ και επομένως: $\lambda_1 > \lambda_2$.
5.18. (M) $CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$
0,2 0,2 0,2
(M) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$
0,05 – x ≈ 0,05 x x
$[CH_3NH_3^+] = 0{,}2 + x \approx 0{,}2$ M
$[CH_3NH_2] = 0{,}05 - x \approx 0{,}05$ M

$$K_b = 4\cdot10^{-4} = \frac{[CH_3NH_3^+]\cdot[OH^-]}{[CH_3NH_2]} = \frac{0{,}2\cdot[OH^-]}{0{,}05}$$

$[OH^-] = 10^{-4}$, pOH = 4, pH = 14 − 4 = 10.
5.19. 0,05 mol.
5.20. α) 5, β) 3,5, γ) 8,5.
5.21. α) 2, 0,01, β) 0, 10^{-4}.
5.22. α) $K_a = 10^{-4}$, α = 10^{-2}, β) i. λ = 1, ii. 10^{-4}.
5.23. α) Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις:
CH_3NH_2: $0{,}5\cdot0{,}1 = c_1\cdot0{,}5 \Rightarrow c_1 = 0{,}1$ M.
CH_3NH_3Cl: $0{,}5\cdot0{,}4 = c_2\cdot0{,}5 \Rightarrow c_2 = 0{,}4$ M.
(M) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$
0,1 – x ≈ 0,1 x x
(M) $CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$
0,4 0,4 0,4
Επομένως:
$[CH_3NH_3^+] = 0{,}4 + x \approx 0{,}4$ M, $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M (από pH = 10),
$[OH^-] = 10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}$ M, $[Cl^-] = 0{,}4$ M.

β) $K_b(CH_3NH_2) = 0{,}4\cdot10^{-4}/0{,}1 = 4\cdot10^{-4}$
$K_a(CH_3NH_3^+) = 10^{-14}/4\cdot10^{-4} = 2{,}5\cdot10^{-11}$
5.24. $1{,}2\cdot10^{-5}$ M.
5.25. Έστω V_1 ο όγκος του διαλύματος CH_3COOH 0,1 M και V_2 ο όγκος του διαλύματος CH_3COONa 0,2 M.
Τελικές συγκεντρώσεις:
CH_3COOH: $0{,}1\cdot V_1 = c_1\cdot(V_1 + V_2)$ (1)
CH_3COONa: $0{,}2\cdot V_2 = c_2\cdot(V_1 + V_2)$ (2)
(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
$c_1 - x$ x x
(M) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$
c_2 c_2 c_2
$[CH_3COOH] = c_1 - x \approx c_1$
$[CH_3COO^-] = c_2 - x \approx c_2$

$$K_a = 2\cdot10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{c_2\cdot[H_3O^+]}{c_1} \quad (3)$$

Από τις σχέσεις (1), (2), (3): $V_1/V_2 = 1$.
5.26. CH_3COOH: $n = c\cdot V = 0{,}4\cdot0{,}4 = 0{,}16$ mol.
NaOH: $n = c\cdot V = 0{,}4\cdot0{,}2 = 0{,}08$ mol.
(mol) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
0,16 0,08 –
−0,08 −0,08 0,08
0,08 – 0,08
Τελικές συγκεντρώσεις:
CH_3COOH: 0,08/0,8 = 0,1 M
CH_3COONa: 0,08/0,8 = 0,1 M
(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$
0,1 – x x x
(M) $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$
0,1 0,1 0,1
$[CH_3COOH] = 0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M
$[CH_3COO^-] = 0{,}1 + x \approx 0{,}1$ M

$$K_a = 10^{-5} = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = \frac{0{,}1\cdot[H_3O^+]}{0{,}1}$$

$[H_3O^+] = 10^{-5}$ M, pH = 5
5.27. $0{,}0025 \le n \le 0{,}025$.
5.28. Για το Υ1 (Ostwald): $K_a = \alpha^2\cdot c$ (1). Στο Υ2 έχουμε ΗΑ σε συγκέντρωση $c/2$ και HCl σε συγκέντρωση επίσης $c/2$.
mol/L HCl + H_2O → H_3O^+ + Cl^-
$c/2$ $c/2$ $c/2$

mol/L	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
Ισορροπία	$c/2 - x$	$x + c/2$	x

$$K_a = \frac{x\cdot(c/2)}{c/2} = \frac{\alpha}{10}\cdot\frac{c}{2} = \frac{\alpha\cdot c}{20} \quad (2)$$

Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει: α = 0,05.

5.29. Επίδραση κοινού ιόντος (H_3O^+):

mol/L	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$		
	$1 - x$	x	x
mol/L	$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$		
	$0,8 - y$	y	y

Στην ιοντική ισορροπία θα συνυπάρχουν:
$[CH_3COOH] = 1 - x \approx 1$ M, $[H_3O^+] = x + y$, $[CH_3COO^-] = x$,
$[HCOOH] = 0,8 - y \approx 0,8$ M, $[HCOO^-] = y$.

$$K_a(CH_3COOH) = \frac{x\cdot(x+y)}{1}, \quad 10^{-5} = \frac{x\cdot(x+y)}{1}$$

$x\cdot(x + y) = 10^{-5}$ (1)

$$K_a(HCOOH) = \frac{y\cdot(x+y)}{0,8}, \quad 10^{-4} = \frac{y\cdot(x+y)}{0,8}$$

$y\cdot(x + y) = 8\cdot10^{-5}$ (2)
Από τις εξισώσεις (1) και (2) με πρόσθεση κατά μέλη:
$(x + y)^2 = 9\cdot10^{-5}$, $x + y = [H_3O^+] = 3\cdot10^{-2,5}$ M.

5.30. α) (mol/L) $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$
$0,1 - x \quad x \quad x$
(mol/L) $HB + H_2O \rightleftharpoons B^- + H_3O^+$
$0,1 - y \quad y \quad y$
$[HA] = 0,1 - x$, $[A^-] = x$, $[HB] = 0,1 - y$, $[B^-] = y$.
$[H_3O^+] = x + y = 0,1$ M (από pH = 1)
ΔΕΝ ισχύουν οι προσεγγίσεις!

$$K_a(HA) = \frac{x\cdot(x+y)}{0,1-x}, \quad 0,4 = \frac{x\cdot0,1}{0,1-x}, \quad x = 0,08\ \frac{mol}{L}$$

$y = 0,1 - 0,08 - 0,02$ mol/L.

$$K_a(HB) = \frac{y\cdot(x+y)}{0,1-y} = \frac{0,02\cdot0,1}{0,08} = 0,025$$

β) Το HA (έχει μεγαλύτερη τιμή της K_a).

5.31. $4\cdot10^{-7}$.

5.32. α) $Mg(NO_2)_2$: $c = n/V = 0,05/0,25 = 0,2$ M
(M) $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$
$0,1 - x \quad x \quad x$
(M) $Mg(NO_2)_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2NO_2^-$
$0,2 \quad 0,2 \quad 0,4$
$[HNO_2] = 0,1 - x \approx 0,1$ M
$[NO_2^-] = 0,4 + x \approx 0,4$ M

$$K_a = 4\cdot10^{-4} = \frac{[NO_2^-]\cdot[H_3O^+]}{[HNO_2]} = \frac{0,4\cdot[H_3O^+]}{0,1}$$

$[H_3O^+] = 10^{-4}$ M, pH = 4
β) $[NO_2^-] = 0,4$ M, $[Mg^{2+}] = 0,2$ M, $[H_3O^+] = 10^{-4}$ M.
Επίσης: $[OH^-] = 10^{-14}/10^{-4} = 10^{-10}$ M.

5.33. 10^{-4} - 10^{-5}.

5.34. α) Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις των δύο διαλυμένων ουσιών στο διάλυμα $Δ_1$.
NH_3: $0,4\cdot0,3 = c_1\cdot0,4$, $c_1 = 0,3$ M
$Ba(OH)_2$: $c\cdot0,1 = c_2\cdot0,4$, $c_2 = (c/4)$ M
(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$0,3 - x \quad x \quad x$
(M) $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$
$c/4 \quad c/4 \quad c/2$
$[NH_3] = 0,3 - x \approx 0,3$ M
$[NH_4^+] = x$
$[OH^-] = (c/2) + x \approx c/2$
Ισχύει: $c/2 = 0,01$ M (από pH = 12), $c = 0,02$ M

$$K_b = 10^{-5} = \frac{x\cdot0,01}{0,3} = \alpha\cdot0,01,\ \alpha = 0,001$$

β) Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις των δύο διαλυμένων ουσιών στο αραιωμένο διάλυμα ($Δ_2$).
NH_3: $0,4\cdot0,3 = c_3\cdot4$, $c_3 = 0,03$ M
$Ba(OH)_2$: $5\cdot10^{-3}\cdot0,4 = c_4\cdot0,4$, $c_4 = 5\cdot10^{-4}$ M
(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$0,03 - y \quad y \quad y$
(M) $Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-$
$5\cdot10^{-4} \quad 5\cdot10^{-4} \quad 10^{-3}$
$[NH_3] = 0,03 - y \approx 0,03$ M
$[NH_4^+] = y$
$[OH^-] = 10^{-3}$ M
Ισχύει: pOH = 3, pH = 11.

$$K_b = 10^{-5} = \frac{y\cdot0,001}{0,03} = \alpha'\cdot0,001,\ \alpha = 0,01$$

5.35. Για το αρχικό διάλυμα έχουμε:
$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
$c_2 \quad c_2 \quad c_2$
$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$c_1 - x \approx c_1 \quad x + c_2 \quad x$
$K_b = x\cdot(c_2/c_1)$ (1)
Αν οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών στο αραιωμένο διάλυμα είναι c_1' και c_2', αντίστοιχα, θα ισχύουν:
$c_1\cdot0,5 = c_1'\cdot V'$ (2) και $c_2\cdot0,5 = c_2'\cdot V'$ (3), όπου V' ο όγκος του αραιωμένου διαλύματος. Για το αραιωμένο διάλυμα έχουμε:
$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$ $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$c_2' \quad c_2' \quad c_2'$ $c_1' - y \approx c_1'$ $y + c_2' \quad y$
$K_b = y\cdot(c_2'/c_1')$ (4).
Από τις (2) και (3): $(c_1'/c_2') = (c_1/c_2)$ και επομένως, από τις (1) και (4): x = y. Οι βαθμοί ιοντισμού της NH_3 στο αρχικό διάλυμα είναι: $\alpha = x/c_1$ (5) και στο τελικό διάλυμα: $3\cdot\alpha = y/c_1' = x/c_1'$ (6). Από τις εξισώσεις αυτές: $c_1 = 3\cdot c_1'$. Από την εξίσωση (2): $V' = 1,5$ L και άρα πρέπει να προσθέσουμε 1 L H_2O.

5.36. α) $2\cdot10^{-6}$ και $8\cdot10^{-6}$, β) pH = 3, γ) $2\cdot10^{-3}$ και $8\cdot10^{-3}$.

5.37. 1:1.

5.38. α) $K_b = 4\cdot10^{-4}$ και $\alpha_1/\alpha_2 = 1/2$. β) pH = 10.

5.39. α) 1 M, 10^{-4}.
β) 224 mL, 1.
γ) 0,05 mol.

5.40. pH = 5.

5.41. β) 0,5.

5.42. Από το νόμο αραίωσης του Ostwald για τα Δ1 και Δ2, έχουμε: $K_{a1} = \alpha_1^2\cdot c$ και $K_{a2} = \alpha_2^2\cdot c$. Από τις δύο αυτές σχέσεις προκύπτει η σχέση (1). Στο Δ έχουμε τα δύο οξέα HA και HB σε συγκεντρώσεις από $c/2$. Εφαρμόζοντας την Ε.Κ.Ι, έχουμε:

mol/L	$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$		
	$c/2 - x$	x	x
mol/L	$HB + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B^-$		
	$c/2 - y$	y	y

$$K_{a_1} = \frac{x\cdot(x+y)}{c/2} = \alpha_3\cdot(x+y)$$

$K_{a2} = \alpha_4\cdot(x + y)$, όπου $x + y = [H_3O^+]$ στο διάλυμα Δ. Από τη σχέσεις αυτές προκύπτει η σχέση (2).

5.43. α) (M) $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$c - x \qquad x \quad x = 10^{-3}$ M

i. $K_a(HA) = \frac{[A^-]}{[HA]}\cdot[H_3O^+] = 4\cdot10^{-3}$

ii. $4\cdot10^{-3} = \frac{x^2}{c-x} = \frac{(10^{-6})^2}{c-10^{-3}}$, $c = 1{,}25\cdot10^{-3}$ M

iii. $\alpha = x/c = 10^{-3}/1{,}25\cdot10^{-3} = 0{,}8 > 0{,}1$ και επομένως δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις.

β) i. (M) $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$

$1{,}25\cdot10^{-3} - y \qquad y \quad y$

M) $HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$

$c_1 \qquad c_1 \quad c_1$

$[H_3O^+] = c_1 + y = 6\cdot10^{-3}$ (1)

$$4\cdot10^{-3} = \frac{y\cdot6\cdot10^{-3}}{1{,}25\cdot10^{-3}-y},\ y = 5\cdot10^{-4}\ \text{M}$$

Επομένως: $[A^-] = 5\cdot10^{-4}$ M.

ii. (1): $c_1 + y = 6\cdot10^{-3}$, $c_1 = 5{,}5\cdot10^{-3}$

$\alpha' = y/1{,}25\cdot10^{-3} = 5\cdot10^{-4}/1{,}25\cdot10^{-3} = 0{,}4$

5.44. α) (M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$c - x \approx c \qquad x \quad x$

$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}\cdot[OH^-] = \frac{10^{-3}}{50} = 2\cdot10^{-5}$$

$$K_b(NH_3) = \frac{x^2}{c} = 2\cdot10^{-5},\ c = 0{,}05\ \text{M}$$

β) Το διάλυμα Υ2 περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση 0,05 M και NaOH σε συγκέντρωση $c' = n/0{,}2$ (1)

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0{,}05 - y \approx 0{,}05 \qquad y \quad y$

(M) $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

$c' \qquad c' \quad c'$

$[OH^-] = c' + y \approx c' = 0{,}1$ M (από pH = 13).

(1): $c' = n/0{,}2$, $n = 0{,}02$ mol.

$$K_b(NH_3) = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}\cdot[OH^-] = 2\cdot10^{-5}$$

$$2\cdot10^{-5} = \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}\cdot0{,}1,\ \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 2\cdot10^{-4},\ \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 5000$$

γ) NH_3: $n = 0{,}05\cdot0{,}2 = 0{,}01$ mol.

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

$0{,}01 \quad 0{,}01 \quad 0{,}01$

Το διάλυμα Υ3 περιέχει το άλας NH_4Cl σε συγκέντρωση $0{,}01/0{,}5 = 0{,}02$ M.

(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$0{,}02 \quad 0{,}02 \quad 0{,}02$

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$0{,}02 - y \approx 0{,}2 \qquad y \quad y$

$K_a(NH_4^+) = K_w/K_b = 10^{-14}/2\cdot10^{-5} = 5\cdot10^{-10}$

$5\cdot10^{-10} = y^2/0{,}02$, $y = [H_3O^+] = 10^{-5,5}$, pH = 5,5

5.45. pH = 9.

5.46. α) (M) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$

$c_2 - y \approx c_2 \qquad y \quad y$

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$c_1 - x \approx c_1 \qquad x \quad x$

Ισχύει: $[NH_4^+] = [CH_3NH_3^+]$, $x = y$ (1)

$$2\cdot10^{-5} = \frac{x\cdot(x+y)}{c_1}\ (2)$$

$$4\cdot10^{-4} = \frac{y\cdot(x+y)}{c_2}\ (3)$$

Από τις σχέσεις (1), (2) και (3): $c_1/c_2 = 20$

β) (mol) $CH_3NH_2 + HCl \rightarrow CH_3NH_3Cl$

$c_2\cdot V \qquad c_2\cdot V \qquad c_2\cdot V$

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

$c_1\cdot V \qquad c_2\cdot V \qquad c_2\cdot V$

Το τελικό διάλυμα περιέχει τα δύο άλατα, CH_3NH_3Cl και NH_4Cl σε συγκεντρώσεις c_1 και c_2, αντίστοιχα.

(M) $CH_3NH_3Cl \rightarrow CH_3NH_3^+ + Cl^-$

$c_2 \qquad c_2 \quad c_2$

(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$c_1 \qquad c_1 \quad c_1$

(M) $CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$

$c_2 - \omega \approx c_2 \qquad \omega \quad \omega$

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$c_1 - \varphi \approx c_1 \qquad \varphi \quad \varphi$

$$\frac{K_w}{2\cdot10^{-5}} = \frac{\phi\cdot(x+\phi)}{c_1}\ \text{και}\ \frac{K_w}{4\cdot10^{-4}} = \frac{\omega\cdot(\omega+\phi)}{c_2}$$

Από τις δύο τελευταίες σχέσεις σε συνδυασμό με τη σχέση $c_1/c_2 = 20$, προκύπτει:

$[NH_3]/[CH_3NH_2] = 400$

5.47. $4\cdot10^{-5}$.

5.48. α) (M) $HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$

$c_1 - x \qquad x \quad x$

(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$c_2 - y \qquad y \quad y$

$[HCOOH] = c_1 - x \approx c_1$, $[HCOO^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[CH_3COOH] = c_2 - y \approx c_2$, $[CH_3COO^-] = y$.

$$K_{a1} = \frac{x\cdot(x+y)}{c_1},\ K_{a2} = \frac{y\cdot(x+y)}{c_2}$$

Με διαίρεση κατά μέλη των δύο προηγούμενων σχέσεων προκύπτει η ζητούμενη.

β) Λόγω του +I επαγωγικού φαινομένου που προκαλεί το $-CH_3$ ο δεσμός O − H του καρβοξυλίου στο CH_3COOH ισχυροποιείται και το οξύ γίνεται ασθενέστερο και επομένως θα ισχύει: $K_{a1} > K_{a2}$. Έτσι, με βάση την προηγούμενη σχέση θα ισχύει: $c_1 < c_2$.

5.49. α) CH_3COOH: $n = c\cdot V = c\cdot0{,}1$ mol.

(mol) $CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$

$c\cdot0{,}1 \qquad c\cdot0{,}1 \qquad c\cdot0{,}1$

(mol) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

$0{,}01 \quad 0{,}01 \quad 0{,}01$

Το τελικό διάλυμα περιέχει CH_3COOK σε συγκέντρωση c M και KCl σε συγκέντρωση 0,1 M.

(M) $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$

$0{,}1 \quad 0{,}1 \quad 0{,}1$

(M) $CH_3COOK \rightarrow CH_3COO^- + K^+$

$c \qquad c \quad c$

(M) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$

$c - x \approx c \qquad x \quad x$

$K_b = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9} = (10^{-5})^2/c \Rightarrow c = 0{,}1$ M

β) KOH ($M_r = 56$): $n = 0{,}01 + 0{,}01 = 0{,}02$ mol.

$m = 0{,}02\cdot56 = 11{,}2$ g

γ) HCl: $c = 0{,}01/0{,}1 = 0{,}1$ M

(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$0{,}1 - y \approx 0{,}1$ y y

(M) $HCl + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$

0,1 0,1 0,1

$[H_3O^+] = 0{,}1 + y \approx 0{,}1$ M, pH = 1

$K_a(CH_3COOH) = 10^{-5} = 0{,}1 \cdot y/0{,}1$, $y = 10^{-5}$

$\alpha = 10^{-5}/0{,}1 = 10^{-4}$

5.50. $1{,}5 \cdot 10^{-5}$.

5.51. Για το διάλυμα του CH_3COOH έχουμε $\alpha = 10^{-3}/0{,}1 = 0{,}01 < 0{,}1$ και επομένως ισχύουν οι προσεγγίσεις. Άρα, $K_a = 10^{-5}$. Με την προσθήκη του HCl(g) σε συγκέντρωση 10^{-3} M έχουμε επίδραση κοινού ιόντος:

$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$

10^{-3} 10^{-3} 10^{-3}

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$0{,}1 - x$ x $x + 10^{-3}$

$[CH_3COOH] = 0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M, $[CH_3COO^-] = x$, $[H_3O^+] = 10^{-3} + x$. Προσοχή! Στην τελευταία σχέση δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις καθώς η συγκέντρωση 10^{-3} M είναι μικρή. Επομένως:

$10^{-5} = x \cdot (10^{-3} + x)/0{,}1$

Από την επίλυση της εξίσωσης προκύπτει:

$x = 0{,}62 \cdot 10^{-3}$ M (ως δεκτή λύση) και επομένως:

$[H_3O^+] = 10^{-3} + x = 1{,}62 \cdot 10^{-3}$ M.

5.52. Από τη σχέση της αραίωσης προκύπτει ότι το Δ_3 έχει συγκέντρωση 0,1 M. Από τη διάσταση του HCOONa και την υδρόλυση του $HCOO^-$ προκύπτει:

$K_b(HCOO^-) = 10^{-10}$

Το Δ_4 έχει συγκέντρωση 0,1 M, οπότε από τη διάσταση και την υδρόλυση του CH_3COO^- προκύπτει ότι: $K_b(CH_3COO^-) = 10^{-9}$. Θεωρούμε V (L) από το Δ_2 και V' (L) από το Δ_3 οπότε το τελικό διάλυμα (Δ_5) θα έχει όγκο $(V + V')$. Το Δ_5 περιέχει και τα δύο άλατα CH_3COONa και HCOONa σε συγκεντρώσεις c_2 και c_3, αντίστοιχα, που δίνονται από τις σχέσεις:

$1 \cdot V = c_2 \cdot (V + V')$ (1) και $0{,}1 \cdot V' = c_3 \cdot (V + V')$ (2)

Από τις διαστάσεις των αλάτων, τις υδρολύσεις των CH_3COO^- και $HCOO^-$, προκύπτει επίδραση κοινού ιόντος μέσων των OH^-. Αν x η συγκέντρωση των CH_3COO^- που υδρολύονται και y η αντίστοιχη για τα ιόντα $HCOO^-$, θα ισχύει:

$10^{-9} = x \cdot (x + y)/c_2$ και $10^{-10} = y \cdot (x + y)/c_3$, όπου $x + y = 10^{-5}$. Επομένως:

$x = 10^{-4} \cdot c_2$ και $y = 10^{-5} \cdot c_3$.

Προκύπτει τελικά: $V'/V = 10$.

5.53. Διάλυμα Δ_1: $[H_3O^+]_1^2 = K_a \cdot c_1$ (1)

Διάλυμα Δ_2: HA 0,05 M και NaA 0,05 M: $[H_3O^+]_2 = K_a$ (2)

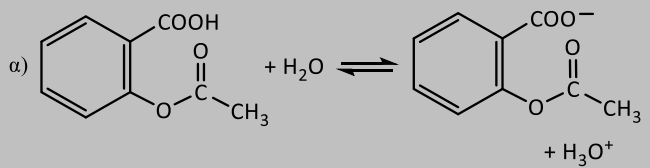
$\Delta pH = 2{,}5$, $[H_3O^+]_1 = 10^{2{,}5}\,[H_3O^+]_2$, $[H_3O^+]_1^2 = 10^5\,[H_3O^+]_2^2$ (3)

Από (1), (2) και (3): $K_a = 2 \cdot 10^{-6}$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 5

1. Δείτε τη θεωρία.

2.

α) 

β) Στο στομάχι όπου το pH είναι μικρότερο. Όταν το pH μειώνεται η $[H_3O^+]$ αυξάνεται και η ισορροπία ιοντισμού της ασπιρίνης οδεύει προς τα αριστερά λόγω της επίδρασης κοινού ιόντος και με βάση την αρχή Le Chatelier. Έτσι, επικρατεί η μη ιοντική (μοριακή) μορφή που σύμφωνα με τη θεώρηση απορροφάται ευκολότερα.

3.

	α	$K_b(NH_3)$	pH	$[NH_4^+]$
I.	↓	–	↑	↓
II.	↓	–	↓	↑
III.	–	–	–	–
IV.	↑	–	↓	↓
V.	↓	–	↑	↑

4. Με βάση το νόμο αραίωσης του Ostwald στο Υ1, έχουμε: $K_a = \alpha^2 \cdot c$(1).

Στο διάλυμα Υ έχουμε τα δύο οξέα HA και HCl σε συγκεντρώσεις από $c/2$. Εφαρμόζοντας την Ε.Κ.Ι., έχουμε:

mol/L	HCl	+ H_2O	→	H_3O^+	+	Cl^-	
	$c/2$			$c/2$		$c/2$	
mol/L	HA	+ H_2O	⇌	H_3O^+	+	A^-	
Ισορροπία	$c/2 - x$			$x + c/2$		x	

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x\cdot(c/2)}{c/2} = \alpha_2 \cdot \frac{c}{2} \quad (2).$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει η ζητούμενη.

5. α) i. pH = 3, α = 0,01.

β) i. Έχουμε Ε.Κ.Ι.: CH_3COOH 0,1 M, HCl 0,1 M (pH = 1, $\alpha = 10^{-4}$), ii. μείωση του βαθμού ιοντισμού λόγω Ε.Κ.Ι.

6. α) pH = 5,β) pH = 13, γ) pH = 9, δ) pH = 11,5.

6. ΡΥΘΜΙΣΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

6.1. Δ.

6.2. Δ.

6.3. Δ. Το pH των ρυθμιστικών διαλυμάτων ενός συγκεκριμένου συστήματος εξαρτάται από το λόγο (c_o/c_β) που είναι ό ίδιος στα δύο διαλύματα.

6.4. Γ.

6.5. Γ. Η μικρότερη μεταβολή του pH θα παρατηρηθεί στην περίπτωση του ρυθμιστικού διαλύματος (το HF είναι ασθενές οξύ).

6.6. Α.

6.7. Γ.

6.8. Γ.

6.9. Δ.

6.10. Α.

6.11. Β.

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

Με τη διάλυση της ποσότητας του CH_3COONa και τη διάστασή του, η ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH μετατοπίζεται προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Έτσι, η $[H_3O^+]$ μειώνεται και το pH αυξάνεται.

6.12. Β. Το ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει το συζυγές ζεύγος H_2CO_3/HCO_3^- και θα ισχύει: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = K_a = 5 \cdot 10^{-7}$. Επομένως, 10^{-7} M < $[H_3O^+]$ < 10^{-6} M ⇒ 7 > pH > 6.

6.13. Β.

6.14. Γ.

6.15. Β.

6.16. Γ.

6.17. Μόνο η Δ είναι σωστή.

6.18. α) Όχι, β) βασικό.

6.19. Επιλογή 3. Ισχύει: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta)$. Αν $K_a(HA) > 10^{-7}$ τότε $[H_3O^+] > 10^{-7}$ M και επομένως pH < 7.

6.20. Το II, το III ή το IV.

6.21. Το διάλυμα περιέχει το ασθενές οξύ CH_3COOH και τη συζυγή βάση CH_3COO^- (από την πλήρη διάσταση του CH_3COONa).

i. Τα H_3O^+ που προκύπτουν από την πλήρη ιοντισμό του HCl αντιδρούν σύμφωνα με την εξίσωση:

$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$

Έτσι, τα επιπλέον H_3O^+ δεσμεύονται σχεδόν πλήρως και το ρυθμιστικό διάλυμα να διατηρεί πρακτικά σταθερό το pH του.

ii. Τα OH^- που προκύπτουν από τη διάσταση του NaOH δεσμεύονται από το CH_3COOH: $CH_3COOH + OH^- \rightarrow H_2O + CH_3COO^-$ Έτσι, το pH του διαλύματος διατηρείται και πάλι πρακτικά σταθερό.

Η ποσότητα HCl ή NaOH που προσθέτουμε θα πρέπει να είναι σημαντικά μικρότερη από τις ποσότητες του CH_3COONa ή του CH_3COOH, ώστε να μη δεσμευθεί μεγάλη ποσότητά τους και το διάλυμα χάσει τη ρυθμιστική του ικανότητα.

6.22. α) Με τη Νίκη.

β) Αν το HA είναι ισχυρό:

$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

Καθώς ο ιοντισμός του HA είναι πλήρης, η αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων A^- δεν αλλάζει τη συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+, οπότε το pH δεν μεταβάλλεται.

6.23. Μόνο στην περίπτωση Α. Μετά την αντίδραση της εξουδετέρωσης σχηματίζεται υο σύστημα CH_3COOH/CH_3COONa που αποτελεί ρυθμιστικό διάλυμα.

6.24. α) Είναι ρυθμιστικό, γιατί περιέχει το σύστημα H_2SO_3/HSO_3^- (το HSO_3^- προκύπτει από τη διάσταση του $NaHSO_3$).

β) Διάσταση των δύο αλάτων: $NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$ και $Na_2HPO_4 \rightarrow 2Na^+ + HPO_4^{2-}$. Τα ιόντα $H_2PO_4^-$ και HPO_4^{2-} αποτελούν ζεύγος συζυγούς οξέος - συζυγούς βάσης.

6.25. α) pH = 5, β) pH = 9.

6.26. α) pH = 4, β) pH = 10.

6.27. Για το ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ 10^{-5} = 6{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{c_o}{12{,}6 \cdot 10^{-2}},\ c_o = 0{,}02\ M$$

$c_o = n_o/V$, $n_o = 0{,}02 \cdot 0{,}5 = 0{,}01$ mol.

6.28. 0,36 mol.

6.29. α) 10, β) 5.

6.30. Για το ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} \Rightarrow 10^{-9} = 10^{10} \cdot \frac{c_o}{c_\beta} \Rightarrow \frac{c_o}{c_\beta} = 10$$

6.31. pH = 5.

6.32. Έστω V_1 ο όγκος του 1ου διαλύματος και V_2 του 2ου διαλύματος. Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις μετά την ανάμιξη.

$HClO_2$: $0{,}9 \cdot V_1 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$ (1)

$NaClO_2$: $0{,}3 \cdot V_2 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$ (2)

Το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό και επομένως ισχύει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ 10^{-7} = 10^{-6} \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ c_\beta = 10c_o$$

Με διαίρεση κατά μέλη των (1) και (2): $V_2/3V_1 = 10$, $V_2/V_1 = 30$.

6.33. 3,3 g $(NH_4)_2SO_4$.

6.34. Από 250 mL.

6.35. HA: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}06 = 6 \cdot 10^{-3}$ mol

KOH: $n = 0{,}2 \cdot 0{,}02 = 4 \cdot 10^{-3}$ mol

(mol) HA + KOH → KA + H_2O

	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	–
	$-4 \cdot 10^{-3}$	$-4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$
	$2 \cdot 10^{-3}$	–	$4 \cdot 10^{-3}$

Ρυθμιστικό διάλυμα με $c_o = 0{,}02$ M και $c_\beta = 0{,}04$ M.

$10^{-5} = K_a \cdot (0{,}02/0{,}04)$, $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$

6.36. CH_3COOH: $n_1 = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

Θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα NaOH.

(mol) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

	0,04	n	
	$-n$	$-n$	$-n$
	$0{,}04 - n$	–	n

$c_o = (0{,}04 - n)/0{,}4$,

$c_\beta = n/0{,}4$

Ρυθμιστικό διάλυμα: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta)$, $10^{-5} = 10^{-5} \cdot (0{,}04 - n)/n$, $n = 0{,}02$ mol.

NaOH ($M_r = 40$): $m = 0{,}02 \cdot 40 = 0{,}8$ g.

6.37. 0,214 g.

6.38. 9, πρακτικά καμία μεταβολή.

6.39. 32,8 g.

6.40. pH = 11, pH = 1, pH = 9.

6.41. $4{,}1\ g \le m \le 41\ g$.

6.42. 15,9 g Na_2CO_3.

6.43. α) i. 8, ii. 8, β) 20.

6.44. 50 mL.

6.45. α) 0,1 M, 10^{-5}.

β) 9.

γ) 100 mL.

6.46. α) Το διάλυμα είναι ρυθμιστικό και άρα ισχύει η σχέση: $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$, $10^{-5} = K_b \cdot (0{,}1/0{,}1)$, $K_b = 10^{-5}$.

β) NH_3: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

NH_4Cl: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

NaOH: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

(mol) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

	0,04	0,04	0,04
	−0,04	−0,04	0,04
	–	–	0,08

Ο τελικός όγκος είναι 800 mL.

NH_3: $c = 0{,}08/0{,}8 = 0{,}1$ M.

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

	$0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M	x	x

$K_b = 10^{-5} = x^2/0{,}1$, $x = 10^{-3}$ M, pOH = 3, pH = 11.

γ) NH_3: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

NH_4Cl: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

HCl: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol.

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

	0,04	0,04	0,04
	−0,04	−0,04	0,04
	–	–	0,08

Ο τελικός όγκος είναι 800 mL.

NH_4Cl: $c = 0{,}08/0{,}8 = 0{,}1$ M.

(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1	0,1	0,1

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
$0,1 - y \approx 0,1$ M y y
$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$
$10^{-9} = y^2/0,1$, $y = 10^{-5} = [H_3O^+]$, pH = 5.

6.47. α) ii. 10^{-7}, β) 10 : 1, γ) 2:9.

6.48. α) 3 και 8,5.
β) 4.
γ) 22:1.

6.49. α) Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων έχουμε την αντίδραση:
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$
$0,2 \cdot V_1$ $0,2 \cdot V_2$
Διερεύνηση:
i. $0,2 \cdot V_1 = 0,2 \cdot V_2$. Θα έχουμε τελικά μόνο NH_3 που από τον ιοντισμό της δίνει pH > 7.
ii. $2 \cdot V_1 < 0,2 \cdot V_2$. Θα έχουμε NH_3 καθώς και την περίσσεια του NaOH, οπότε πάλι pH > 7.
iii. $2 \cdot V_1 > 0,2 \cdot V_2$. Θα έχουμε την περίσσεια του NH_4Cl καθώς και NH_3 (ρυθμιστικό διάλυμα).
Έστω ότι ισχύει η πρώτη περίπτωση, οπότε $0,2 \cdot V_1 = 0,2 \cdot V_2$ και άρα $V_1 = V_2$. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση $0,2 \cdot V_1/(V_1 + V_2) = 0,1$ M και NaCl που δεν συμμετέχει στην τιμή του pH. Από τον ιοντισμό της NH_3 υπολογίζουμε ότι: pH = 11. Καθώς θέλουμε για το τελικό διάλυμα να έχει pH = 10, θα πρέπει να αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH, δηλαδή θα ισχύει η τρίτη περίπτωση.
β) $NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$
$0,2 \cdot V_1 > 0,2 \cdot V_2$
Θα προκύψει διάλυμα NH_4Cl με $c_o = 0,2 \cdot (V_1 - V_2)/(V_1 + V_2)$ (1) και NH_3 με $c_\beta = 0,2 \cdot V_2/(V_1 + V_2)$ (2). Για το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα θα ισχύει: $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o)$ (3). Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1) και (2) στην (3) προκύπτει μετά από πράξεις: $V_1/V_2 = 11/10$.

6.50. Για το αρχικό pH:
Ρυθμιστικό διάλυμα: $[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = K_a$ (1)
HA: $n = 2$ mol, NaA: $n = 2$ mol.
Με την προσθήκη του NaOH έχουμε την αντίδραση εξουδετέρωσης. Για να προκύψει νέο ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει το HA να είναι σε περίσσεια:
(mol) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

	2	n	2
	$-n$	$-n$	n
	$2 - n$	–	$2 + n$

Οι συγκεντρώσεις των δύο συστατικών του ρυθμιστικού διαλύματος είναι:
$c_o = (2 - n)/2$ και $c_\beta = (2 + n)/2$
Ισχύει:
$[H_3O^+]' = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = K_a \cdot (2 - n)/(2 + n)$ (2)
Επίσης, αφού προσθέτουμε βάση, το pH του διαλύματος θα αυξηθεί κατά 1, οπότε η $[H_3O^+]$ θα μειωθεί κατά 10 φορές. Δηλαδή θα ισχύει:
$[H_3O^+]' = [H_3O^+]/10$ (3)
Από τις εξισώσεις (1), (2) και (3):
$[H_3O^+]' = [H_3O^+] \cdot (2 - n)/(2 + n)$,
$[H_3O^+]' = 10 \cdot [H_3O^+]' \cdot (2 - n)/(2 + n)$,
$10 \cdot (2 - n) = (2 + n)$, $20 - 10n = 2 + n$, $18 = 11n$,
$n = 18/11$ mol.

6.51. α) (M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
$0,1 - x \approx 0,1$ x x

$$K_b(NH_3) = \frac{[OH^-] \cdot [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{[OH^-]^2}{0,1} \Rightarrow [OH^-] = 10^{-3} \text{ M}$$

pOH = 3 ⇒ pH = 11
β) Διάλυμα Δ_2
(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$
0,2 0,2 0,2
(M) $NH_4^+ + + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
$0,2 - y \approx 0,2$ y y
Νόμος αραίωσης του Ostwald για το ιόν NH_4^+:
$K_a(NH_4^+) = \alpha_1^2 \cdot 0,2$ (1)
Αραίωση: $0,2 \cdot 0,125 = c_2 \cdot 0,5 \Rightarrow c_2 = 0,05$ M
$K_a(NH_4^+) = \alpha_2^2 \cdot 0,05$ (2)
Από (1) και (2): $\alpha_1^2 \cdot 0,2 = \alpha_2^2 \cdot 0,05 \Rightarrow \alpha_2/\alpha_1 = 2$
γ) Υπολογίζουμε την αναλογία όγκων (V_1/V_2) με την οποία πρέπει να αναμίξουμε τα δύο διαλύματα NH_3 0,1 M και NH_4Cl 0,05 M ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 9.
Τελικές συγκεντρώσεις:
NH_3: $0,1 \cdot V_1 = c_\beta \cdot (V_1 + V_2)$
NH_4Cl: $0,05 \cdot V_2 = c_o \cdot (V_1 + V_2)$
Για το ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει:

$$[OH^-] = K_b(NH_3) \cdot \frac{c_\beta}{c_o} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{0,1 \cdot V_1}{0,05 \cdot V_2}$$

$V_2 = 2V_1$
Για τη μέγιστη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν 500 mL του διαλύματος της NH_3 0,1 M και 250 mL του διαλύματος του NH_4Cl 0,05 M. Θα προκύψουν συνολικά 750 mL ρυθμιστικού διαλύματος.

6.52. α) Για το αρχικό ρυθμιστικό διάλυμα ισχύει: $c_\beta = 0,1$ M και $c_o = 0,2$ M.
(M) $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$
0,1 $c_o = 0,2$ M
Ισχύει: $[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta/c_o) = 5 \cdot 10^{-6}$ M
β) NH_3: $n = 0,02$ mol
$(NH_4)_2SO_4$: $n = 0,02$ mol
Με την προσθήκη n mol NaOH:
(mol) $(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + 2H_2O + Na_2SO_4$

	0,02	n	0,02
	$-(n/2)$	$-n$	n
	$0,02 - (n/2)$	–	$0,02 + n$

$c_o' = (0,04 - n)/0,2$
$c_\beta' = (0,02 + n)/0,2$
$[OH^-] = K_b \cdot (c_\beta'/c_o') = 10^{-5} \cdot (0,02 + n/(0,04 - n) = 10^{-5}$,
$0,02 + n = 0,04 - n$), $n = 0,01$ mol
NaOH ($M_r = 40$): $m = 0,01 \cdot 40 = 0,4$ g.

6.53. CH_3COOH: $n = c \cdot V = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05$ mol.
KOH: $n = c \cdot V = 0,1 \cdot 1 = 0,1$ mol.
Με την ανάμιξη όλης της ποσότητας από το καθένα διάλυμα δεν προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα. Έστω ότι λαμβάνουμε ποσότητα όγκου V_1 από το διάλυμα Υ1 και ποσότητα όγκου V_2 από το διάλυμα Υ2 τέτοιες ώστε να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα με pH = 5. Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του KOH.

mol	$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O$		
Αρχικά	$0,5 \cdot V_1$	$1 \cdot V_2$	
Μεταβολές	$-V_2$	$-V_2$	V_2
Τελικά	$0,5 \cdot V_1 - V_2$	–	V_2

Τα δύο συστατικά του ρυθμιστικού διαλύματος είναι σε συγκεντρώσεις:

$$c_o = \frac{0{,}5V_1 - V_2}{V_1 + V_2}\ (1) \text{ και } c_\beta = \frac{V_2}{V_1 + V_2}\ (2)$$

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta} \Rightarrow 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{c_\beta}{c_o} \Rightarrow c_o = c_\beta$$

Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: $0{,}5 \cdot V_1 = 2 \cdot V_2$, $V_1 = 4 \cdot V_2$ (3).

Έτσι, για να προκύψει η μέγιστη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος θα πρέπει να αναμίξουμε όλη την ποσότητα του διαλύματος Υ1 (100 mL) με 25 mL του διαλύματος Υ2 ώστε να ισχύει η εξίσωση (3). Τελικά, η μέγιστη ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος με pH = 9 θα έχει όγκο 125 mL.

6.54. α) 0,5 L και 1 L, β) 1 L και 0,5 L, γ) 1,1 L.

6.55. α) CH_3COOH: $n = 0{,}04$ mol.

$Ba(OH)_2$: $n = 0{,}02$ mol.

(mol) $2CH_3COOH + Ba(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ba + 2H_2O$

0,04 0,02 0,02

$(CH_3COO)_2Ba$: $c = 0{,}02/0{,}4 = 0{,}05$ M

(M) $(CH_3COO)_2Ba \rightarrow 2CH_3COO^- + Ba^{2+}$

0,05 0,1 0,05

(M) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$0{,}1 - x \approx 0{,}1$ M x $x = 10^{-5}$ M (από pH = 9)

$$K_b = \frac{10^{-10}}{10^{-1}} = 10^{-9}$$

$$K_a = \frac{10^{-14}}{10^{-9}} = 10^{-5}$$

β) Έστω V_1 ο όγκος του διαλύματος Δ1 και V_2 ο όγκος του διαλύματος HCl 0,1 M. Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl.

$(CH_3COO)_2Ba$: $n = 0{,}05 \cdot V_1$

HCl: $n = 0{,}1 \cdot V_2$

(mol) $(CH_3COO)_2Ba + 2HCl \rightarrow 2CH_3COOH + BaCl_2$

$0{,}05 \cdot V_1$ $0{,}1 \cdot V_2$ –

$-0{,}05 \cdot V_2$ $-0{,}1 \cdot V_2$ $0{,}1 \cdot V_2$

$0{,}05 \cdot (V_1 - V_2)$ – $0{,}1 \cdot V_2$

(M) $(CH_3COO)_2Ba \rightarrow 2CH_3COO^- + Ba^{2+}$

$$\frac{0{,}05 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1 + V_2} \qquad \frac{0{,}1 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1 + V_2}$$

$$c_o = \frac{0{,}1 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

$$c_\beta = \frac{0{,}1 \cdot (V_1 - V_2)}{V_1 + V_2}$$

Για το ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει:

$$[H_3O^+] = K_a \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ 10^{-5} = 10^{-5} \cdot \frac{c_o}{c_\beta},\ c_o = c_\beta$$

$0{,}1 \cdot V_2 = 0{,}1 \cdot (V_1 - V_2)$, $2V_2 = V_1$, $V_1/V_2 = 2$

6.56. α) i. Υπολογίζουμε τις τελικές συγκεντρώσεις.

HCOONa: $0{,}1V = c_\beta \cdot (V + V')$ (1)

HCOOH: $0{,}1V' = c_o \cdot (V + V')$ (2)

Για το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύει:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{c_\beta}{c_o}$$

$$4 = 4 + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ c_o = c_\beta$$

Από τις σχέσεις (1) και (2): $V = V'$, $V/V' = 1$

ii. NaOH: $n = 0{,}1V$

HCOOH: $n' = 0{,}1V'$

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του NaOH.

(mol) $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$

$0{,}1V'$ $0{,}1V$ –

$-0{,}1V$ $-0{,}1V$ $0{,}1V$

$0{,}1(V' - V)$ – $0{,}1V$

Για το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύουν:

$c_o = 0{,}1(V' - V)/(V' + V)$

$c_\beta = 0{,}1V/(V' + V)$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ 3 = 4 + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ c_o = 10c_\beta$$

$0{,}1(V' - V) = V$, $0{,}1V' = 1{,}1V$, $V'/V = 11$

iii. HCl: $n = 0{,}1V$

HCOONa: $n' = 0{,}1V'$

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl.

(mol) $HCOONa + HCl \rightarrow HCOOH + NaCl$

$0{,}1V'$ $0{,}1V$ –

$-0{,}1V$ $-0{,}1V$ $0{,}1V$

$0{,}1(V' - V)$ – $0{,}1V$

Για το ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει ισχύουν:

$c_o = 0{,}1(V' - V)/(V' + V)$

$c_\beta = 0{,}1V/(V' + V)$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ 5 = 4 + \log\frac{c_\beta}{c_o},\ 10c_o = c_\beta$$

$0{,}1(V' - V) = V$, $V'/V = 11$

β) Το διάλυμα 1 με το διάλυμα 3.

6.57. α) $K_a = 2 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 2 \cdot 10^{-2}$.

β) i. $V(H_2) = 0{,}28$ L, ii. pH = 8,5.

γ) $(2/3) \cdot 10^{-2}$ mol.

6.58. α) 0,1 mol, β) pH = 2.

6.59. α) Αρχικές ποσότητες:

HF: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol

KOH: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}4 = 0{,}04$ mol

HCl: $n = 0{,}1 \cdot 0{,}2 = 0{,}02$ mol

Εξουδετερώνεται πρώτα το HCl (ισχυρό οξύ).

(mol) $HCl + KOH \rightarrow KCl + H_2O$

0,02 0,04 —

−0,02 −0,02 0,02

— 0,02 0,02

Στη συνέχεια το HF με την υπόλοιπη ποσότητα KOH.

(mol) $HF + KOH \rightarrow KF + H_2O$

0,04 0,02 —

−0,02 −0,02 0,02

0,02 — 0,02

Τελικά: n(HF) = 0,02 mol και n(KF) = 0,02 mol. Ο συνολικός όγκος είναι 0,4 + 0,4 + 0,2 = 1 L.

Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα HF/KF με ίσες συγκεντρώσεις και επομένως ισχύει:

$[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = 10^{-4}$ M $\Rightarrow$ pH = 4

β) Τα ιόντα K^+ δεν υδρολύονται και προέρχονται αποκλειστικά από το KOH (0,04 mol). Επομένως: $[K^+] = 0{,}040/1 = 0{,}04$ M.

6.60. α) 7,1, β) 12,3.

6.61. Το αρχικό pH υπολογίζεται από τη σχέση: $pH_1 = pK_a + \log(c_\beta/c_o)$ (1). Με την προσθήκη n mol HCl έχουμε την αντίδραση:

$NaA + HCl \rightarrow NaCl + HA$

c_β	n	c_o
$c_\beta - n$	—	$c_o + n$

Το τελικό pH υπολογίζεται από τη σχέση:

$$pH_2 = pK_a + \log\frac{c_\beta - n}{c_o + n}$$

$$pH_1 - pH_2 = \log\frac{c_\beta}{c_o} - \log\frac{c_\beta - n}{c_o + n} = \log\frac{c_\beta\cdot(c_o+n)}{c_o\cdot(c_\beta - n)} = \log 10$$

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει η ζητούμενη.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 6

1. Β. Ένα ρυθμιστικό διάλυμα περιέχει ένα ασθενές οξύ (HCN) και τη συζυγή του βάση (CN^-).

2. Δ. **3.** Δ. **4.** Β. **5.** Γ. **6.** Α. **7.** Α.

8. $[H_3O^+] = K_a\cdot(c_o/c_\beta) = 3{,}2\cdot10^{-8}\cdot(1/0{,}32) = 10^{-7}$ και άρα pH = 7 (επιλογή Δ).

9. Γ.

10. i. Λ. Για να είναι ένα διάλυμα ρυθμιστικό θα πρέπει να περιέχει ένα ασθενές οξύ και τη συζυγή του βάση (το HCl είναι ισχυρό οξύ).

ii. Λ. $pH = pK_a + \log(c_\beta/c_o) = pK_a + \log(1/10) = pK_a - 1$.

iii. Λ. Το pH θα αυξηθεί λόγω Ε.Κ.Ι.

11. α) pH(Α) < pH(Ζ) < pH(Ε) < pH(Γ) < pH(Β) < pH(Δ).

β) Το διάλυμα Ε είναι ρυθμιστικό και η προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH(s) δε μεταβάλλει σημαντικά το pH του.

12. α) i. Με την ανάμιξη ποσοτήτων των διαλυμάτων της NH_3 και του NH_4Cl. ii. Με τη μερική εξουδετέρωση του διαλύματος της NH_3 με το διάλυμα HCl, σύμφωνα με την αντίδραση:

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

Στην περίπτωση αυτή θα πρέπει να ισχύει: $n(NH_3) > n(HCl)$.

β) $[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o)$ ή $[H_3O^+] = K_a\cdot(c_o/c_\beta)$.

13. $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

c	c	c

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$c - x \approx c$ M	x	$x = 10^{-5}$ M

$K_b = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$

$10^{-9} = (10^{-5})^2/c$, $c = 0{,}1$ M.

Στα 200 mL του διαλύματος περιέχονται $n = 0{,}1\cdot0{,}2 = 0{,}02$ mol.

Με την προσθήκη (έστω n mol) του αερίου HCl θα έχουμε:

$CH_3COONa + HCl \rightarrow CH_3COOH + NaCl$

0,02	n

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του HCl και επομένως: $c_\beta = (0{,}02 - n)/0{,}2$ και $c_o = n/0{,}2$.

$[H_3O^+] = K_a\cdot(c_o/c_\beta)$, $10^{-5} = 10^{-5}\cdot(c_o/c_\beta)$, $c_o = c_\beta$.

Επομένως: $0{,}02 - n = n$, $n = 0{,}01$ mol.

14. α) Το Δ_1 περιέχει ισχυρή βάση: Διάσταση, $[OH^-] = 1$ M, pOH = 0, pH = 14.

$HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$0{,}5 - x \approx c_1$	x	$x = 10^{-2{,}5}$ M

$K_a = 10^{-5}/0{,}5 = 2\cdot10^{-5}$.

β) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

Η ποσότητα του NaOH είναι 0,1 mol και του HA επίσης 0,1 mol. Τελικά απομένει μόνο το άλας NaA (0,1 mol) σε συγκέντρωση 0,1/0,5 = 0,2 M.

$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$

0,2	0,2	0,2

$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$0{,}2 - x$	x	x

$K_b(A^-) = 5\cdot10^{-10}$.

$5\cdot10^{-10} = x^2/0{,}2$, $x = 10^{-5}$, pH = 9.

γ) Οι αρχικές ποσότητες των δύο ουσιών είναι: 0,2 mol NaOH και 0,3 mol HA. Μετά την αντίδραση εξουδετέρωσης απομένουν 0,1 mol HA και 0,2 mol NaA (ρυθμιστικό διάλυμα). Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι 1/8 και 2/8. Επομένως:

$[H_3O^+] = K_a\cdot(c_o/c_\beta) = 2\cdot10^{-5}\cdot(1/2) = 10^{-5}$, pH = 5.

15. CH_3COOH: $n = c\cdot V = 0{,}1\cdot2 = 0{,}2$ mol.

$Ba(OH)_2$: $n = 0{,}05\cdot V$.

Για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα θα πρέπει να αντιδράσει όλη η ποσότητα του $Ba(OH)_2$.

(mol)	$2CH_3COOH$	+ $Ba(OH)_2$	→ $(CH_3COO)_2Ba$	+ $2H_2O$
	0,2	$0{,}05\cdot V$	–	
	$-0{,}1\cdot V$	$-0{,}05\cdot V$	$0{,}05\cdot V$	
	$0{,}2 - 0{,}1\cdot V$	–	$0{,}05\cdot V$	

Για το ρυθμιστικό διάλυμα CH_3COOH/CH_3COO^- που προκύπτει ισχύουν:

$$c_o = \frac{0{,}2 - 0{,}1V}{2+V},\quad c_\beta = 2\cdot\frac{0{,}05V}{2+V}$$

$$[H_3O^+] = K_a\cdot\frac{c_o}{c_\beta},\quad 10^{-5} = 10^{-5}\cdot\frac{0{,}2-0{,}1V}{0{,}1V},\quad V = 1\text{ L}$$

7. ΠΡΩΤΟΛΥΤΙΚΟΙ ΔΕΙΚΤΕΣ – ΟΓΚΟΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΕΞΟΥΔΕΤΕΡΩΣΗΣ

7.1. Γ. Σύμφωνα με τη θεωρία, οι πρωτολυτικοί δείκτες είναι συνήθως ασθενή οργανικά οξέα ή ασθενείς οργανικές βάσεις.

7.2. Γ. Σύμφωνα με τη θεωρία, το χρώμα της όξινης μορφής ΗΔ του δείκτη επικρατεί όταν για το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθεται, ισχύει: $pH < pK_a(H\Delta) - 1$.

7.3. Γ. Για να δώσει κίτρινο χρώμα ο δείκτης μπλε της θυμόλης θα πρέπει να ισχύει: pH > 2,8. Για να δώσει κίτρινο χρώμα ο δείκτης ερυθρό του μεθυλίου θα πρέπει να ισχύει: pH > 6,2. Επίσης, για να δώσει μπλε χρώμα μπλε της βρωμοθυμόλης θα πρέπει: pH > 7,6. Τέλος, για να είναι άχρωμο το διάλυμα παρουσία του δείκτη φαινολοφθαλεΐνη θα πρέπει: pH < 8,2.

7.4. Δ. Δεν μπορεί να γίνει πρόβλεψη. Για παράδειγμα, αν η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι 4-6 τότε το χρώμα του διαλύματος σε pH = 8 θα είναι μπλε. Αν η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη είναι 8-10 τότε το χρώμα του διαλύματος σε pH = 8 θα είναι κίτρινο.

7.5. Α. Θεωρητικά, η περιοχή αλλαγής χρώματος του δείκτη θα είναι 9-11 και επομένως σε pH = 7 θα υπερισχύει το όξινο χρώμα, οπότε $[\Delta^-] < [H\Delta]$.

7.6. Β. Με την διάλυση του HCl η συγκέντρωση των H_3O^+ αυξάνεται και επομένως σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά οπότε το χρώμα του διαλύματος μεταβάλλεται από ιώδες σε κίτρινο.

7.7. Β. Αφού με την ανάμιξη των διαλυμάτων Α + Β προκύπτει ιώδες χρώμα ενώ με την ανάμιξη Α + Β + Γ προκύπτει μπλε, το διάλυμα Γ θα έχει pH > 8,3. Επίσης, αφού με την ανάμιξη των διαλυμάτων Β + Γ προκύπτει κόκκινο χρώμα ενώ με την ανάμιξη Α + Β + Γ προκύπτει μπλε, το διάλυμα Α θα έχει pH > 8,3. Επομένως, με την ανάμιξη Α + Γ θα προκύψει μπλε χρώμα.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ2

7.8. Α. Το HCl είναι ισχυρό οξύ ενώ το HCN είναι ασθενές οξύ, οπότε το διάλυμα το HCl θα έχει μικρότερο pH. Ο δείκτης, λοιπόν, έχει όξινο χρώμα κίτρινο και βασικό κόκκινο. Εφόσον σε διάλυμα HCN έχει το βασικό χρώμα, ο δείκτης θα πρέπει σε αυτό να βρίσκεται κυρίως με τη μορφή των ιόντων Δ^-, οπότε η ισορροπία, $HCN + \Delta^- \rightleftharpoons H\Delta + CN^-$, θα πρέπει να είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά και το πιο ισχυρό οξύ είναι το ΗΔ.

7.9. Δ.

7.10. α) Για pH ≤ 4, β) κίτρινο.

7.11. α) Το δείκτη Α (το διάλυμα HCl 1 M θα χρωματιστεί κίτρινο, ενώ το διάλυμα HCl 10^{-3} M θα χρωματιστεί μπλε).
β) Το δείκτη Β (το διάλυμα CH_3COOH θα χρωματιστεί κόκκινο και το διάλυμα NH_4Cl κίτρινο).

7.12. α) Το διάλυμα HCl 0,1 M έχει pH = 1 και επομένως το διάλυμα θα αποκτήσει κόκκινο χρώμα (όξινο χρώμα). β) Με τη σταδιακή προσθήκη του διαλύματος NaOH το pH θα αυξάνεται βαθμιαία. Στην περιοχή pH 4-6 το χρώμα του διαλύματος θα περάσει βαθμιαία από το κόκκινο στο κίτρινο. Όταν το pH του διαλύματος γίνει μεγαλύτερο από 6, το χρώμα του διαλύματος θα σταθεροποιηθεί στο κίτρινο.

7.13. Επιλογή Α. Το διάλυμα της CH_3COOH είναι όξινο και επομένως με την αραίωση το pH αυξάνεται οπότε η $[H_3O^+]$ μειώνεται. Από την έκφραση της σταθεράς ιοντισμού του δείκτη έχουμε:

$$K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} \cdot [H_3O^+]$$

Με τη μείωση της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+, ο λόγος $[\Delta^-] / [H\Delta]$ θα αυξηθεί και επομένως ο λόγος $[H\Delta] / [\Delta^-]$ θα μειωθεί.

7.14. α) Ισχύει: $[\Delta^-] = 3 \cdot [H\Delta]$. Ο βαθμός ιοντισμού του δείκτη στο διάλυμα είναι:

$$\alpha = \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]+[\Delta^-]} = \frac{[H\Delta]\cdot 3}{[H\Delta]\cdot 4} = 0{,}75$$

β) $$K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} = \frac{3\cdot[H\Delta]\cdot 10^{-10}}{[H\Delta]} = 3\cdot 10^{-10}$$

γ) i. $$3\cdot 10^{-10} = \frac{[\Delta^-]\cdot 10^{-8}}{[H\Delta]}$$

Επομένως: $[\Delta^-]/[H\Delta] = 0{,}03$.

ii. $$3\cdot 10^{-10} = \frac{[\Delta^-]\cdot 10^{-6}}{[H\Delta]}$$

Επομένως: $[\Delta^-]/[H\Delta] = 3\cdot 10^{-4}$.

7.15. Από την έκφραση για την $K_a(H\Delta)$ του δείκτη ΗΔ, προκύπτει:

$$\frac{[H\Delta]}{[\Delta^-]} = \frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)}$$

Το όξινο χρώμα (κίτρινο) θα υπερισχύει όταν:

$$\frac{[H_3O^+]}{K_a(H\Delta)} > 25,\ [H_3O^+] > 25\cdot 4\cdot 10^{-9} = 10^{-7}$$

Επομένως, pH < 7.
Το βασικό χρώμα (κόκκινο) θα υπερισχύει όταν:

$$\frac{K_a(H\Delta)}{[H_3O^+]} > 4,\ [H_3O^+] < \frac{K_a(H\Delta)}{4} = 10^{-9}$$

Επομένως, pH > 9.
Η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη θα είναι 7-9.

7.16. Για το δείκτη ΗΔ:

$H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$

$$K_{a,H\Delta} = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} = \frac{[\Delta^-]\cdot 10^{-6}}{10\cdot[\Delta^-]} = 10^{-7}$$

Στο διάλυμα με pH = 4 θα ισχύει:

$$K_{a,H\Delta} = 10^{-7} = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} = \frac{[\Delta^-]\cdot 10^{-4}}{[H\Delta]},\ \frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{1}{1000}$$

Επομένως: $[H\Delta] = 1000 \cdot [\Delta^-]$.

7.17. α) Για τον δείκτη ΗΔ, ισχύει:

$$K_a(H\Delta) = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{[H\Delta]} = \frac{[\Delta^-]\cdot[H_3O^+]}{100\cdot[\Delta^-]} = 10^{-6}$$

Για το ρυθμιστικό διάλυμα, ισχύει:

$$[H_3O^+] = K_a(HA)\cdot\frac{c_o}{c_\beta}$$

$$10^{-4} = K_a(HA)\cdot\frac{1}{0{,}2},\ K_a(HA) = 2\cdot 10^{-5}$$

β) Με την αραίωση του ρυθμιστικού διαλύματος το pH του δεν μεταβάλλεται καθώς ο λόγος (c_o/c_β) μένει σταθερός. Έτσι, από την εξίσωση της σταθεράς ιοντισμού του δείκτη ιοντισμού ο λόγος $[H\Delta] / [\Delta^-]$ δεν μεταβάλλεται.

7.18. α) 5 - 6, β) i. άχρωμο, ii. μπλε, iii. κόκκινο.

7.19. Β.

7.20. Γ.

7.21. Γ. Κατά την ογκομέτρηση ενός διαλύματος ισχυρής βάσης με πρότυπο διάλυμα ισχυρού οξέος το pH στο ισοδύναμο σημείο πρέπει να είναι 7. Επομένως, ο όγκος του προστιθέμενου όγκου HCl μέχρι το ισοδύναμο σημείο είναι, σύμφωνα με τον πίνακα, 25 mL.

7.22. Α.

7.23. i. Β, ii. Γ, iii. Β.

7.24. Δ.

7.25. Α.

7.26. Δ.

7.27. Δ.

7.28. Β.

7.29. Δ. Στο ισοδύναμο σημείο το pH είναι ουδέτερο.
$CH_3COOH + NH_3 \rightarrow CH_3COONH_4$
$CH_3COONH_4 \rightarrow CH_3COO^- + NH_4^+$
$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$
$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$
Ισχύει: $K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = K_w/2\cdot 10^{-5}$.

7.30. Β.

7.31. α) Σ.
β) Λ. Η οξυμετρία είναι ο κλάδος της ογκομετρίας που περιλαμβάνει προσδιορισμούς συγκεντρώσεως βάσεων ων με πρότυπο διάλυμα οξέος.
γ) Λ.Το διάλυμα στο τελικό σημείο θα είναι κόκκινο. Για να επέλθει το τελικό σημείο θα πρέπει να υπάρξει αλλαγή χρώματος του δείκτη.

7.32. α) Επιλογή iv.
β) Και στις τρεις ογκομετρήσεις στο ισοδύναμο σημείο έχουμε (πλήρη) εξουδετέρωση:
$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$

Το άλας διίσταται, αλλά κανένα από τα ιόντα του δεν υδρολύεται:
$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$
Τα H_3O^+ και τα OH^- προέρχονται αποκλειστικά από τον αυτοϊοντισμό του H_2O:
$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
Επομένως: pH = 7 και στις τρεις περιπτώσεις.

7.33. α) Επιλογή ii.
β) Παρατηρούμε ότι η απότομη μεταβολή του pH είναι κοντά στα 25 mL πρότυπου διαλύματος όπου το pH είναι μεγαλύτερο του 7. Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας NaX και επομένως το ιόν X^- θα πρέπει να υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση. Επομένως, το οξύ HX θα πρέπει να είναι ασθενές.

7.34. Οι ποσότητες των τριών οξέων στα διαλύματά τους είναι ίσες (έστω *n* mol).
(mol) $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
$\quad n \quad n$
(mol) $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$
$\quad n \quad n$
(mol) $H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$
$\quad n \quad 2n$
Από τις παραπάνω εξουδετερώσεις προκύπτει ότι για το ισοδύναμο σημείο των διαλυμάτων (Δ_1) και (Δ_2) απαιτείται η ίδια ποσότητα του πρότυπου διαλύματος NaOH ενώ για την εξουδετέρωση του διαλύματος (Δ_3) απαιτείται διπλάσια ποσότητα.

7.35. α) Επιλογή ii.
β) Έστω διάλυμα HA (ασθενές μονοπρωτικό οξύ) που περιέχει *n* mol του οξέος. Μέχρι το ισοδύναμο σημείο απαιτούνται *n* mol NaOH. Όταν έχει προστεθεί η μισή ποσότητα σε σχέση με το ισοδύναμο σημείο έχουν προστεθεί (*n*/2) mol NaOH.
(mol) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
$\quad n \quad n/2 \quad -$
$-n/2 \quad -n/2 \quad n/2$
Προκύπτει ρυθμιστικό διάλυμα με $c_o = c_\beta$ για το οποίο ισχύει:
$[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = K_a$
Επομένως, pH = K_a = 5 (ισχύει για το CH_3COOH).

7.36. Ο δείκτης Γ. Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης θα εμφανίζεται αποκλειστικά CH_3COOK το οποίο λειτουργεί ως ασθενής βάση λόγω της υδρόλυσης του ιόντος CH_3COO^- που προκύπτει από τη διάστασή του. Έτσι, απαιτείται δείκτης η περιοχή αλλαγής χρώματος του οποίου να είναι στην ελαφρά βασική περιοχή.

7.37. Διάγραμμα Α. Το 1ο διάλυμα NaOH έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση και άρα μεγαλύτερο pH. Επίσης, τα δύο διαλύματα περιέχουν την ίδια ποσότητα βάσης και επομένως απαιτούν την ίδια ποσότητα πρότυπου διαλύματος μέχρι το ισοδύναμο σημείο. Τέλος, σε μεγάλη περίσσεια του πρότυπου διαλύματος οι δύο ογκομετρήσεις τείνουν στο ίδιο pH, αυτό του πρότυπου διαλύματος.

7.38. α) Βασικό, λόγω της υδρόλυσης του CH_3COO^-.
β) φαινολοφθαλεΐνη.

7.39. α) Από την έκφραση της σταθεράς K_a, όταν $[H_3O^+] = 10^{-10}$ M, $[HA] = [A^-]$. $[HA]/[A^-] = 1000$.
β) Το ισοδύναμο σημείο αντιστοιχεί σε pH = 7. Σε pH = 7 ισχύει: $[HA]/[A^-] = 1000$ και επομένως στο ισοδύναμο σημείο υπερτερεί η μοριακή μορφή και η οσμή της ευγενόλης είναι έντονη.

7.40. α) Σε όλες τις περιπτώσεις ο καταλληλότερος δείκτης είναι αυτός ο περιοχή αλλαγής χρώματος του οποίου περικλείει το pH στο ισοδύναμο σημείο.
Δ1: Δείκτης μπλε της θυμόλης.
$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας CH_3COONa το οποίο λειτουργεί ως ασθενής βάση και το pH θα είναι βασικό.
Δ2: Μπλε της βρωμοθυμόλης.
$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας NaCl το οποίο δίνει ουδέτερο pH.
Δ3: Ερυθρό του μεθυλίου.
$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το άλας NH_4Cl το οποίο λειτουργεί ως ασθενές οξύ και το pH θα είναι όξινο.
β) Δ1: μπλε, Δ2: μπλε, Δ3: κόκκινο.

7.41. 0,1 M.

7.42. α) NaOH: $n = 0{,}05 \cdot 0{,}2 = 0{,}01$ mol
(mol) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$
$\quad 0{,}01 \quad 0{,}01 \quad 0{,}01$
C_6H_5OH: $c = n/V = 0{,}01/0{,}05 = 0{,}2$ M
β) Στο ισοδύναμο σημείο το ογκομετρούμενο διάλυμα έχει όγκο 100 mL και περιέχει μόνο το άλας C_6H_5ONa σε συγκέντρωση 0,01/0,1 = 0,1 M.
(M) $C_6H_5ONa \rightarrow C_6H_5O^- + Na^+$
$\quad 0{,}1 \quad 0{,}1 \quad 0{,}1$
(M) $C_6H_5O^- + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5OH + OH^-$
$\quad 0{,}1 - x \approx 0{,}1 \quad x \quad x$
$K_b(C_6H_5O^-) = 10^{-14}/10^{-10} = 10^{-4}$
$10^{-4} = x^2/0{,}1$, $x = [OH^-] = 10^{-2,5}$ M, pOH = 2,5, pH = 11,5
γ) Όταν είχαν προστεθεί 25 mL πρότυπου διαλύματος:
NaOH: $n = 0{,}025 \cdot 0{,}2 = 0{,}005$ mol
(mol) $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$
$\quad 0{,}01 \quad 0{,}005 \quad -$
$-0{,}005 \quad -0{,}005 \quad 0{,}005$
Το τελικό διάλυμα είναι ρυθμιστικό.
$[H_3O^+] = K_a \cdot (c_o/c_\beta) = 10^{-10}$, pH = 10

7.43. α) 0,3 M. β) 5,1% w/v, είναι σύμφωνο.

7.44. NaOH: $n = 0{,}03 \cdot 1 = 0{,}03$ mol.
(mol) $RCOOH + NaOH \rightarrow RCOONa + H_2O$
$\quad 0{,}03 \quad 0{,}03$
RCOOH, $n = m/M_r$, $M_r = 2{,}22/0{,}03 = 74$
$C_\nu H_{2\nu} O_2$: $14\nu + 32 = 74$, $\nu = 3$: CH_3CH_2COOH.

7.45. α) I-B, II-A. Στην ογκομέτρηση του διαλύματος του ισχυρού οξέος (HCl) το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι ουδέτερο, καθώς κανένα από τα ιόντα του σχηματιζόμενου άλατος δεν υδρολύεται. Αντίθετα, το ισοδύναμο σημείο στην ογκομέτρηση του ασθενούς οξέος (CH_3COOH) θα έχει βασικό pH, καθώς σχηματίζεται το άλας CH_3COONa, του οποίου το ιόν CH_3COO^- υδρολύεται λειτουργώντας ως ασθενής βάση (να γραφούν οι σχετικές χημικές εξισώσεις).
β) $c = 0{,}1$ M και στις δύο περιπτώσεις. pH = 3, pH = 1.
γ) Και στις δύο περιπτώσεις, μετά το ισοδύναμο σημείο το pH υπολογίζεται με βάση την περίσσεια της βάσης. Καθώς όλα τα χαρακτηριστικά των δύο ογκομετρούμενων διαλυμάτων είναι τα ίδια, η περίσσεια της βάσης θα έχει την ίδια συγκέντρωση στα αντίστοιχα σημεία των ογκομετρήσεων και επομένως τα pH στα σημεία αυτά θα είναι ίσα.

7.46. α) 3, β) 4, γ) 7, δ) 10, ε) 11.

7.47. α) 0,05 M.
γ) Κυανού της βρωμοθυμόλης.
δ) Με τη χρήση του δείκτη αυτού θα σταματήσουμε αργότερα την ογκομέτρηση και άρα θα υπολογίσουμε μεγαλύτερη συγκέντρωση. Επίσης, δεν θα έχουμε απότομη μεταβολή χρώματος,

καθώς μετά το ισοδύναμο σημείο η μεταβολή στο pH είναι μικρότερη.

7.48. 95% w/w.

7.49. α) i.Το ισοδύναμο σημείο επέρχεται με την προσθήκη 90 mL του πρότυπου διαλύματος.

HCl: $n = c\cdot V = (1/9)\cdot 0{,}09 = 0{,}01$ mol

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

0,01 0,01 0,01

NH_3: $c = n/V = 0{,}01/0{,}01 = 1$ M

ii. Από το αρχικό pH = 11,5:

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$1 - x \approx 1$ x $x = 10^{-2,5}$ M (από pH = 11,5)

$K_b = (10^{-2,5})^2 = 10^{-5}$

iii. Στο ισοδύναμο σημείο ο όγκος είναι 100 mL.

NH_4Cl: $c = n/V = 0{,}01/0{,}1 = 0{,}1$ M

(M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

0,1 0,1 0,1

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

$0{,}1 - y \approx 0{,}1$ y y

$K_a(NH_4^+) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$

$10^{-9} = y^2/0{,}1 \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-5} \Rightarrow$ pH = x = 5

β) Πριν από το ισοδύναμο σημείο υπάρχει περίσσεια NH_3.

(mol) $NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$

0,01 $V/9$ –

$-V/9$ $-V/9$ $V/9$

$0{,}01 - (V/9)$ – $V/9$

Το διάλυμα που προκύπτει είναι ρυθμιστικό και ισχύει:

$[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o)$

Με αντικατάσταση: $V = 0{,}045$ L και επομένως y = 45 mL.

γ) Ο καταλληλότερος δείκτης είναι αυτός η περιοχή αλλαγής χρώματος του οποίου περικλείει το pH στο ισοδύναμο σημείο (pH = 5). Επομένως, ο δείκτης ΙΙΙ.

7.50. α) Γράφουμε την αντίδραση εξουδετέρωσης και κάνουμε τους υπολογισμούς (περίσσεια HCl),

β) το ίδιο (περίσσεια βάσης).

7.51. α) 50 mL, pH = 5.

β) i. Ο $V_{ΙΣ}$ θα μείνει ο ίδιος και το pH θα αυξηθεί, ii. ο $V_{ΙΣ}$ θα αυξηθεί και το pH θα αυξηθεί.

7.52. α) 10^{-7}, β) i. $c = 0{,}2$ M, ii. pH = 4.

7.53. α) $[H_3O^+] = 3\cdot 10^{-5}$.

β) pH = 5.

γ) $c = 0{,}4$ M, $K_a(HX) = 10^{-5}$.

7.54. Έστω V ο όγκος του διαλύματος που ογκομετρείται.

$n(HA) = 0{,}8V$

Για το ισοδύναμο σημείο:

(mol) $HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$

$0{,}8V$ $0{,}8V$ $0{,}8V$

Το διάλυμα στο ισοδύναμο σημείο έχει όγκο $2V$ και περιέχει το ΚΑ σε συγκέντρωση $0{,}8V/2V = 0{,}4$ M.

Για το pH στο ισοδύναμο σημείο:

(M) $KA \rightarrow K^+ + A^-$

0,4 0,4

(M) $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$

$0{,}4 - x \approx 0{,}4$ M x $x = 10^{-5}$ (από pH = 9)

$K_b = x^2/0{,}4 = 10^{-10}/0{,}4 = 2{,}5\cdot 10^{-10}$

$K_a = 10^{-14}/2{,}5\cdot 10^{-10} = 4\cdot 10^{-5}$

Το σημείο της ογκομέτρησης με pH = 5 είναι πριν από το ισοδύναμο σημείο και επομένως σχηματίζεται ρυθμιστικό διάλυμα.

(mol) $HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$

$0{,}8V$ $0{,}8V'$ –

$-0{,}8V'$ $-0{,}8V'$ $0{,}8V'$

$0{,}8\cdot(V - V')$ – $0{,}8V'$

$[H_3O^+] = K_a\cdot(V - V')/V'$, $10^{-5} = 4\cdot 10^{-5}\cdot(V - V')/V'$

Επομένως: $4V - 4V' = V'$, $V' = 0{,}8\cdot V$

Το % του CH_3COOH έχει εξουδετερωθεί όταν το ογκομετρούμενο διάλυμα έχει pH = 5 είναι:

$(0{,}8V'/0{,}8V)\cdot 100 = 80\%$.

7.55. α) Στο μέσο της ογκομέτρησης διαλύματος ασθενούς οξέος με πρότυπο διάλυμα ισχυρής βάσης, ισχύει: pH = pK_a (θέλει απόδειξη). Για το CH_3COOH, $K_a = 10^{-5}$ και άρα, pK_a = 5. Επομένως, η καμπύλη (2) ανήκει στο διάλυμα του CH_3COOH και η καμπύλη (1) στο διάλυμα του HCOOH.

β) i. Από τις καμπύλες παρατηρούμε ότι η ποσότητα του πρότυπου διαλύματος για τις δύο ογκομετρήσεις είναι η ίδια: $n = 0{,}2\cdot 0{,}02 = 4\cdot 10^{-3}$ mol. Με βάση τις στοιχειομετρίες των δύο αντιδράσεων προκύπτει ότι και οι ποσότητες (σε mol) των δύο οξέων θα είναι επίσης ίσες. Αφού τα δύο ογκομετρούμενα διαλύματα έχουν και ίσους όγκους, θα έχουν και τις ίδιες συγκεντρώσεις ($c_1 = c_2 = 0{,}2$ M). Από την καμπύλη (1) για το διάλυμα του HCOOH και για το μέσο της ογκομέτρησης, έχουμε pH = pK_a = 4 και άρα K_a(HCOOH) = 10^{-4}.

γ) Ο όγκος του διαλύματος του CH_3COOH είναι: $V_2 = n/c = 4\cdot 10^{-3}/0{,}2 = 0{,}02$ L ή 20 mL και επομένως $V_1 = 20$ mL, οπότε στο ισοδύναμο σημείο ο όγκος του διαλύματος θα είναι 20 + 20 = 40 mL και η συγκέντρωση του άλατος (HCOONa) θα είναι $4\cdot 10^{-3}/0{,}04 = 0{,}1$ M.

Από τη διάσταση του άλατος, την υδρόλυση των ιόντων $HCOO^-$ ($K_b = 10^{-10}$) και τη θεώρηση της κατάλληλης προσέγγισης προκύπτει τελικά: pH = 8,5.

7.56. α) i. Πρόκειται για αντίδραση εξουδετέρωσης που είναι εξώθερμη και το παραγόμενο ποσό θερμότητας αυξάνει τη θερμοκρασία του διαλύματος. ii. Το συνολικά παραγόμενο ποσό θερμότητας αυξάνεται μέχρι την ολοκλήρωση της αντίδρασης (ισοδύναμο σημείο) και επομένως η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνεται συνεχώς. Μετά το ισοδύναμο σημείο η αντίδραση έχει ολοκληρωθεί και δεν παράγεται επιπλέον ποσό θερμότητας με αποτέλεσμα η επιπλέον προσθήκη πρότυπου διαλύματος (ψυχρότερο διάλυμα) να έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας. ii. 15 mL. iii. 0,5 M.

β) Στο ισοδύναμο σημείο η αντίδραση εξουδετέρωσης,

$CH_3COOH(aq) + NH_3(aq) \rightarrow CH_3COONH_4(aq)$,

έχει ολοκληρωθεί και στο διάλυμα περιέχεται μόνο $CH_3COONH_4(aq)$, που διίσταται στα ιόντα CH_3COO^- και NH_4^+. Τα δύο αυτά ιόντα υδρολύονται μερικά:

$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

Ισχύει: $K_b(CH_3COO^-) = K_a(NH_4^+) = 5\cdot 10^{-10}$ και επομένως το διάλυμα θα είναι ουδέτερο (pH = 7, στους 25°C).

γ) Τα 0,015 mol CH_3COOH αντιδρούν με 0,015 mol NH_3 και παράγονται 0,6 kJ. Επομένως, κατά την αντίδραση 1 mol NH_3 με 1 mol CH_3COOH θα ελευθερώνονται 0.6/0,015 = 40 kJ. Επομένως, $\Delta H = -40$ kJ.

7.57. α) 0,125 M, β) 20 mL, γ) 0,08 M, δ) 4,8% w/v.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 7

1. Β. **2.** Δ. **3.** Γ. **4.** Γ. **5.** Β. **6.** Γ. **7.** Β. **8.** Β. **9.** Δ.
10. Γ. **11.** Α. **12.** Β.
13. Επιλογή i.

Στα διαλύματα Δ1 και Δ2 το pH είναι το ίδιο και επομένως το ασθενές οξύ θα έχει τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, δηλαδή $c_1 > c_2$. Έστω V οι όγκοι των δύο διαλυμάτων Δ1 και Δ2.

(mol) $HB + NaOH \rightarrow NaB + H_2O$

$c_1 \cdot V = c \cdot V_1$

(mol) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$c_2 \cdot V = c \cdot V_2$

Καθώς $c_1 > c_2$ θα ισχύει: $V_1 > V_2$.

14. α) Αν το οξύ είναι ισχυρό (HA) στο ισοδύναμο σημείο θα υπάρχει μόνο το άλας (NaA) του οποίου κανένα ιόν δεν υδρολύεται με αποτέλεσμα το pH στο ισοδύναμο σημείο να είναι ίσο με το 7 (25°C). Αν το οξύ είναι ασθενές (HA) το άλας NaA στο ισοδύναμο σημείο θα διίσταται σε Na^+ και A^- από τα οποία το ιόν A^- λειτουργεί ως ασθενής βάση: $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$. Έτσι, το pH του διαλύματος θα είναι μεγαλύτερο του 7. Με άλλα λόγια το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι ίσο με 7 αν το HA είναι ισχυρό και μεγαλύτερο του 7 αν το HA είναι ασθενές. Επομένως η καμπύλη Β είναι λανθασμένη.

β) Με βάση τα παραπάνω η καμπύλη που αντιστοιχεί σε ασθενές οξύ θα είναι η Α.

γ) Το pH = ω θα αντιστοιχεί σε μεγάλη προσθήκη περίσσειας NaOH 10^{-3} M και άρα το pH θα τείνει στο pH του διαλύματος αυτού:

$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

10^{-3} M $\quad\quad$ 10^{-3} M

$[OH^-] = 10^{-3}$ M, pOH = 3, pH = 11 = ω.

15. α) $H\Delta + H_2O \rightleftharpoons \Delta^- + H_3O^+$

$$K_a(H\Delta) = \frac{[H_3O^+]\cdot[\Delta^-]}{[H\Delta]} = 12\cdot10^{-6} = 1{,}2\cdot10^{-5}$$

β) (M) $NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$\quad\quad$ 0,2 $\quad$ 0,2 $\quad$ 0,2

(M) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

0,2 – x ≈ 0,2 M $\quad\quad$ x $\quad\quad$ x

$$K_a(NH_4^+) = \frac{K_w}{K_b(NH_3)} = \frac{10^{-14}}{2\cdot10^{-5}} = \frac{x^2}{0{,}2},$$

$x = [H_3O^+] = 10^{-5}$ M.

$$K_a(H\Delta) = 1{,}2\cdot10^{-5} = [H_3O^+]\cdot\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]},$$

$$\frac{[\Delta^-]}{[H\Delta]} = \frac{1{,}2\cdot10^{-5}}{10^{-5}} = 1{,}2$$

16. Γ1. α) c = 0,2 M. β) pH = 6.

Γ2. α) 20 mL.

β) pH = 4,5.

Γ3. 1η ογκομέτρηση: Δείκτης i. Περιοχή αλλαγής χρώματος 10-12. Το pH στο ισοδύναμο σημείο (ίσο με 9,5) είναι πιο κοντά στην περιοχή αλλαγής χρώματος. 2η ογκομέτρηση: Δείκτης iii. Περιοχή αλλαγής χρώματος 2,5-4,5. Το pH στο ισοδύναμο σημείο (ίσο με 4,5) είναι οριακά στην περιοχή αλλαγής χρώματος.

Γ4. Ουδέτερο. $K_a = K_b$.

Γ5. Θα αυξάνεται. Η αντίδραση $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ (εξουδετέρωση) είναι εξώθερμη και η θερμοκρασία του διαλύματος θα αυξάνεται συνεχώς (μέχρι το ισοδύναμο σημείο θα παράγεται θερμότητα).

17. α) Στο ισοδύναμο σημείο (πλήρης εξουδετέρωση) υπάρχουν 0,001 mol άλατος που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 0,001/0,05 = 0,02 M. Από την υδρόλυση του ανιόντος: pH = 8.

β) Στα 10 g γιαούρτι περιέχονται 0,001 mol γαλακτικού οξέος = 0,09 g και επομένως στα 100 g γιαούρτι αντιστοιχούν 0,9 g γαλακτικού οξέος. Επομένως: 0,9 %w/w.

8. ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΑ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ

8.1. $5\cdot10^{-3}$ mol.

8.2. $5\cdot10^{-3}$ mol.

8.3. $5\cdot10^{-3}$ mol.

8.4. α) 3, β) 1800 mL νερού, $\sqrt{10}/10$, γ) 4:1.

8.5. α) 2,5, 8,5 και 13, β) 5 L, γ) 5/11 L.

8.6. α) i. 0,02 M, ii. καμία, pH = 2.

β) pH = 2, $a = 10^{-3}$, γ) pH = 5.

8.7. α) 0,1 M, 10^{-5}, β) 560 mL, γ) 5,5.

8.8. α) i. 0, ii. $2\cdot10^{-5}$, β) 5, γ) 9.

8.9. α) $5\cdot10^{-3}$ mol, β) 0,01 mol, γ) 0,02 mol.

8.10. α) Με την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων:

$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$0{,}2\cdot V_1 \quad 0{,}2\cdot V_2$

Διερεύνηση:

i. $0{,}2\cdot V_1 = 0{,}2\cdot V_2$. Θα έχουμε τελικά μόνο NH_3 που από τον ιοντισμό της δίνει pH > 7.

ii. $2\cdot V_1 < 0{,}2\cdot V_2$. Θα έχουμε NH_3 καθώς και την περίσσεια του NaOH, οπότε πάλι pH > 7.

iii. $2\cdot V_1 > 0{,}2\cdot V_2$. Θα έχουμε την περίσσεια του NH_4Cl καθώς και NH_3 (ρυθμιστικό διάλυμα).

Έστω ότι ισχύει η 1η περίπτωση, οπότε $0{,}2\cdot V_1 = 0{,}2\cdot V_2$ και άρα $V_1 = V_2$. Το τελικό διάλυμα θα περιέχει NH_3 σε συγκέντρωση $0{,}2\cdot V_1/(V_1 + V_2) = 0{,}1$ M και το NaCl που δεν συμμετέχει στην τιμή του pH. Από τον ιοντισμό της NH_3 υπολογίζουμε ότι: pH = 11. Καθώς θέλουμε για το τελικό διάλυμα να έχει pH = 10, θα πρέπει να αντιδρά όλη η ποσότητα του NaOH, δηλαδή θα ισχύει η τρίτη περίπτωση.

$NH_4Cl \; + \; NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$0{,}2\cdot V_1 > \; 0{,}2\cdot V_2$

Τελικά θα περισσεύει NH_4Cl σε συγκέντρωση $c_o = 0{,}2\cdot(V_1 - V_2)/(V_1 + V_2)$ (1) και θα παραχθεί NH_3 σε συγκέντρωση $c_\beta = 0{,}2\cdot V_2/(V_1 + V_2)$ (2). Για το ρυθμιστικό αυτό διάλυμα θα ισχύει: $[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o)$ (3). Αντικαθιστώντας τις εξισώσεις (1) και (2) στην (3) προκύπτει μετά από πράξεις: $V_1/V_2 = 11/10$.

β) Με βάση την προηγούμενη διερεύνηση προκύπτει ότι για να έχει το τελικό διάλυμα pH = 12 θα πρέπει να έχουμε περίσσεια NaOH. Δηλαδή:

$NH_4Cl \; + \; NaOH \rightarrow NH_3 + H_2O + NaCl$

$0{,}2\cdot V_1 < \; 0{,}2\cdot V_2$

Για την περίσσεια του NaOH: $c_1 = 0{,}2\cdot(V_2 - V_1)/(V_1 + V_2)$

Για την NH_3: $c_2 = 0{,}2\cdot V_1/(V_1 + V_2)$. Εφαρμόζουμε την Ε.Κ.Ι. (το pH θα καθορίζεται από την συγκέντρωση της περίσσειας του NaOH). Θα ισχύει: $0{,}2\cdot(V_2 - V_1)/(V_1 + V_2) = 0{,}01$. Μετά από πράξεις, προκύπτει: $V_1/V_2 = 19/21$.

γ) Δεν μπορεί να ισχύει.

8.11. α) 2 : 1, β) 1 : 1, γ) 1 : 3.

8.12. 86,8% w/w.

8.13. α) $\sqrt{10}$, β) 8,5, γ) 5.

8.14. α) 10^{-4}, ii. 0,01 M,

β) i. 1:10, ii. $10^{-2,5}$, $10^{-2,5}$, $10^{-11,5}$, γ) 0,1 mol.

8.15. α) i. 10^{-4}, 0,01 M, β) 1:10, γ) 0,1 mol.

8.16. α) i. 0,3 M, ii. 40 mL, β) i. 5, ii. 58,8 mL, γ) 9.

8.17. α) i. 1%, 10^{-4}, ii. HB > HA.
β) 4 mL, 50%. γ) 1 L.
8.18. α) Το HA (ισχυρό οξύ).
β) 0,1 M, 10^{-5}. γ) 25 mL.
8.19. α) 0,1 M και 0,2 M, β) pH = 1, γ) $[H_3O^+] = 2\cdot10^{-5}$ M, $[OH^-] = 5\cdot10^{-10}$ M, $[Cl^-] = 1/30$ M, $[Na^+] = 1/15$ M και $[CH_3COO^-] = 1/30$ M.
8.20. x = 2.
8.21. α) i. 13, ii. 10^{-4}. β) 9. γ) i. 200 mL, ii. το ερυθρό του μεθυλίου.
8.22. 100 mL.
8.23. α) i. HA + NaOH → NaA + H_2O
ii. 12 mL, iii. ασθενές, γιατί στο ισοδύναμο σημείο ισχύει: pH > 7, iv. 10^{-4}, β) i. 2,7 g/L, ii. κακής ποιότητας.
8.24. α) Διάλυμα $Δ_1$:

$$K_a(HA) = \frac{(10^{-3,5})^2}{0,2} = 5\cdot10^{-7}$$

Μετά την ανάμιξη των δύο διαλυμάτων: HA 0,1 M, HB 0,1 M.
$[HA] \approx 0,1$ M, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx 0,1$ M, $[B^-] = y$.

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{0,1},\ x\cdot(x+y) = 5\cdot10^{-8}\ (1)$$

$$K_a(HB) = \frac{y(x+y)}{0,1},\ y\cdot(x+y) = K_a(HB)\cdot0,1\ (2)$$

$(x + y)^2 = 5\cdot10^{-8} + K_a(HB)\cdot0,1 = 6,25\cdot10^{-8}$
$K_a(HB) = 1,25\cdot10^{-7}$
β) Έστω V(L) ο όγκος του νερού που πρέπει να προσθέσουμε. Οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$c_1(HA) = \frac{0,02}{0,2+V}\ (3),\ c_2(HB) = \frac{0,02}{0,2+V}\ (4)$$

$[HA] \approx c_1$, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx c_2$, $[B^-] = y$

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{c_1},\quad x\cdot(x+y) = c_1\cdot5\cdot10^{-7}\ (5)$$

$$K_a(HB) = 1,25\cdot10^{-7} = \frac{y(x+y)}{c_2},\quad y\cdot(x+y) = c_2\cdot1,25\cdot10^{-7}\ (6)$$

$(x + y)^2 = 10^{-8} = (50c_1 + 12,5c_2)\cdot10^{-8}$, $50c_1 + 12,5c_2 = 1$
Από (3), (4), (5), (6): $V = 1,05$ L.
γ) Στο αρχικό διάλυμα ($Δ_2$):

$$x = \frac{5\cdot10^{-8}}{2,5\cdot10^{-4}} = 2\cdot10^{-4},\ \alpha(HA) = \frac{2\cdot10^{-4}}{0,1} = 2\cdot10^{-3}$$

Έστω V(L) ο όγκος του νερού που πρέπει να προσθέσουμε. Οι τελικές συγκεντρώσεις θα είναι:

$$c_1(HA) = \frac{0,02}{0,2+V},\ c_2(HB) = \frac{0,02}{0,2+V}$$

$[HA] \approx c_1$, $[A^-] = x$, $[H_3O^+] = x + y$, $[HB] \approx c_2$, $[B^-] = y$.

$$K_a(HA) = 5\cdot10^{-7} = \frac{x(x+y)}{c_1} = 4\cdot10^{-3}\cdot(x+y)$$

$x + y = 1,25\cdot10^{-4}$ M
$(x + y)^2 = 10^{-8} = (50c_1 + 12,5c_2)\cdot10^{-8}$
Τελικά: $V = 0,6$ L (600 mL).
δ) Γενικά, διακρίνουμε 3 περιπτώσεις: 1) Η ποσότητα του $Ba(OH)_2$ να μην επαρκεί για την εξουδετέρωση των 2 οξέων. 2) Η ποσότητα του $Ba(OH)_2$ να είναι ακριβώς αυτή που απαιτείται για την εξουδετέρωση. 3) Περίσσεια $Ba(OH)_2$.
Καθώς δεν αποκλείεται αρχικά καμία περίπτωση, εξετάζουμε την περίπτωση 2: Γράφουμε τις εξουδετερώσεις των δύο οξέων και τελικά έχουμε BaA_2 0,05 M και BaB_2 0,05 M. Γράφουμε τις υδρολύσεις των ιόντων A^- και B^- και μετά την εφαρμογή της Ε.Κ.Ι.: pH = 10. Άρα, για να έχουμε pH = 12, θα ισχύει η περίπτωση 3. Τελικά: $2,1\cdot10^{-2}$ mol $Ba(OH)_2$.
8.25. Κατά την ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα HCl ογκομετρείται το άλας NaA με βάση την αντίδραση:
NaA + HCl → HA + NaCl. Από την καμπύλη Ι υπολογίζουμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (Α) έχουν προστεθεί $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol HCl και επομένως η ποσότητα του NaA στο ογκομετρούμενο διάλυμα είναι επίσης $5\cdot10^{-3}$ mol.
Κατά την ογκομέτρηση με το πρότυπο διάλυμα NaOH έχουμε την αντίδραση: HA + NaOH → NaA + H_2O. Από την καμπύλη ΙΙ υπολογίζουμε ότι μέχρι το ισοδύναμο σημείο (Β) έχουν προστεθεί $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol NaOH και επομένως η ποσότητα του HA στο ογκομετρούμενο διάλυμα είναι επίσης $5\cdot10^{-3}$ mol. Η συγκέντρωση του HA στο ισοδύναμο σημείο Α είναι: $(5\cdot10^{-3} + 5\cdot10^{-3})/0,1 = 0,1$ M. Η συγκέντρωση του NaA στο ισοδύναμο σημείο Β είναι: $(5\cdot10^{-3} + 5\cdot10^{-3})/0,1 = 0,1$ M.
Από τον ιοντισμό του HA και τη θεώρηση των σχετικών προσεγγίσεων προκύπτει:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_1^2}{0,1},\ [H_3O^+]_1^2 = K_a\cdot0,1\ (1)$$

Επίσης, από τη διάσταση του άλατος NaA και την υδρόλυση του ιόντος A^- προκύπτει:

$$\frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{[OH^-]_2^2}{0,1},\ [OH^-]_2^2 = \frac{10^{-15}}{K_a},\ [H_3O^+]_2^2 = K_a\cdot10^{-13}\ (2).$$

Με διαίρεση κατά μέλη των (1) και (2): $\frac{[H_3O^+]_1}{[H_3O^+]_2} = 10^6$.
Από την τελευταία σχέση με λογαρίθμηση προκύπτει: $pH_2 - pH_1 = 6$.
8.26. Δ1. α) pH = 3.
β) $\alpha = 10^{-3}$.
γ) $[H_3O^+] = [A^-] = 10^{-3}$ M, $[OH^-] = 10^{-11}$ M, δ) $V(H_2O) = 14,85$ L.
Δ2. x = 2, β) 50 mL, γ) pH = 8,5.
8.27. Δ1. α) pH = 1, β) $K_a = 10^{-5}$. Δ2. pH = 3,5. Δ3. $V_1/V_2 = 1/2$. Δ4. Σταθερό (με την αραίωση ενός ρυθμιστικού διαλύματος το pH παραμένει το ίδιο, καθώς ο λόγος $c_β/c_o$ δεν μεταβάλλεται).
8.28. Δ1. α) $\alpha = 3/11$, β) $K_c = 0,125$, γ) εξώθερμη (με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία οδεύει προς τα αριστερά).
Δ2. $K_b = 10^{-5}$.
Δ3. 0,01 mol HCl.
Δ4. α) $[Δ^-] / [HΔ] = 10$, β) κόκκινο (περιοχή αλλαγής 7 - 9).
8.29. α) HA + H_2O ⇌ A^- + H_3O^+
O B B O
β) i. 3, ii. 9,9 L, iii. 100 mL.
γ) i. 11,5, ii. 10.
δ) i. 25 mL, ii. 7.
ε) i. 25 mL, ii. 5, iii. κατάλληλος.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (1): pH

Θέμα Α
Α1. Γ. **Α2.** Γ. **Α3.** Β. **Α4.** Α.
Α5. Α: Σ, Β: Σ, Γ: Λ, Δ: Σ, Ε: Λ.

Α6. Επίδραση κοινού ιόντος έχουμε όταν σε διάλυμα ασθενούς ηλεκτρολύτη προσθέσουμε άλλο ηλεκτρολύτη (συνήθως ισχυρό) που να έχει κοινό ιόν με τον ασθενή ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση αυτή, ο βαθμός ιοντισμού μειώνεται, λόγω μετατόπισης της ισορροπίας ιοντισμού του ασθενούς ηλεκτρολύτη προς τα αριστερά, σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier.

Έστω ότι σε διάλυμα CH_3COOH προστίθεται ποσότητα $CH_3COONa(s)$ χωρίς μεταβολή του όγκου του διαλύματος και υπό σταθερή θερμοκρασία.

$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$

Παρατηρούμε ότι με την προσθήκη CH_3COO^- και σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier, η ισορροπία ιοντισμού του CH_3COOH μετατοπίζεται προς την πλευρά των μορίων, που δεν έχουν ιοντιστεί. Η μετατόπιση αυτή θα επιφέρει: α) μείωση του βαθμού ιοντισμού του οξέος, μείωση της $[H_3O^+]$ και άρα αύξηση του pH (αύξηση της $[OH^-]$) καθώς και αύξηση της $[CH_3COO^-]$. Η τιμή της σταθεράς K_a δε θα μεταβληθεί.

Θέμα Β

Β1. α) Σωστή επιλογή η 2.

β) Ο ιοντισμός του HCl είναι πλήρης:

$HCl(aq) + H_2O(\ell) \rightarrow Cl^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Αντίθετα, ο ιοντισμός του CH_3COOH είναι μερικός καθώς πρόκειται για ασθενές οξύ:

$CH_3COOH(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq)$

Η προσθήκη H_2O δεν μεταβάλλει την ποσότητα των ιόντων $H_3O^+(aq)$ καθόσον ο ιοντισμός είναι πλήρης. Αντίθετα, η αραίωση του δεύτερου διαλύματος αυξάνει τον ιοντισμό του $CH_3COOH(aq)$, σύμφωνα με το νόμο αραίωσης του Ostwald, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ποσότητα των ιόντων $H_3O^+(aq)$. Έτσι, η συγκέντρωση των ιόντων $H_3O^+(aq)$ είναι μεγαλύτερη στο αραιωμένο διάλυμα CH_3COOH σε σχέση με το αραιωμένο διάλυμα HCl.

Β2. α) $ClCH_2COOH$: $1{,}4\cdot10^{-3}$, $Cl_2CHCOOH$: $5{,}1\cdot10^{-3}$, CH_3COOH: $1{,}8\cdot10^{-5}$, CH_3CH_2COOH: $1{,}3\cdot10^{-5}$.

β) Το −Cl παρουσιάζει −Ι επαγωγικό φαινόμενο που αποσύρει αρνητικά φορτία προς το μέρος του με αποτέλεσμα το άτομο Ο του −ΟΗ να είναι πιο θετικά φορτισμένο και η απόσπαση H^+ να είναι ευχερέστερη και το οξύ ισχυρότερο. Μάλιστα, η εισαγωγή επιπλέον ατόμου Cl ενισχύει το φαινόμενο. Αντίθετα, η εισαγωγή της ομάδας $-CH_3$ που παρουσιάζει +Ι επαγωγικό φαινόμενο έχει ως αποτέλεσμα το άτομο Ο του −ΟΗ να είναι πιο αρνητικά φορτισμένο, η απόσπαση H^+ να είναι δυσχερέστερη και το οξύ ασθενέστερο.

Β3. α) Στο ισοδύναμο σημείο των δύο ογκομετρήσεων, έχουμε:

(mol) $HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$

$c_1\cdot V = c\cdot V_1$ $c_1\cdot V$

(mol) $HB + NaOH \rightarrow NaB + H_2O$

$c_2\cdot V = c\cdot V_2$ $c_2\cdot V$

Από το διάγραμμα προκύπτει ότι: $V_2 > V_1$ και επομένως $c_2 > c_1$.

β) Στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του διαλύματος του ΗΑ το pH είναι ίσο με 7, που σημαίνει ότι το ιόν A^- δεν λειτουργεί ως βάση και επομένως προέρχεται από ισχυρό οξύ. Αντίθετα, στο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης του διαλύματος του ΗΒ το pH είναι μεγαλύτερο από το 7, που σημαίνει ότι το ιόν B^- υδρολύεται και επομένως προέρχεται από ασθενές οξύ. Έτσι, το ΗΑ είναι ισχυρότερο από το ΗΒ.

Β4. α) Επιλογή Β.

β) Το NH_4Cl διίσταται πλήρως και το ιόν NH_4^+ υδρολύεται:

$NH_4Cl \rightarrow NH_4^+ + Cl^-$

$NH_4^+(aq) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_3(aq) + H_3O^+(aq)$, $\Delta H^o > 0$

Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier. Έτσι, η $[H_3O^+]$ θα αυξηθεί.

Θέμα Γ.

Γ1. Έστω c_1 και c_2 οι συγκεντρώσεις των αλάτων NaCl και Na_2SO_4, αντίστοιχα.

(M) $NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$

c_1 c_1 c_1

(M) $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

c_2 $2c_2$ c_2

Ισχύουν: $[Na^+] = c_1 + 2c_2 = 0{,}05$ M και $[SO_4^{2-}] = c_2 = 0{,}01$ M.

Άρα: $c_1 = 0{,}03$ M $= [Cl^-]$.

Γ2. Η σταθερά K_c της ισορροπίας είναι:

$$K_c = \frac{[HCOO^-]}{[HCOOH]\cdot[OH^-]} \quad (1)$$

Η σταθερά ιοντισμού του HCOOH είναι:

$$K_a = \frac{[HCOO^-]\cdot[H_3O^+]}{[HCOOH]} \quad (2)$$

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές εξισώσεις:

$$K_c = \frac{K_a}{[H_3O^+][OH^-]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{2\cdot10^{-4}}{10^{-14}} = 2\cdot10^{10}$$

Γ3. α) Για το H_2O: $n = 3{,}6/18 = 0{,}2$ mol.

(mol) $N_xO_y(g) + (3x+2y)/2H_2(g) \rightarrow xNH_3(g) + yH_2O(g)$

$0{,}1$ $[(3x+2y)/2]\cdot0{,}1$ $x\cdot0{,}1$ $y\cdot0{,}1$

Ισχύει: $0{,}1y = 0{,}2$, $y = 2$.

Επίσης ισχύει: $(3x+2y)/2\cdot0{,}1 = 0{,}35$ και επομένως: $x = 1$.

Επομένως, το οξείδιο έχει τύπο: NO_2.

β) Η ποσότητα της NH_3 που παράχθηκε είναι 0,1 mol και επομένως η συγκέντρωσή της είναι $c = 0{,}1/2 = 0{,}05$ M.

(M) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$

$0{,}05 - \omega \approx 0{,}05$ ω $\omega = 10^{-3}$ M (από pH = 11)

$\alpha = \omega/0{,}05 = 0{,}02$.

$K_b = 10^{-6}/0{,}05 = 2\cdot10^{-5}$.

Γ4. Τελικές συγκεντρώσεις:

CH_3COOH: $0{,}2\cdot0{,}2 = c\cdot0{,}4$, $c = 0{,}1$ M

HCl: $0{,}2\cdot0{,}2 = c\cdot0{,}4$, $c = 0{,}1$ M

(M) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$

$0{,}1 - y$ y y

(M) $HCl + H_2O \rightleftharpoons Cl^- + H_3O^+$

$0{,}1$ $0{,}1$ $0{,}1$

$[H_3O^+] = 0{,}1 + y \approx 0{,}1$ M, pH = 1

Θέμα Δ

Δ1. α) Το διάλυμα Δ_1 είναι ρυθμιστικό για το οποίο ισχύει: $[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o) = 2\cdot10^{-5}\cdot(1/0{,}2) = 10^{-4}$ και άρα $pH_\alpha = 10$.

β) Με την ανάμιξη 100 mL διαλύματος Δ1 με V(L) διαλύματος Δ2 προκύπτει νέο ρυθμιστικό διάλυμα στο οποίο τα δύο συστατικά έχουν συγκεντρώσεις έστω c_β και c_o. Θα ισχύουν:

$0{,}1\cdot1 + 0{,}1\cdot V = c_\beta\cdot(0{,}1 + V)$ (1) και

$0{,}2\cdot0{,}1 + 2\cdot V = c_o\cdot(0{,}1 + V)$ (2)

Για το νέο ρυθμιστικό διάλυμα που προκύπτει θα ισχύει: $[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o)$, $10^{-5} = 2\cdot10^{-5}\cdot(c_\beta/c_o)$ και επομένως $c_o = 2\cdot c_\beta$ (3).

Από τις σχέσεις (1), (2) και (3), προκύπτει: $V = 0{,}1$ L ή 100 mL.

γ) Με τη συνεχή προσθήκη (θεωρητικά άπειρη) διαλύματος Δ_2 στο διάλυμα Δ_1 οι δύο συγκεντρώσεις θα τείνουν στις συγκεντρώσεις του Δ_2, οπότε: $[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o) = 2\cdot10^{-5}\cdot(0{,}1/2) = 10^{-6}$ και άρα pH = 8.

Δ2. Με την προσθήκη του διαλύματος HCl 0,1 M έχουμε:

$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
$0,1 \quad 0,1\cdot V \quad 0,02$
Η NH_3 είναι σε περίσσεια. Αν είχαμε πλήρη αντίδραση θα προέκυπτε το άλας NH_4Cl που λόγω υδρόλυσης του NH_4^+ θα έδινε όξινο pH. Αν είχαμε περίσσεια HCl θα είχαμε και το παραγόμενο NH_4Cl, οπότε το pH θα ήταν και πάλι όξινο.
$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$
$0,1 \quad 0,1\cdot V \quad 0,02$
$-0,1\cdot V \quad -0,1\cdot V \quad 0,1\cdot V$
Τελικά, θα προκύψει και πάλι ρυθμιστικό διάλυμα με συγκεντρώσεις:
$c_o = (0,02 + 0,1\cdot V)/(0,1 + V)$ (4) και
$c_\beta = (0,1 - 0,1\cdot V)/(0,1 + V)$ (5).
Για το διάλυμα αυτό θα ισχύει:
$[OH^-] = K_b\cdot(c_\beta/c_o)$ (6).
Από τις σχέσεις (4), (5) και (6) προκύπτει: $V = 0,6$ L ή 600 mL.
Δ3. Με την προσθήκη του διαλύματος NaOH 0,1 M έχουμε την αντίδραση:
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$
$0,2 \quad 0,1\cdot V \quad 0,01$
Στην αντίδραση αυτή το NaOH είναι σε περίσσεια. Αν είχαμε πλήρη αντίδραση θα προέκυπτε αποκλειστικά NH_3 που θα έδινε pH < 12 (δεν μπορούμε να υπολογίσουμε ακριβώς το pH αλλά μπορούμε να δούμε ότι είναι μικρότερο από 12). Επομένως:
$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$
$0,02 \quad 0,1\cdot V \quad 0,1$
$-0,02 \quad -0,02 \quad 0,02$
Τελικά, θα προκύψει διάλυμα στο οποίο τα δύο συστατικά (NaOH και NH_3) έχουν συγκεντρώσεις, αντίστοιχα:
$c_1 = (0,1\cdot V - 0,02)/(0,1 + V)$ (7) και
$c_2 = 0,12/(0,1 + V)$ (8).
Μετά την Ε.Κ.Ι. και τη θεώρηση των προσεγγίσεων προκύπτει: $V \approx 233,3$ mL.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (2): pH

Θέμα Α
Α1. Δ. **Α2.** Β. **Α3.** Δ. **Α4.** Γ.
Α5. α) Σ, β) Λ, γ) Σ, δ) Σ, ε) Σ.
Θέμα Β
Β1. α) ΗΑ ισχυρότερο. β) το διάλυμα Α έχει μικρότερο pH.
Β2. α) i. με ανάμιξη διαλυμάτων NH_3 και NH_4Cl και ii. με μερική εξουδετέρωση του διαλύματος NH_3 από το διάλυμα HCl, β) Βλ. θεωρία.
Β3. Βλ. θεωρία.
Β4. Τα αλογόνα ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα, κατά σειρά από πάνω προς τα κάτω: F, Cl, Br, I. Με τη σειρά αυτή αυξάνεται και η ατομική ακτίνα που παίζει τον καθοριστικό ρόλο στην ισχύ του δεσμού Η – Χ. Έτσι, με την αύξηση της ατομικής ακτίνας ο δεσμός Η – Χ γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Ως αποτέλεσμα, το οξύ γίνεται ισχυρότερο και η σταθερά K_a αυξάνεται. Στα οξέα του τύπου ΗΟΧ παίζει σημαντικό ρόλο η ηλεκτραρνητικότητα του αλογόνου που ακολουθεί τη σειρά: Cl > Br > I. Έτσι, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το αλογόνο το −Ι επαγωγικό φαινόμενο είναι πιο έντονο και η ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο οξυγόνο μειώνεται, οπότε ο δεσμός Ο – Η γίνεται ασθενέστερος και η απόσπαση του H^+ ευχερέστερη. Ως αποτέλεσμα, το οξύ γίνεται ισχυρότερο και η σταθερά K_a αυξάνεται.
Θέμα Γ.
Γ1. α) $c = 1$ M, pH = 10.
β) pH = 6.
γ) $[K^+] = 0,4$ M, $[Cl^-] = 0,2$ M, $[A^-] = 0,2$ M, $[H_3O^+] = 3\cdot10^{-6}$ M, $[OH^-] = 1/3\cdot10^{-8}$ M.
Γ2. Έστω c M η συγκέντρωση του διαλύματος.
(M) $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$
$c - x \approx c \quad x \quad x = 10^{-5}$ (από pH = 9, pOH = 5)
$K_b = x^2/c \Rightarrow c = 10^{-10}/10^{-8} = 10^{-2}$ M
Στα 120 mL 0,36 g κωδεΐνης
1000 mL (= 1 L) y = 3 g/L
$n = m/M_r \Rightarrow M_r = 3/10^{-2} = 300$
Θέμα Δ. α) Για το αρχικό (ρυθμιστικό) διάλυμα θα ισχύει: $10^{-5} = K_a\cdot(c_1/0,1)$ (1). Αντίδραση εξουδετέρωσης:
$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
$0,05\cdot c_1 \quad 5\cdot10^{-3} \quad 0,005$
$-0,05\cdot c_1 \quad -0,05\cdot c_1 \quad 0,05\cdot c_1$
$- \quad - \quad 0,05\cdot(c_1 + 0,1)$
Ισχύει: $0,05\cdot c_1 = 5\cdot10^{-3}$, $c_1 = 0,1$ M. Από την (1): $K_a = 10^{-5}$.
β) Στο ισοδύναμο σημείο υπάρχει μόνο το NaA 0,1 M.
$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$0,1 - x \quad x \quad x$
$K_b(A^-) = 10^{-14}/10^{-5} = 10^{-9}$. Επίσης: $10^{-9} = x^2/0,1$, pH = 9.
γ) Το pH = 6 αντιστοιχεί πριν το τελικό σημείο της ογκομέτρησης και επομένως θα υπάρχει περίσσεια ΗΑ:
$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
$0,005 \quad 0,1\cdot V \quad 0,005$
$-0,1\cdot V \quad -0,1\cdot V \quad +0,1\cdot V$
Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε, ΗΑ σε συγκέντρωση $c_3 = (0,005 - 0,1\cdot V)/(0,05 + V)$ και NaA σε συγκέντρωση $(0,005 + 0,1\cdot V)/(0,05 + V)$. Θα ισχύει: $10^{-6} = 10^{-5}\cdot(c_3/c_4)$. Με αντικατάσταση των c_3 και c_4, προκύπτει: $V = 40,9$ mL.
δ) Το pH = 12 αντιστοιχεί μετά το τελικό σημείο της ογκομέτρησης και επομένως θα υπάρχει περίσσεια NaOH:
$HA + NaOH \rightarrow NaA + H_2O$
$0,005 \quad 0,1\cdot V' \quad 0,005$
$-0,005 \quad -0,005 \quad +0,005$
Στο τελικό διάλυμα θα έχουμε NaOH με $c_5 = (0,1\cdot V' - 0,005)/(0,05 + V')$ και NaA με $c_6 = 0,1/(0,05 + V')$.
$NaA \rightarrow Na^+ + A^-$
$0,1 \quad 0,1 \quad 0,1$
$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$
$c_5 \quad c_5 \quad c_5$
$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$
$0,1 - y \quad y \quad y + c_5$
$[OH^-] = c_5 + y \approx c_5 = 0,01$ (από pH = 12) και επομένως: $(0,1\cdot V' - 0,005)/(0,05 + V') = 0,01$, $V' = 61,1$ mL.
Δ2. Έστω c η συγκέντρωση του του οξέος. Ισχύει: $c = n/0,5$ (1), όπου $n = 10,05/M_r$ (2).
$HClO_x + xKOH \rightarrow KClO_x + xH_2O$
Η ποσότητα της βάσης είναι: $0,1\cdot0,05 = 5\cdot10^{-3}$ mol KOH, οπότε από τη στοιχειομετρία $5\cdot10^{-3}$ mol $HClO_x$. Έτσι, η συγκέντρωση του διαλύματος του οξέος θα είναι: $c = 5\cdot10^{-3}/25\cdot10^{-3} = 0,2$ M. Από τις σχέσεις (1) και (2): $M_r = 100,5$ και άρα: $1 + 35,5 + x\cdot16$, x = 4 ($HClO_x$). Το $HClO_x$ είναι ισχυρό οξύ και επομένως το pH στο ισοδύναμο σημείο θα είναι ίσο με 7.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (3): ΧΗΜΙΚΗ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ

Θέμα Α
Α1. Γ. **Α2.** Γ. **Α3.** Γ. **Α4.** Γ. **Α5.** Δ.

Θέμα Β

Β1. α) Επιλογή Α.

β) Με το διπλασιασμό του όγκου η συγκέντρωση του Γ αρχικά υποδιπλασιάζεται και στη συνέχεια μειώνεται επιπλέον μέχρι την αποκατάσταση της νέας χημικής ισορροπίας. Σύμφωνα με την αρχή Le Chatelier η αύξηση του όγκου (μείωση της πίεσης) έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τα περισσότερα mol των αερίων και επομένως λ = 1.

Β2. 5 < 2 < 1 < 3 < 4. Με την αύξηση της ισχύος του επαγωγικού φαινομένου μεταφέρεται αρνητικό φορτίο προς το μέρος του υποκαταστάτη, ο δεσμός Ο – Η πολώνεται και εξασθενεί με αποτέλεσμα ο όξινος χαρακτήρας να αυξάνεται. Επίσης, η εισαγωγή και δεύτερου υποκαταστάτη με −Ι επαγωγικό φαινόμενο ενισχύει το φαινόμενο και την ισχύ του οξέος. Αντίθετα, υποκαταστάτης με +Ι επαγωγικό φαινόμενο κάνει το δεσμό Ο – Η πιο ισχυρό και άρα το οξύ πιο ασθενές. Τέλος, η ένωση 4 είναι το ισχυρότερο οξύ καθώς διαθέτει δύο υποκαταστάτες με −Ι επαγωγικό φαινόμενο και παράλληλα το S που έχει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από το Ο καθώς είναι πιο κάτω στην ίδια ομάδα του Π.Π. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επιπλέον εξασθένιση του δεσμού S − Η και την αύξηση της ισχύος.

Β3. α) Επιλογή Β.

β) Με την αύξηση της θερμοκρασίας η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά, οπότε σύμφωνα με την αρχή Le Châtelier η αντίδραση προς τα δεξιά είναι ενδόθερμη, οπότε $H_{αντ} < H_{προ}$ και $\Delta H > 0$.

Β4. $K_c = 2\cdot10^{-9}$.

Β5. α) Το διάγραμμα 1.

β) Στην αρχή η $[SO_3]$ είναι ίση με το 0 και επομένως $Q_c = 0$. Καθώς η αντίδραση εξελίσσεται προς τα δεξιά η $[SO_3]$ αυξάνεται ενώ η $[SO_2]$ και η $[O_2]$ μειώνονται με αποτέλεσμα το πηλίκο αντίδρασης να αυξάνεται τείνοντας στην τιμή της σταθεράς K_c καθώς το σύστημα οδεύει προς τη χημική ισορροπία.

Θέμα Γ

Γ1. α) $\alpha = 2/3$, $K_c = 100$.

β) i. Η ποσότητα του Γ(s) αυξάνεται. ii. Η σταθερά K_c αυξάνεται.

γ) Καμία μεταβολή (δεν υπάρχει αέριο στη χημική ισορροπία).

Γ2. α) Αλκαλιμετρία, Α: προχοΐδα, Β: κωνική φιάλη.

$CH_3CH(OH)COOH + NaOH \rightarrow CH_3CH(OH)COONa + H_2O$

β) Βλέπε θεωρία, 12 mL.

γ) Όταν έχουν προστεθεί 6 mL NaOH: pH = pK_a = 4.

δ) 2,7 g/L. Ακατάλληλο διότι $c = 3\cdot10^{-2}$ M > $2{,}4\cdot10^{-2}$ M.

ε) Ναφθολοφθαλεΐνη διότι το pH στο ισοδύναμο σημείο είναι: 7 < pH < 8. Στην έναρξη της ογκομέτρησης το χρώμα του δείκτη είναι ροζ και στο τελικό σημείο πράσινο.

Θέμα Δ

Δ1. α) pH = 14, pH = 2,5, β) pH = 9, γ) pH = 1.

Δ2. $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$

$c - x \quad x \quad x$

$[HA] = c - x$, $[A^-] = x$.

$c - x = 4x$, $c = 5x = 0{,}1$, $x = 0{,}02$. $\alpha = x/c = x/5x = 0{,}2$ (δεν ισχύουν οι προσεγγίσεις !).

$K_a = x^2/(c - x) = 4\cdot10^{-4}/0{,}08 = 5\cdot10^{-3}$.

9. ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

9.1. Δ.
9.2. Β.
9.3. Β.
9.4. Α.
9.5. Α.
9.6. Γ.
9.7. Δ.
9.8. Δ.
9.9. Δ.
9.10. Γ.
9.11. Α.
9.12. Δ.
9.13. Α.
9.14. Γ.
9.15. Α.

9.16. Επιλογή Β. Στην αντίδραση (1) το H_2O_2 προκαλεί την οξείδωση του ιωδίου από −1 σε 0 ενώ στην αντίδραση (2) προκαλεί την αναγωγή του χλωρίου από +1 σε −1.

9.17. Δ.

9.18. α) Λ, β) Λ, γ) Λ, δ) Σ, ε) Σ, στ) Λ, ζ) Σ, η) Λ, θ) Σ, ι) Σ, κ) Λ.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ2.

9.19. α) −3, 0, +2 και +3. β) −1, 0, −2, +1.

9.20. α) Επιλογή iv.

β) Στην αντίδραση ανάγεται το Ο από −1 στο H_2O_2 σε −2 στο H_2O. Επομένως, θα πρέπει να υπάρχει στοιχείο που οξειδώνεται, το S από −2 στο H_2S σε 0 στο S.

9.21. Οξειδοαναγωγική. Οξειδώνεται ο C από 0 σε +2 (στο HCOONa) και ανάγεται επίσης ο C από 0 σε −2 (στη CH_3OH).

9.22. α) Χ: N_2O_4.

β) Το N από +4 στο N_2O_4 οξειδώνεται σε +5 στο HNO_3. Το ίδιο στοιχείο ανάγεται από +4 σε +2 στο NO.

9.23. α) Οξειδώνεται ο Zn από 0 σε +2 και ανάγεται το Mn από +4 σε +3.

β) $Zn + 2MnO_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2MnO(OH) + 2NH_3$

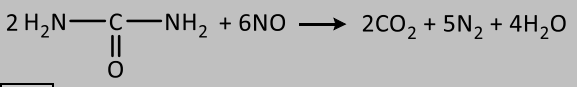
9.24. α) $6FeCl_2 + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$

β) Το $K_2Cr_2O_7$ προκαλεί την οξείδωση του Fe από +2 σε +3 και επομένως είναι το οξειδωτικό. Επίσης, ο $FeCl_2$ προκαλεί την αναγωγή του Cr από +6 σε +3 και επομένως είναι το αναγωγικό.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ2

9.25. α) C: +4, N: −3.

β) Το N οξειδώνεται από −3 σε 0 και επίσης ανάγεται από +2 σε 0.



9.26. α) Οξειδώνεται το Na από 0 σε +1 και ανάγεται το N από +5 σε 0.

β) $10Na(s) + 2KNO_3(s) \rightarrow K_2O(s) + 5Na_2O(s) + N_2(g)$

9.27. 1) $2Al + 3Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3Cu$

2) $2HNO_3 + 3H_2S \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$

3) $P_4 + 6H_2O + 10HClO \rightarrow 4H_3PO_4 + 10HCl$

4) $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$

5) $H_2O_2 + 2FeCl_2 + 2HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 2H_2O$

6) $3Cl_2 + 6KOH \rightarrow 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$

7) $3CaOCl_2 + 2NH_3 \rightarrow 3CaCl_2 + N_2 + 3H_2O$

8) $2HNO_3 + 3H_2O_2 \rightarrow 2NO + 3O_2 + 4H_2O$

9) $2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2KCl + 8H_2O$

10) $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$

11) $K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 3S + K_2SO_4 + 7H_2O$

12) $2KMnO_4 + 5SO_2 + 3H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2MnSO_4 + 5H_2SO_4 + K_2SO_4$

13) $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
14) $K_2Cr_2O_7+3SnCl_2+14HCl\rightarrow 2CrCl_3+3SnCl_4+2KCl + 7H_2O$
15) $I_2 + 10HNO_3 \rightarrow 2HIO_3 + 10NO_2 + 4H_2O$
16) $2Ca_3(PO_4)_2 + 6SiO_2 + 10C \rightarrow P_4 + 10CO + 6CaSiO_3$
17) $8NaI + 5H_2SO_4 \rightarrow 4I_2 + 4Na_2SO_4 + H_2S + 4H_2O$
18) $3HgS + 2HNO_3 + 6HCl \rightarrow 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$
19) $8NH_3 + 3Cl_2 \rightarrow 6NH_4Cl + N_2$
20) $8KMnO_4 + 3NH_3 \rightarrow 3KNO_3 + 8MnO_2 + 5KOH + 2H_2O$
21) $Cr_2O_7^{2-} + 3(COOH)_2 + 8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6CO_2 + 7H_2O$

9.28. $K_2Cr_2O_7+6FeCl_2+14HCl\rightarrow 2CrCl_3+6FeCl_3+2KCl+7H_2O$
100 mL.

9.29. 1,27 g, 3,25 g.

9.30. α) 76%, β) 5 mL.

9.31. 25% v/v CO και 75% v/v CO_2.

9.32. α) Ανάγεται το Μ από x σε 0 και οξειδώνεται ο C από 0 σε +2.
β) Η ποσότητα του C αντιστοιχεί σε 3,6/12 = 0,3 mol. Η ποσότητα του M_2O_x είναι: 16/(112+x16). Με βάση και τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει: 16/(112+x16) = 0,3/x και επομένως x = 3.

9.33. β) 3,24 g, 3,81 g.

9.34. n(NO) = 6,72/22,4 = 0,3 mol.
$M + 4HNO_3 \rightarrow M(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$
0,3 mol 0,3 mol
Για το μέταλλο Μ: $n = m/A_r$, A_r = 16,8/0,3 = 56.

9.35. α) $4NaCl + 2H_2SO_4 + MnO_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$
β) 0,6 L.

9.36. α) $8HNO_3(aq) + 6KI(aq) \rightarrow 2NO(g) + 3I_2(s) + 6KNO_3(aq) + 4H_2O$
β) 0,896 L NO(g), 0,06 mol I_2(s).

9.37. α) $2KMnO_4+5SnCl_2+16HCl\rightarrow 2MnCl_2+5SnCl_2+2KCl + 8H_2O$
β) c = 0,1 M, γ) V = 40 mL.

9.38. α) $C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$
$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$
β) Έστω x mol C(s) και y mol S(s) στο αρχικό μίγμα. Ισχύει:
12x + 32y = 5,6 (3)
$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$ (1)
x x 2x
$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$ (2)
y 3y
Ισχύει: 3x + 3y = 0,9, x + y = 0,3 (4)
Από τη λύση του συστήματος των εξισώσεων (3) και (4):
x = 0,2 mol, y = 0,1 mol
Η μάζα του C(s) είναι: 0,2·12 = 2,4 g.
Η μάζα του S(s) είναι: 0,1·32 = 3,2 g.

9.39. α) $SO_2(aq) + I_2(aq) + 2H_2O \rightarrow H_2SO_4(aq) + 2HI(aq)$.
β) $2\cdot10^{-3}$ M.
γ) 128 mg·L^{-1} (εντός προδιαγραφών).

9.40. α) $2KMnO_4 +5CO + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5CO_2 + K_2SO_4 + 3H_2O$
Η ποσότητα του CO_2(g) είναι n = 5,6/22,4 = 0,25 mol και επομένως τα mol του CO είναι 0,25 mol, που αντιστοιχούν σε 7 g (για το CO, M_r = 28).
Η ποσότητα του $KMnO_4$ που αντιδρά με τα 0,25 mol CO είναι 0,1 mol (από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης) και άρα: $c = n/V$ = 0,1/0,5 = 0,2 M.
β) Το Μ παθαίνει οξείδωση από +2 σε +x και επομένως η μεταβολή του ΑΟ είναι (x – 2):
$2(x–2)KMnO_4+10MSO_4+8(x–2)H_2SO_4 \rightarrow 2(x–2)MnSO_4+5M_2(SO_4)_x+(x–2)K_2SO_4+8(x–2)H_2O$
Τα 2(x – 2) mol $KMnO_4$ αντιδρούν με 10 mol MSO_4
Τα 0,1 mol 0,5 mol
Από την παραπάνω αναλογία προκύπτει: x = 3.

9.41. α) $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (1)
$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$
β) S: n = 19,2/32 = 0,6 mol
(mol) $Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$
0,2 0,2
Cu: m = 0,2·63,5 = 12,7 g
Επομένως, η μάζα του χρυσού στο δείγμα θα είναι:
20 – 12,7 = 7,3 g.
Άρα, η περιεκτικότητα του δείγματος σε Au θα είναι:
(7,3/20)·100 = 36,5% w/w

9.42. α) $10Hg + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Hg_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ (1)
$5Hg + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5HgSO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$ (2)
β) Η ποσότητα του $KMnO_4$ που αντέδρασε είναι:
n = 0,08·0,2 = 0,016 mol
Από τη στοιχειομετρία της (1) προκύπτει ότι τα 0,04 mol Hg απαιτούν για πλήρη αντίδραση 0,008 mol $KMnO_4$, από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης (2) προκύπτει ότι τα 0,04 mol Hg απαιτούν για πλήρη αντίδραση 0,016 mol $KMnO_4$. Επομένως, ο Hg οξειδώθηκε σε $HgSO_4$.
γ) Έστω ότι από τα 0,04 mol Hg τα x mol οξειδώθηκαν προς $HgSO_4$ ενώ τα υπόλοιπα (0,04 – x) mol οξειδώθηκαν προς Hg_2SO_4. Από τη στοιχειομετρία των αντιδράσεων (1) και (2) προκύπτει ότι η απαιτούμενη ποσότητα $KMnO_4$ είναι:
0,4x + 0,2(0,04 – x) mol
$KMnO_4$: n = 0,2·0,06 = 0,012 mol
Ισχύει: 0,4x + 0,2(0,04 – x) = 0,012, 0,2x = 0,004, x = 0,02.
Η ποσότητα του Hg που οξειδώθηκε προς $HgSO_4$ είναι:
(0,02/0,04)·100 = 50%

9.43. α) $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
$Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
β) Zn: n = 32,5/65 = 0,5 mol.
Αέριο: n = 13,44/22,4 = 0,6 mol
Έστω ότι σχηματίζεται μόνο NO_2(g).
(mol) $Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
0,5 1 mol ≠ 0,6 mol
γ) Έστω ότι αντιδρούν α mol Zn παράγοντας NO(g) και β mol παράγοντας NO_2(g).
(mol) $3Zn + 8HNO_3 \rightarrow 3Zn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
α 2α/3
(mol) $Zn + 4HNO_3 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$
β 2β
Ισχύουν: α + β = 0,5 (1) και (2α/3) + 2β = 0,6 (2)
α = 0,3 mol και β = 0,2 mol
Επομένως: n(NO)/n(NO_2) = (2α/3)/2β = 0,2/0,4 = $\frac{1}{2}$

9.44. α) Οξειδοαναγωγικές. Στην (1) το N ανάγεται από +4 σε 0 και επίσης το N οξειδώνεται από −2 σε 0. Στην (2) το N ανάγεται από +4 σε +2 και επίσης το N οξειδώνεται από −2 σε +2.
β) $N_2O_4(\ell) + 2N_2H_4(\ell) \rightarrow 3N_2(g) + 4H_2O(g)$.
$2N_2O_4(\ell) + N_2H_4(\ell) \rightarrow 6NO(g) + 2H_2O(g)$.
γ) 60 mol N_2, 84 mol H_2O.

9.45. α) $2Al_2O_3(\ell) + 3C(s) \rightarrow 4Al(\ell) + 3CO_2(g)$ (1)

$2Al(\ell) + 3CO_2(g) \rightarrow Al_2O_3(\ell) + 3CO(g)$ (2)
$C(s) + CO_2(g) \rightarrow 2CO(g)$ (3)
β) 15.680 L.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 9

1.Γ **2.**Α. **3.**Δ **4.**Β **5.**Γ **6.**Β **7.**Α **8.**Γ **9.**Δ **10.**Β

11. Οξειδωτικό σώμα είναι το IO_3^- και αναγωγικό το I^-.
β) Οξειδώνεται το Ι από −1 σε 0 και ανάγεται επίσης το Ι από +5 σε 0.
12. $2CH_4(g) + 2NH_3(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2HCN(g) + 6H_2O(g)$.
13. α) $5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
β) 3,4% w/v.
14. α) $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$.
β) 2,24 g.
15. α) i. $4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$.
$4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2N_2 + 6H_2O$.
ii. Η NH_3 είναι το αναγωγικό και το O_2 το οξειδωτικό.
β) Τα 22,4 L του αερίου αντιστοιχούν σε 1 mol, συνολικά. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης 3 προκύπτει ότι η ποσότητα του NO είναι 0,9 mol και άρα η ποσότητα του N_2 είναι 0,1 mol. Η συνολική ποσότητα της NH_3 είναι: 0,9 + 0,2 = 1,1 mol και άρα ο βαθμός μετατροπής της NH_3 σε NO είναι 9/11.

ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑ (4): ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Θέμα Α
Α1. Γ. **Α2.** Δ. **Α3.** Α. **Α4.** Δ. **Α5.** Α.
Α6. α) Σ. **β)** Σ. **γ)** Σ. **δ)** Σ. **ε)** Λ.
Θέμα Β
Β1. α) C(1): +3, C(2): 0, C(3): −2, C(4): −3.
β) Μεταθετική: Δεν υπάρχουν μεταβολές ΑΟ.
Β2. Οξειδωτικό είναι το MnO_4^- και αναγωγικό τα ιόντα SO_3^{2-}. Οξειδώνεται το S από +4 σε +6 και ανάγεται το Mn από +7 σε +4.
Β3. α) $6Hg + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Hg_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$
β) $4Zn + 10HNO_3 \rightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$
γ) $3Co + 2KNO_3 + 8HCl \rightarrow 2NO + 3CoCl_2 + 2KCl + 4H_2O$
Θέμα Γ
Γ1. $I_2O_5(s) + 5CO(g) \rightarrow I_2(s) + 5CO_2(g)$
Η ποσότητα του CO είναι: $n = 1,12/22,4 = 0,05$ mol.

$I_2O_5(s)$	+ 5CO(g)	→ $I_2(s)$	+ $5CO_2(g)$
0,01 mol	0,05 mol		

$m(I_2O_5) = 0,01 \cdot 334 = 3,34$ g.
Γ2. α) $C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O$
$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O$
β) Έστω x mol C και y mol S στο στερεό μίγμα.

(mol) C	+ $2H_2SO_4$	→ CO_2	+ $2SO_2$	+ $2H_2O$
x		x	2x	
(mol) S	+ $2H_2SO_4$	→	$3SO_2$	+ $2H_2O$
y			3y	

Ισχύει: x = 0,4 mol.
Επίσης: 12x + 32y = 11,2 ⇒ 32y = 6,4, y = 0,2 mol.
$SO_2(g)$: $n = 2x + 3y = 1,4$ mol.
Γ3. α) $H_2O_2(aq) + 2HI(aq) \rightarrow I_2(s) + 2H_2O(\ell)$.
β) Το οξειδωτικό σώμα είναι το H_2O_2 και το αναγωγικό το HI.
γ) 2 mol $I_2(s)$.
Θέμα Δ
Δ1. α) $2KMnO_4 + 5CO + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5CO_2 + K_2SO_4 + 3H_2O$
Οξειδωτικό σώμα είναι το $KMnO_4$ και αναγωγικό το CO.
β) $CO_2(g)$: $n = 5,6/22,4 = 0,25$ mol
CO ($M_r = 28$): $n = 0,25$ mol = 7 g.
γ) Η ποσότητα του $KMnO_4$ που αντιδρά με τα 0,25 mol CO είναι 0,1 mol (από τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης) και άρα: $c = n/V = 0,1/0,5 = 0,2$ M.
δ) Το Μ παθαίνει οξείδωση από +2 σε +x και επομένως η μεταβολή του ΑΟ είναι (x − 2):
$2(x–2)KMnO_4 + 10MSO_4 + 8(x–2)H_2SO_4 \rightarrow 2(x–2)MnSO_4 + 5M_2(SO_4)_x + (x–2)K_2SO_4 + 8(x–2)H_2O$

Τα	2(x – 2) mol $KMnO_4$	αντιδρούν με	10 mol MSO_4
Τα	0,1 mol		0,5 mol

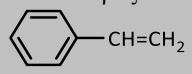
Από την παραπάνω αναλογία προκύπτει: x = 3.
Δ2. 13,44 L.
Δ3. α) $2Ce^{4+} + NO_2^- + H_2O \rightarrow 2Ce^{3+} + NO_3^- + 2H^+$
$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$
β) $n(Fe^{2+}) = 0,1 \cdot 0,0165$ L = 0,00165 mol. Η ποσότητα αυτή αντιστοιχεί και στην περίσσεια των ιόντων Ce^{4+}. Η αρχική ποσότητα των ιόντων Ce^{4+} είναι ίση με 0,11 mol·0,025 L = 0,00275 mol. Επομένως, η ποσότητα των ιόντων Ce^{4+} που αντέδρασε με τα NO_2^- είναι 0,0011 mol. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης βλέπουμε ότι τα Ce^{4+} αντιδρούν με τα NO_2^- με αναλογία 2:1 και έτσι τα NO_2^- που αντέδρασαν είναι 0,00055 mol στα 10 mL διαλύματος. Άρα, στα 100 mL θα υπάρχουν 0,0055 mol NO_2^- που αντιστοιχούν σε 0,0055 mol KNO_2 ($M_r = 85$) ή 0,4675 g. Άρα η καθαρότητα του δείγματος θα είναι (0,4675 / 0,5)·100 = 93,5 %.

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

10. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

10.1. α) $CH_3CH_2CH(CH_3)-C\equiv CH$
β) $CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$
γ) $BrCH_2CH_2CH_2CHO$
δ) $CH_3COCH=CH_2$
ε) $CH_3CH=CHCH_2CH_2COOH$
στ) $CH_3CH_2OCH_3$
ζ) $BrCH_2CH_2CH_2Br$
η) $CH_3CH(CH_3)-C(=O)-CH_3$
θ) 2-βουτανόλη: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$
ι) CH_3COONa
κ) $(COOH)_2$
λ) $CH_3COOCH_2CH_3$
μ) $CH_3CH_2COOCH(CH_3)CH_3$
ν) $CH_3CH_2NH_2$
ξ) CH_3CH_2CN
ο) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

10.2. Δ.
10.3. Δ.
10.4. i. Α, ii. Γ.
10.5. Γ.
10.6. Α.
10.7. i. Δ, ii. Α.

10.8. Β.
10.9. Β.
10.10. Α.
10.11. Α.
10.12. Α.
10.13. Ε.
10.14. Γ.
10.15. Α.
10.16. i. Γ, ii. Α.
10.17. Σωστές είναι μόνο οι προτάσεις Α και Β. Γ: CH_3COOH. Δ: $CH_3OCH_2CH_2CH_3$. Ε: Ο CH_3OCH_3 ανήκει στους κορεσμένους μονοαιθέρες και η $CH_2CH_2CH_2OH$ στις κορεσμένες μονοσθενείς αλκοόλες.
10.18. Επιλογή Γ. Τα 4 ισομερή είναι η 1-βουτανόλη, η 2-βουτανόλη, η 2-μεθυλο-1-προπανόλη, και η 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
10.19. α) αλκάνιο, β) αλκένιο, γ) αλκίνιο, δ) κορεσμένη μονοσθενής αλκοόλη, ε) κορεσμένη μονοσθενής αλδεΰδη, στ) κορεσμένος μονοαιθέρας, ζ) κορεσμένη μονοσθενής κετόνη, η) κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ, θ) αλκυλοχλωρίδιο, ι) εστέρας.
10.20. $CH_3C(CH_3)=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$
10.21. α) Ο ΓΜΤ των κορεσμένων μονοκαρβοξυλικών οξέων είναι $C_vH_{2v}O_2$. Επομένως: $12v + 2v + 32 = 74$, $v = 3$. CH_3CH_2COOH.
β) i. Προπανάλη, ii. προπανόνη, iii. αιθυλομεθυλαιθέρας, iv. αιθανικός μεθυλεστέρας.
10.22. 
10.23. α), β) 1-βουτανόλη: πρωτοταγής, 2-βουτανόλη: δευτεροταγής, 2-μεθυλο-1-προπανόλη: πρωτοταγής, 2-μεθυλο-2-προπανόλη: τριτοταγής.
γ) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, $CH_3OCH(CH_3)_2$.
10.24. α) 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, β) αιθυλοπροπυλαιθέρας.
10.25. 4 αλδεΰδες (πεντανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη, 3-μεθυλοβουτανάλη, 2,2-διμεθυλοπροπανάλη) και 3 κετόνες (3-πεντανόνη, 2-πεντανόνη, 3-μεθυλο-2-βουτανόνη).
10.26. α) 2 ισομερή οξέα (βουτανικό οξύ και μεθυλοπροπανικό οξύ).
β) μεθανικός προπυλεστέρας, μεθανικός ισοπροπυλεστέρας, αιθανικός αιθυλεστέρας και προπανικός μεθυλεστέρας.
10.27. 9 ισομερή (1,1-διχλωροβουτάνιο, 1,2-διχλωροβουτάνιο, 1,3-διχλωροβουτάνιο, 1,4-διχλωροβουτάνιο, 2,3-διχλωροβουτάνιο, 2,2-διχλωροβουτάνιο, 2-μεθυλο-1,1-διχλωροπροπάνιο, 2-μεθυλο-1,2-διχλωροπροπάνιο, 2-μεθυλο-1,3-διχλωροπροπάνιο).
10.28. α-3, β-4, γ-1, δ-2.
10.29. α) 11 διπλοί δεσμοί.
β) Όχι, αν ήταν αλκάνιο θα είχε τύπο $C_{40}H_{82}$ (διαθέτει δακτύλιο ατόμων C).
10.30. Για x = 8: 1-προπανόλη, 2-προπανόλη, αιθυλομεθυλαιθέρας. Για x = 6: προπανάλη, προπανόνη.
10.31. Για x = 5: τρία αλκίνια (1-πεντίνιο, 2-πεντίνιο, μεθυλοβουτίνιο) και έξι αλκαδιένια (1,2-πενταδιένιο, 1,3-πενταδιένιο, 1,4-πενταδιένιο, 2,3-πενταδιένιο, 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, 2-μεθυλο-2,3-βουταδιένιο).
Για x = 4: 1-βουτένιο, 2-βουτένιο, μεθυλοπροπένιο. Για x = 3: προπάνιο.
10.32. 4 ισομερείς αμίνες.
$CH_3CH_2CH_2NH_2$ (προπυλαμίνη): πρωτοταγής,
$(CH_3)_2CHNH_2$ (ισοπροπυλαμίνη): πρωτοταγής,
$CH_3CH_2{-}NH{-}CH_3$ (αιθυλομεθυλαμίνη): δευτεροταγής,
$(CH_3)_3N$ (τριμεθυλαμίνη): τριτοταγής.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 10

Α. Για x = 10: βουτάνιο, μεθυλοπροπάνιο.
Για x = 8: 1-βουτένιο ή 2-βουτένιο, μεθυλοπροπένιο.
Για x = 6: Αλκίνια ή αλκαδιένια. Αλκίνια: 1-βουτίνιο, 2-βουτίνιο. Αλκαδιένια: 1,3-βουταδιένιο, 1,2-βουταδιένιο.
Β. Για x = 10: Αλκοόλες ή αιθέρες.
Αλκοόλες :
1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-προπανόλη, 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
Αιθέρες: $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, $CH_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.
Για x = 8: Αλδεΰδες ή κετόνες.
Αλδεΰδες: $CH_3CH_2CH_2CH{=}O$, $(CH_3)_2CHCH{=}O$.
Κετόνες: $CH_3CH_2COCH_3$.
Γ. Καρβοξυλικά οξέα: $CH_3CH_2CH_2COOH$, $(CH_3)_2CHCOOH$. Εστέρες: $HCOOCH_2CH_2CH_3$, $HCOOCH(CH_3)_2$, $CH_3COOC_2H_5$, $CH_3CH_2COOCH_3$.
Δ. α) 3 αλκένια (3-μεθυλο-1-βουτένιο, 2-μεθυλο-2-βουτένιο, 2-μεθυλο-1-βουτένιο).
β) 1 αλκίνιο (3-μεθυλο-1-βουτίνιο).
γ) 4 αλκοόλες (3-μεθυλο-1-βουτανόλη, 3-μεθυλο-2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-βουτανόλη).
δ) 2 αλδεϋδες (3-μεθυλοβουτανάλη, 2-μεθυλοβουτανάλη).
ε) 1 κετόνη (μεθυλοβουτανόνη).
στ) 2 καρβοξυλικά οξέα (3-μεθυλοβουτανικό οξύ, 2-μεθυλοβουτανικό οξύ).

11. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ (1)

11.1. Δ.
11.2. Δ.
11.3. Δ.
11.4. Β.
11.5. Γ.
11.6. Α.
11.7. Α.
11.8. Β.
11.9. Α.
11.10. i. Α, ii. Γ.
11.11. Γ.
11.12. Α: (1): Markovnikov, (2): 2-προπανόλη, Β: (1): αιθανάλη, (2): προπανόνη, Γ: (1): HCl, (2): αλκινίων, Δ: (1): αλκενίων, (2) διβρωμοαλκανίων, Ε: (1): προσθήκης, (2): Ni (ή Pd, Pt), (3): αλκάνια, (4): CCl_4, (5): διβρωμοπαράγωγα, (6): άχρωμα, (7): αλκυλοχλωρίδια, (8): οξέων, (9): μονοσθενείς, (10): αλκοόλες.
11.13. α) Σ.
β) Λ (λόγω Markovnikov, η 2-προπανόλη σχηματίζεται σε μεγαλύτερη αναλογία).
γ) Λ. Ειδικά από το αιθίνιο σχηματίζεται αλδεΰδη ($CH_3CH{=}O$).
δ) Λ (μπορεί να είναι και αλκίνιο ή και άλλη ακόρεστη ένωση).
ε) Λ (παράγεται $CH_3CCl_2CH_3$).

στ) Λ (με τα περισσότερα υδρογόνα).
ζ) Σ.

11.14. α) Επιλογή ii.

β) (mol) $CH_2=CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH_2Br$
x x
Ισχύει: $m_1 = 28x$ (1),
(mol) $CH_3CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow C_3H_6Br_2$
x x
Ισχύει: $m_2 = 42x$ (2).
(mol) $CH_3C{\equiv}CH + 2Br_2 \rightarrow C_3H_4Br_4$
x/2 x
Ισχύει: $m_3 = 20x$ (3).
Από τις σχέσεις (1), (2) και (3): $m_3 < m_1 < m_2$.

11.15. Με προσθήκη νερού και μέσω σχηματισμού ενόλης.

11.16. α) προπένιο (επίδραση HI).
β) 2-μεθυλοπροπένιο (επίδραση H_2O).
γ) 1-πεντένιο (επίδραση νερού).
δ) προπίνιο (διπλή προσθήκη HCl).
ε) προπένιο (προσθήκη Cl_2).
στ) 4 δυνατά αλκένια (προσθήκη H_2) και δύο αλκίνια.

11.17. $CH_3C{\equiv}CCH_3$, $CH_3CH_2C{\equiv}CH$.

11.18. Στην ένωση προστίθενται 62 − 50 = 12 άτομα υδρογόνου, οπότε αντέδρασε με 6 μόρια H_2. Καθώς σε κάθε διπλό δεσμό προστίθεται ένα μόριο H_2 ή ένωση θα περιέχει 6 διπλούς δεσμούς.

11.19. Λόγω του κανόνα του Markovnikov:

α) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}H-CH_2Cl$ β) $CH_3CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_2I$

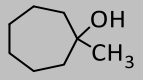
11.20. α) Από το $CH_3CH=CHCH_3$ με προσθήκη Cl_2.
β) Από το $CH_3C{\equiv}CCH_3$ με προσθήκη H_2, και στη συνέχεια προσθήκη Cl_2.

11.21.

α) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}-CH_3$ β) $CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}}}-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

γ) $CH_3CH_2CH_2CH_3$ δ) $CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle Br}{\overset{|}{C}}}}-CH_3$

11.22. Με επίδραση H_2O και οι δύο ενώσεις μετατρέπονται στην εξής ένωση (κανόνας Markovnikov):



11.23. $CH_3CH_2CH=CHCH_3$.

11.24. Α: $CH_3CH=CHCH_3$, Β: μεθυλοπροπένιο,
Γ: 2-βουτανόλη, Δ: 2-μεθυλο-2-προπανόλη.

11.25. Α: προπίνιο, Β: προπανόνη, Γ: προπένιο, Δ: 2-προπανόλη.

11.26. Με προσθήκη νερού σε αλκίνιο προκύπτει είτε αλδεΰδη (η $CH_3CH=O$) είτε κάποια κετόνη ($C_\nu H_{2\nu}O$). Η $CH_3CH=O$ διαθέτει 6 δεσμούς σ οπότε αποκλείεται. Η κετόνη περιέχει τους εξής σ δεσμούς: 2ν δεσμούς σ C−H, (ν−1) δεσμούς σ C−C και ένα δεσμό σ C−O, συνολικά 3ν δεσμούς σ.
Ισχύει: 3ν = 12, ν = 4.

Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ2

Στο μοριακό τύπο C_4H_8O αντιστοιχεί μόνο η κετόνη (Χ):

$CH_3CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-CH_3$

Η κετόνη Χ προκύπτει με προσθήκη νερού, παρουσία καταλυτών είτε από το 1-βουτίνιο είτε από το 2-βουτίνιο. Εφόσον οι πυρήνες όλων των ατόμων C στο μόριο του αλκινίου βρίσκονται στην ίδια ευθεία το αλκίνιο Φ θα είναι το $CH_3C{\equiv}CCH_3$, λόγω του υβριδισμού sp των δύο εσωτερικών ατόμων C που παρουσιάζουν γραμμική γεωμετρία.

11.27. Σύμφωνα με τον κανόνα του Markovnikov προκύπτουν:

α) $H_3C-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{C}}=\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{C}}-H$ β) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-OCH_3$

γ) $H_3C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-SH$

11.28. Όχι, γιατί το Br_2 είναι σε περίσσεια.

11.29. Η αύξηση της μάζας του διαλύματος του Cl_2 αντιστοιχεί στη μάζα του αλκενίου που εγκλωβίστηκε στο διάλυμα αυτό και επομένως αντέδρασε.
(mol) $C_\nu H_{2\nu} + Cl_2 \rightarrow C_\nu H_{2\nu}Cl_2$
x x
Η σχετική μοριακή μάζα του αλκενίου (Α) είναι $M_r = 14\nu$ και έστω x mol η ποσότητά του. Θα ισχύει:
x = 0,042/14ν (1)
Επίσης: x = 0,113/(14ν + 71) (2)
Από τις (1) και (2): ν = 3: $CH_3CH=CH_2$.

11.30. Α: 2-βουτίνιο, Β: 2-βουτένιο, Γ: 2-βουτανόλη, Δ: 2-χλωροβουτάνιο, Ε: βουτανόνη.

11.31. Έστω τα x mL του ακετυλενίου (αιθινίου) και y τα mL του αιθυλενίου (αιθενίου). Θα ισχύει: x + y = 250 (1). Από τις εξισώσεις υδρογόνωσης των δύο ενώσεων προκύπτει ότι απαιτούνται: (2x + y) mL H_2 συνολικά και επομένως: 2x + y = 485 (2). Με επίλυση του συστήματος των (1) και (2) προκύπτει ότι: x = 235 mL και y = 15 mL. Επομένως, στο μίγμα θα περιέχεται (15/250)·100 = 6% v/v αιθυλένιο.

11.32. α) Α: προπίνιο, 0,4 g.
β) 0,008 mol προπενίου και 0,002 mol προπανίου.

11.33. α) Η συνολική ποσότητα του αρχικού μίγματος είναι: 112/22,4 = 5 mol και επειδή το μίγμα είναι ισομοριακό θα περιέχονται σε αυτό 2,5 mol $CH_3CH=CH_2$ και 2,5 mol H_2.
(mol) $CH_3CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_3$
2,5 2,5 –
−x −x x
2,5 – x 2,5 – x x
Ισχύει: (2,5 – x) + (2,5 – x) + x = 5 – x = 67,2/22,4 = 0,3
⇒ x = 2
Επομένως το μίγμα M_2 αποτελείται από 0,5 mol προπενίου, 0,5 mol H_2 και 2 mol προπανίου.
Το ποσοστό του H_2 που αντέδρασε είναι: (2/2,5)·100 = 80%.
β) Με το Br_2 αντιδρά μόνο το προπένιο.
(mol) $CH_3CH=CH_2 + Br_2 \rightarrow CH_3CH(Br)CH_2Br$
0,5 0,5
Br_2: $c = n/V$, $V = 0{,}5/2 = 0{,}25$ L = 250 mL.

11.34. α) Έστω $C_\nu H_{2\nu-2}$ ο μοριακός τύπος του αλκινίου (Α).
(mol) $C_\nu H_{2\nu-2} + H_2O \rightarrow$ [ενόλη] $\rightarrow C_\nu H_{2\nu}O$
0,2 0,2
Β: 0,2 = 14,4/M_r, $M_r = 72$.
14ν + 16 = 72, ν = 4

Α: C_4H_6. Επειδή είναι συμμετρικό αλκίνιο (Δ μοναδικό προϊόν προσθήκης) θα είναι το $CH_3C{\equiv}CCH_3$.
Β: $CH_3CH_2COCH_3$ (βουτανόνη), Γ: $CH_3CH{=}CHCH_3$, Δ: $CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$.
β) Ο μέγιστος όγκος διαλύματος Br_2 αντιστοιχεί στην πλήρη προσθήκη προς κορεσμένο προϊόν.
(mol) $C_4H_6 + 2Br_2 \rightarrow C_4H_6Br_4$
0,2 0,4
Br_2 (M_r = 160): $m = 0{,}4 \cdot 160 = 64$ g
Στα 100 mL διαλύματος βρωμίου 16 g Br_2
x = ; 64 g
x = 400 mL διαλύματος.

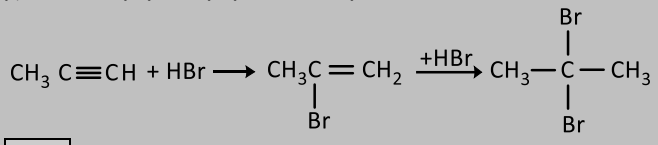
11.35. α) Προφανώς, όλη η ποσότητα του αλκενίου αντιδρά με όλη την ποσότητα του H_2 και προκύπτει το ίδιο αλκάνιο που υπήρχε και στο αρχικό μίγμα.
β) Έστω x mL, y mL και z mL οι ποσότητες του H_2, του αλκανίου (C_vH_{2v+2}) και του αλκενίου (C_vH_{2v}), αντίστοιχα, στο αρχικό μίγμα. Θα ισχύει: x + y + z = 100 (1). Από τις εξισώσεις καύσης του αλκανίου και του αλκενίου προκύπτει: $\nu \cdot y + \nu \cdot z = 240$ (2). Επίσης, για να αντιδρούν πλήρως το H_2 και το αλκένιο θα πρέπει να ισχύει: x = z (3), ενώ η τελική ποσότητα του αλκανίου θα είναι: x + y = 80 (4). Από τις (1), (2), (3) και (4) θα ισχύει: x = z = 20 mL, y = 60 mL και ν = 3 ($CH_3CH{=}CH_2$ και $CH_3CH_2CH_3$).

11.36. α) 0,05 mol προπινίου που δεν αντέδρασε και 0,15 mol προπενίου.
β) 80%, 60% σε προπένιο και 20% σε προπάνιο.
γ) 250 mL.

11.37. α) Έστω $C_vH_{2v+2}O$ ο μοριακός τύπος της αλκοόλης (M_r = 14ν + 18).
Στα (14ν + 18) g της αλκοόλης περιέχονται 12ν g C
Στα 100 g 60
Από την παραπάνω αναλογία προκύπτει: ν = 3 και επομένως:
Α: $CH_3CH{=}CH_2$, Β: 2-προπανόλη.
β) Α (M_r = 42): $n = 8{,}4/42 = 0{,}2$ mol. Η ποσότητα του Br_2 είναι 32 g ή 32/160 = 0,2 mol. Με βάση τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει αποχρωματισμός.

11.38. α) Α: προπένιο, Β: 1,2-διβρωμοπροπάνιο.
β) 80%.
γ) i. Γ: 2-προπανόλη, Δ: 1-προπανόλη, ii. 75% και 5%.

11.39. α) Έστω C_vH_{2v-2} ο μοριακός τύπος του αλκινίου (Α) και x mol η ποσότητά του.
(mol) $C_vH_{2v-2} + 2H_2 \rightarrow C_vH_{2v+2}$
x x
$m_1 = x \cdot (14\nu - 2)$
$m_2 = x \cdot (14\nu + 2)$
Ισχύει: $m_2 = (110/100) \cdot m_1$
$x \cdot (14\nu + 2) = (110/100) \cdot x \cdot (14\nu - 2)$
$14\nu + 2 = 15{,}4\nu - 2{,}2 \Rightarrow 1{,}4\nu = 4{,}2 \Rightarrow \nu = 3$ ($CH_3C{\equiv}CH$)
β) Με διπλή προσθήκη HBr στο προπίνιο:



11.40. α) Αφού τα 100 g διαλύματος Br_2 περιέχουν 3,2 g Br_2, τα 500 g διαλύματος θα περιέχουν (500/100)·3,2 = 16 g Br_2 (M_r = 160). Τα 16 g Br_2 αντιστοιχούν σε:

$$n = \frac{m}{M_r} = \frac{16}{160} = 0{,}1 \text{ mol}$$

Η ποσότητα αυτή του Br_2 αντιδρά πλήρως με ισάριθμα mol αλκενίου (που είναι σε περίσσεια):

C_vH_{2v} + Br_2 ⟶ $C_vH_{2v}Br_2$
0,1 mol 0,1 mol 0,1 mol

Μετά τη διαβίβαση του αλκενίου, το διάλυμα του Br_2 έχει μεγαλύτερη μάζα, λόγω της ποσότητας του αλκενίου που «εγκλωβίστηκε» σε αυτό, δηλαδή αντέδρασε. Έτσι, η μάζα του αλκενίου που αντέδρασε θα είναι: 504,2 − 500 = 4,2 g.
C_vH_{2v}: $n = m/M_r$, $M_r = 4{,}2/0{,}1 = 42$
14ν = 42, ν = 3 ($CH_3CH{=}CH_2$)
β) $C_vH_{2v}Br_2$ (M_r = 202): $n = m/M_r$, $m = 0{,}1 \cdot 202 = 20{,}2$ g
γ) Το % ποσοστό της αρχικής ποσότητας του αλκενίου που αντέδρασε είναι:
$(0{,}1/0{,}25) \cdot 100 = 40\%$

11.41. Η ποσότητα του οξέος αντιστοιχεί σε $0{,}278/278 = 10^{-3}$ mol, ενώ η ποσότητα του I_2 αντιστοιχεί σε $0{,}762/254 = 3 \cdot 10^{-3}$ mol. Καθώς σε κάθε 1 mol α-λινολενικού οξέος αντιστοιχούν 3 mol I_2, η ένωση θα πρέπει να διαθέτει 3 διπλούς δεσμούς.

11.42. α) Έστω x mol η ποσότητα του αλκινίου Υ: C_vH_{2v-2} (M_r = 14ν − 2).

Ισχύει: $x = \frac{12}{14\nu - 2}$ (1)

(mol) $C_vH_{2v-2} + H_2 \rightarrow C_vH_{2v}$
x 0,5 −
−x −x x
(mol) C_vH_{2v} + H_2 ⟶ C_vH_{2v+2}
x 0,5 − x −
−(0,5 − x) −(0,5 − x) 0,5 − x

Τελικά στο δοχείο απομένουν x − (0,5 − x) = (2x − 0,5) mol C_vH_{2v} και (0,5 − x) mol C_vH_{2v+2}.
Με το Br_2 αντιδρά μόνο η μισή ποσότητα του αλκένιου:
(mol) C_vH_{2v} + Br_2 ⟶ $C_vH_{2v}Br_2$
(2x − 0,5)/2 (2x − 0,5)/2
Br_2: $n = c \cdot V = 2 \cdot 0{,}025 = 0{,}05$ mol.
Ισχύει: (2x − 0,5)/2 = 0,05, x = 0,3 mol.
Από την εξίσωση (1): ν = 3: $CH_3C{\equiv}CH$.
β) (2x − 0,5) = 0,1 mol $CH_3CH{=}CH_2$ και (0,5 − x) = 0,2 mol $CH_3CH_2CH_3$.

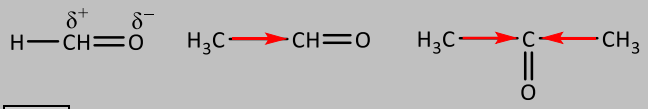
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 11

Β. i. Από προπίνιο με προσθήκη H_2, παρουσία Ni.
ii. Από προπένιο με προσθήκη H_2O (κύριο προϊόν).
iii. Από 1-βουτίνιο ή από 2-βουτίνιο με προσθήκη H_2O, παρουσία $Hg/HgSO_4/H_2SO_4$ και μέσω σχηματισμού ενόλης.
iv. Από προπίνιο με διπλή προσθήκη HCl.
v. Από 1-βουτένιο με προσθήκη Br_2.
Γ. 600 mL.
Δ. αιθένιο και αιθανόλη.

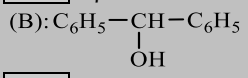
12. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ (2)

12.1. Α.
12.2. i. Β, ii. Γ.
12.3. Α.
12.4. Γ.
12.5. Δ.

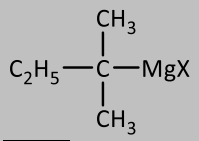
12.6. Δ.
12.7. Ε.
12.8. Γ.
12.9. Α.
12.10. α) Λ, καθώς η CH_3OH δε μπορεί να παρασκευαστεί με τον τρόπο αυτό, καθόσον διαθέτει ένα μόνο άτομο C.
β) Σ. γ) Σ. δ) Λ. ε) Λ. στ) Σ.
12.11. Α: HCHO (μεθανάλη), Β: $(CH_3)_3CMgX$.
12.12. α) $HCH{=}O > CH_3CH{=}O > CH_3COCH_3$
β) Η αιθανάλη, $CH_3CH{=}O$, προκύπτει από τη μεθανάλη με αντικατάσταση ενός −Η με $-CH_3$ το οποίο προκαλεί +Ι επαγωγικό φαινόμενο. Έτσι, παραχωρεί ηλεκτρονιακή πυκνότητα στο άτομο C του καρβονυλίου με αποτέλεσμα ο δεσμός >C=O να είναι λιγότερο πολωμένος και η δραστικότητα της ένωσης να μειώνεται. Το φαινόμενο ενισχύεται στην προπανόνη η οποία διαθέτει δύο $-CH_3$ που η παρουσία τους έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω μείωση της δραστικότητας.



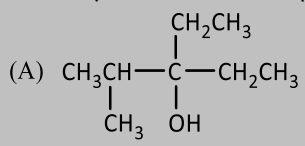
12.13. α) Πρόκειται για την CH_3CH_2OH, που παρασκευάζεται με CH_3MgX + HCHO και υδρόλυση του ενδιαμέσου.
β) Πρόκειται για την 2-προπανόλη, που παρασκευάζεται με την επίδραση του CH_3MgX σε CH_3CHO (αιθανάλη) και υδρόλυση του σχηματιζόμενου προϊόντος.
γ) Πρόκειται για την 2-μεθυλο-2-προπανόλη, που παρασκευάζεται με την επίδραση του CH_3MgX σε προπανόνη και υδρόλυση του σχηματιζόμενου προϊόντος.
12.14. Α) 2-μεθυλο-1-βουτανόλη. Β) 2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανικό οξύ. Γ) 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλη.
Δ) Με υδρόλυση CH_3CH_2CN σε όξινο περιβάλλον.
Ε) με επίδραση $2H_2/Ni$ σε προπανονιτρίλιο.
12.15. Προκύπτει δευτεροταγής αλκοόλη:



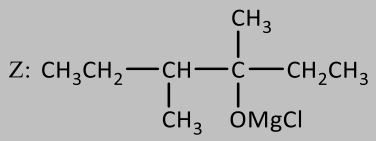
12.16. α) Προπάνιο, β) 2-πεντανόλη, γ) 1-βουτανόλη,
δ) 2-μεθυλο-2-πεντανόλη.
12.17. α) Με επίδραση H_2/Ni.
β) Με επίδραση HCN.
γ) Με υδρόλυση της κυανυδρίνης σε όξινο περιβάλλον.
12.18. Grignard:



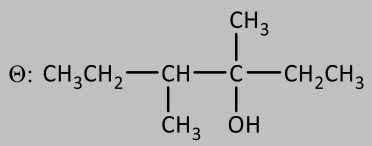
12.19. Η κετόνη Α διαθέτει 7 − 3 = 4 άτομα C και επομένως είναι η βουτανόνη. Η Β είναι η 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλη (τριτοταγής αλκοόλη).
12.20. Αντιδραστήρια Grignard: CH_3CH_2MgX στην κετόνη (Ι) και $(CH_3)_2CHMgX$ στην κετόνη ΙΙ.
Α: 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλη.



12.21. α) Έστω $C_vH_{2v+2}O$ ο τύπος της αλκοόλης και x mol η ποσότητά της. Ισχύει: $x = 8{,}8/(14v + 18)$ (1), όπου $14v + 18 = M_r$. Εξίσωση καύσης:
$C_vH_{2v+2}O + (3v/2)O_2 \rightarrow vCO_2 + (v+1)H_2O$
Η ποσότητα του CO_2 είναι: $n = 11{,}2/22{,}4 = 0{,}5$ mol και επομένως: $v \cdot x = 0{,}5$ (2). Από τις εξισώσεις (1) και (2) προκύπτει: $x = 0{,}1$ mol και $v = 5$ ($C_5H_{12}O$). Για να προκύπτει με την επίδραση κετόνης σε αντιδραστήριο Grignard θα είναι τριτοταγής αλκοόλη και επομένως θα είναι η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη.
β) Δύο συνδυασμοί: CH_3MgX + βουτανόνη και CH_3CH_2MgX + προπανόνη.
γ) Όχι. Οι τριτοταγείς αλκοόλες δεν μπορούν να προκύψουν με υδρογόνωση κάποιας καρβονυλικής ένωσης.
12.22. Α: 2-βουτίνιο, Β: 2-βουτένιο, Γ: 2-χλωροβουτάνιο,
Δ: $CH_3CH_2CH(MgCl)CH_3$, Ε: βουτανόνη,

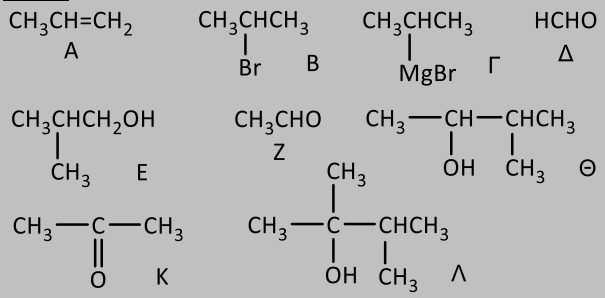


Z:



Θ:

12.23. Α: 1-βουτίνιο, Β: 1-βουτένιο, Γ: 2-χλωροβουτάνιο,
Δ: βουτανόνη, Ε: 2-βουτανόλη,
Ζ: 2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανονιτρίλιο,
Θ: 2-μεθυλο-2-υδροξυβουτανικό οξύ,
Κ: δευτεροταγές βουτυλομαγνησιοχλωρίδιο,
Μ: 3,4-διμεθυλο-3-εξανόλη.
12.24.



ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 12

Β. 1) CH_3MgX + 5-μεθυλο-3-εξανόνη,
2) CH_3CH_2MgX + 4-μεθυλο-2-πεντανόνη,
3) $(CH_3)_2CHCH_2MgX$ + βουτανόνη
Γ. Α: προπίνιο, Β: προπένιο, Γ: 2-χλωροπροπάνιο,
Κ: $(CH_3)_2CHMgCl$, Δ: προπανόνη, Ε: 2-προπανόλη,
Ζ: 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανονιτρίλιο,
Θ: 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ,
Μ: 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη.

13. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ

13.1. Β.
13.2. i. Α, ii. Γ.
13.3. Β.
13.4. Β.
13.5. Β.
13.6. Α.

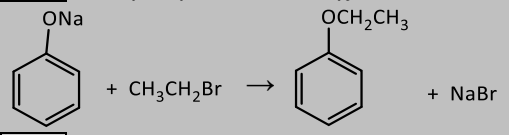
13.7. Β (τρία ισομερή αλκένια, ένα κύριο και δύο δευτερεύοντα).
13.8. α) Σ. β) Σ (της 1- και της 2-προπανόλης). γ) Λ (λόγω Saytzeff υπερτερεί σε ποσοστό το 2-βουτένιο. δ) Λ (και από τις δύο αλκοόλες προκύπτει το προπένιο), ε) Σ.
13.9. α) Απόσπαση (αφυδραλογόνωση) και προσθήκη.
β) NaOH (αλκοόλη), προσθήκη HBr.
γ) Λόγω του κανόνα του Markownikov.
13.10. 2-μεθυλο-2-βουτένιο, κανόνας Saytzeff.
13.11. α) Αφυδάτωση προς προπένιο.
β) Αφυδραλογόνωση προς μεθυλοπροπένιο
γ) Αφυδραλογόνωση προς 2,2-διμεθυλο-3-εξένιο.
δ) Αφυδραλογόνωση κυρίως προς 2-βουτένιο (κανόνας του Saytzeff).
13.12. α) Με θέρμανση με H_2SO_4 (αφυδάτωση 1-προπανόλης).
β) Με επίδραση H_2SO_4 στους 170°C (αφυδάτωση 2-προπανόλης).
γ) Με θέρμανση με αλκοολικό διάλυμα KOH (αφυδραλογόνωση 2-χλωροπροπανίου).
13.13. 2-μεθυλο-1-προπανόλη, 2-μεθυλο-2-προπανόλη.
13.14. Α: 2-χλωροπροπάνιο, Β: προπένιο.
13.15. Με αφυδραλογόνωση (π.χ. με κατεργασία με αλκοολικό διάλυμα KOH), ακολουθούμενη από HCl.
13.16. CH_3Br, 2,2-διμεθυλο-1-βρωμοπροπάνιο και 2,2-διμεθυλο-1-βρωμοβουτάνιο.
CH_3OH, 2,2-διμεθυλο-1-προπανόλη και 2,2-διμεθυλο-1-βουτανόλη.
13.17. α) Το –ΟΗ δεν μπορεί να προσλάβει άτομο Η από τον C(3)! β) Α: 3-μεθυλο-2-εξένιο, Β: 3-μεθυλο-1-εξένιο.
13.18. α) Α: αιθανόλη, Β: αιθυλένιο, Γ: 1,2-διβρωμοαιθάνιο, Δ: ακετυλένιο.
β) i. Θ: 2-υδροξυπροπανικό οξύ, ii. 11 g.
13.19. Α: 1-προπανόλη, Β: προπένιο, Γ: 2-βρωμοπροπάνιο, Ε: 1,2-διβρωμοπροπάνιο, Ζ: προπανάλη.
13.20. Β: προπίνιο, Γ: προπανόνη, Δ: 2-προπανόλη, Ε: προπένιο, Ζ: 1,2-διβρωμοπροπάνιο, Θ: 2-βρωμοπροπάνιο,
Μ: 2,3-διμεθυλο-2-βουτανόλη, Ν: 2,3-διμεθυλο-2-βουτένιο.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 13

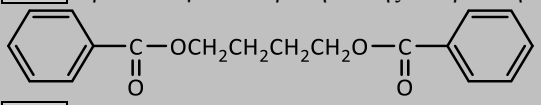
Β. Β (τρία δυνατά αλκένια από τα οποία το Ι είναι το κύριο προϊόν, σύμφωνα με τον κανόνα του Saytzeff).
Γ. Α: CH_3CH_2OH, Β: $CH_2{=}CH_2$, Γ: CH_3CH_3.
Δ. Α: αιθίνιο, Β: αιθένιο, Γ: βρωμοαιθάνιο, Δ: αιθυλομαγνησιοβρωμίδιο, Ε: αιθανάλη, Ζ: 2-βουτανόλη, Θ: 2-βουτένιο.

14. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ

14.1. i. Δ, ii. Δ.
14.2. Γ.
14.3. Γ.
14.4. Γ.
14.5. Δ. Πρόκειται για βασική υδρόλυση εστέρα.
14.6. Γ.
14.7. Γ.
14.8. Γ.
14.9. Δ.
14.10. α) Λ. Η μετατροπή αυτή γίνεται με $NaOH/H_2O$.
β) Σ.
γ) Λ. Παράγονται αέρια SO_2 και HCl, οπότε η μάζα του ποτηριού μετά την αντίδραση θα είναι μικρότερη από (α + β).
δ) Λ. Η αντίδραση της εστεροποίησης είναι αμφίδρομη αντίδραση, οπότε η απόδοση είναι μικρότερη από 100%.
14.11. α) Λ. Δίνουν πολλές π.χ. αντιδράσεις υποκατάστασης.
β) Λ. Παράγονται νιτρίλια με ένα άτομο C περισσότερο από το αλκυλαλογονίδιο.
γ) Σ.
δ) Λ. Γίνεται μόνο σε όξινο περιβάλλον.
ε) Λ. Τα αλκυλοβρωμίδια είναι δραστικότερα από τα αλκυλοχλωρίδια στις αντιδράσεις υποκατάστασης.
στ) Σ. Βασική υδρόλυση εστέρα (σαπωνοποίηση).
14.12. Και οι δύο προτάσεις είναι σωστές.
14.13. Α-4, Β-6, Γ-5, Δ-1, Ε-3, ΣΤ-2.
14.14. Αντίδραση υποκατάστασης:



14.15. α) Επίδραση NaOH (υδατικό διάλυμα).
β) Επίδραση $CH_3CH_2CH_2ONa$.
γ) Επίδραση CH_3CH_2COONa.
δ) Επίδραση KCN.
14.16. α) Η αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέος με μία αλκοόλη ονομάζεται εστεροποίηση και είναι αμφίδρομη αντίδραση. Αντικαθίσταται το –ΟΗ της –COOH.
β) Η αύξηση της απόδοσης παραγωγής του εστέρα μπορεί να γίνει, π.χ. με χρήση περίσσειας του οξέος ή της αλκοόλης ή με απομάκρυνση ενός από τα προϊόντα από την ισορροπία (αρχή Le Chatelier).
γ) Επιλογή Α. Στην εστεροποίηση το H_2O σχηματίζεται από το –ΟΗ του –COOH και το Η του –ΟΗ της αλκοόλης. Άρα, το *Ο θα ανιχνευθεί μόνο στον εστέρα και όχι στο νερό καθώς και στην αλκοόλη της ισορροπίας.
14.17. $(CH_3)_2CHCH_2Br + CH_3CH_2ONa \rightarrow (CH_3)_2CHCH_2OCH_2CH_3 + NaBr$
14.18. Με επίδραση $SOCl_2$.
14.19. Α: 2-ιωδοβουτάνιο, Β: 2-βουτανόλη, Γ: 2-βουτένιο.
14.20. Α: CH_3CH_2COONa, Β: $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$.
14.21. Α: μεθανικός 2-βουτυλεστέρας, Β: 2-βουτανόλη.
14.22. Πρόκειται για αντίδραση διπλής εστεροποίησης.



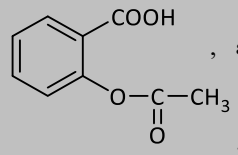
14.23. α) Με $SOCl_2$.
β) Με υδατικό διάλυμα NaOH ή KOH.
γ) Με μετατροπή της –ΟΗ σε –ONa και επίδραση CH_3Cl στο σχηματιζόμενο αλκοξείδιο.
δ) Με επίδραση NH_3.
14.24. α) 2-χλωροπροπάνιο, β) 2,5-διμεθυλο-3-εξίνιο, γ) αιθανικός ισοβουτυλεστέρας, δ) 1-βουτίνιο, ε) 3-μεθυλοβουτανονιτρίλιο, στ) αιθυλαμίνη, ζ) μεθανόλη, η) 1-προπανόλη, θ) 2-μεθυλοβουτανικό οξύ, ι) βενζοϊκός αιθυλεστέρας (αμφίδρομη αντίδραση), κ) προπανικό οξύ + 2-προπανόλη, λ) αιθυλοπροπυλαιθέρας.
14.25. α) Επίδραση KCN.
β) Επίδραση CH_3CH_2COONa.
γ) Επίδραση NH_3.

δ) Επίδραση $NaC{\equiv}CCH_3$.
ε) Επίδραση $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2ONa$.
στ) Επίδραση NaOH σε υδατικό διάλυμα.

14.26. $CH_3CH_2Br + NaHS \rightarrow CH_3CH_2SH + NaBr$

14.27. α) $CH_3CH_2NH_2$ (Ι-ταγής), $CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$ (ΙΙ-ταγής).
β) i. $CH_3CH_2Br + NH_3 \rightarrow CH_3CH_2NH_3Br$,
$CH_3CH_2NH_3Br + NaOH \rightarrow CH_3CH_2NH_2 + H_2O + NaBr$.
ii. $CH_3CN + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2NH_2$.

14.28. i. $CH_3CH_2Cl + CH_3CH_2CH_2ONa$,
ii. $CH_3CH_2ONa + CH_3CH_2CH_2Cl$.

14.29. α)  , εστεροποίηση .

β) Η ασπιρίνη υδρολύεται μερικά σε ακετυλοσαλικυλικό οξύ και CH_3COOH (υδρόλυση εστέρα).

14.30. α) Α: CH_3CH_2CN, Β: CH_3CH_2COOH, Γ: CH_3CH_2OH, Δ: $CH_3CH_2COOCH_2CH_3$.
β) i. KCN, ii. H_2O/H^+, iii. NaOH (H_2O) και iv. H^+.
γ) Η αντίδραση της εστεροποίησης.

14.31. Α: μεθανικός αιθυλεστέρας.

14.32. Α: προπανικό οξύ, Β: 2-προπανόλη, Γ: 2-χλωροπροπάνιο, Δ: 2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο.

14.33. α) 80%. β) 0,04 mol.

14.34. α) Α: CH_3Cl, Β: CH_3CN, Γ: CH_3COOH, Δ: CH_3ONa, Ε: CH_3COOCH_3,.

14.35. α) Υδρόλυση εστέρα:

(mol)	$C_vH_{2v}O_2(\ell)$	+ $H_2O(\ell)$	⇌ $HCOOH(\ell)$	+ $B(\ell)$
	x	π	–	–
	−y	−y	y	y
	x − y	π − y	y	y

Οι ποσότητες του HCOOH ($M_r = 46$) και της αλκοόλης Β (σε mol) είναι ίσες.
HCOOH: y = 9,2/46 = 0,2 mol
B: 0,2 = 14,8/M_r, M_r = 74.
Έστω $C_\omega H_{2\omega+2}O$ ο μοριακός τύπος της ένωσης Β.
14ω + 18 = 74, ω = 4 ($C_4H_{10}O$).
β) Αλκοόλη Β: $CH_3\text{—}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2CH_3$
Άρα, ο εστέρας Α: $HCOO\text{—}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{—}CH_2CH_3$
γ) Α: M_r = 102, n = 30,6/102 = 0,3 mol.
Το H_2O είναι σε περίσσεια και επομένως:
α = 0,2/0,3 = 2/3 (200/3%)

14.36. β) 35,2 g $CH_3COOCH_2CH_3$., 48 g.

14.37. Α: βρωμοαιθάνιο, Β: αιθανόλη, Γ: αιθένιο. β) 13,44 L.
γ) 80%, συνολικά, 32% σε αιθανόλη, 48% σε αιθένιο.

14.38. α)
Β $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2OH$ Γ $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2Cl$
Δ $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2MgCl$ Ε $HCH{=}O$
Ζ $CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2OH$ Θ CH_3COOH

β) Θα σχηματιστούν 0,8 mol Α (το περιοριστικό αντιδρών είναι το Ζ).
Α ($C_7H_{14}O_2$, M_r = 130): m = 0,8·130 = 104 g.

14.39. Α: προπανάλη, Β: 1-προπανόλη, Γ: προπένιο,
Δ: 2-προπανόλη, Ε: 2-βρωμοπροπάνιο,
Ζ: 2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο, Θ: 2-μεθυλοπροπανικό οξύ,
Κ: 2-μεθυλοπροπανικός ισοπροπυλεστέρας.

14.40. Α: προπένιο, Β: 2-βρωμοπροπάνιο, Γ: 1,2-διβρωμοπροπάνιο, Δ: προπίνιο, Ζ: 4-μεθυλο-2-πεντίνιο.

14.41. α) Χ: προπένιο, Α: 3-μεθυλο-1-βουτίνιο.
β) Β: 3-μεθυλο-2-βουτανόνη, Γ: 3-μεθυλο-2-βουτανόλη, Δ: 2-μεθυλο-3-χλωροβουτάνιο, Ε: 2,3-διμεθυλο-βουτανονιτρίλιο, Ζ: 1-αμινο-2,3-διμεθυλοβουτάνιο, Θ: 2,3-διμεθυλοβουτανικό οξύ, Κ: 2,3-διμεθυλοβουτανικός μεθυλεστέρας, Μ: 2-μεθυλο-2-βουτένιο.

14.42. Α: προπένιο, Β: 2-χλωροπροπάνιο, Γ: 2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο, Δ: 2-μεθυλο-1-αμινοπροπάνιο, Ε: 2-προπανόλη, Ζ: προπανόνη, Θ: 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανονιτρίλιο,
Κ: 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ,
Π. Κονδύλης, Π. Λατζώνης, Χημεία Γ΄ Λυκείου, τεύχος Γ2

Λ: $CH_3\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}COOH$, Μ: $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}COOCH_2CH_3$

14.43. Η κετόνη έχει τουλάχιστον 3 άτομα C και το αλκένιο 2 τουλάχιστον άτομα C, Καθώς προστίθεται ένα επιπλέον άτομο C από Ζ σε Θ το καρβοξυλικό οξύ Κ έχει τουλάχιστον 3 άτομα C. Από Α σε Γ προστίθενται τα άτομα C από το Grignard. Οι ενώσεις Γ και Κ συνδυάζονται μέσω της αντίδρασης της εστεροποίησης προς τον εστέρα Λ με 7 άτομα C. Επομένως, η Α είναι η πιο απλή κετόνη, το Δ το πιο απλό αλκένιο και η ένωση Β το CH_3MgCl.

Α $CH_3\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}CH_3$ Β CH_3MgCl Γ $CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}CH_3$
Δ $CH_2{=}CH_2$ Ε CH_3CH_2OH Ζ CH_3CH_2Cl
Θ CH_3CH_2CN Κ CH_3CH_2COOH
Λ $CH_3CH_2COO\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}CH_3$ Μ $CH_3CH_2CH_2NH_2$

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 14

Β. Β.
Γ. Γ.
Δ. CH_3CH_2OH.
Ε. Η ένωση Ζ θα πρέπει να είναι δευτεροταγής ή πρωτοταγής αλκοόλη και επομένως η Γ θα πρέπει να είναι αλδεΰδη και άρα το αλκίνιο Α θα είναι το αιθίνιο.

Α) $CH\equiv CH$ Β) $CH_2=CH_2$

Γ) $CH_3CH=O$ Δ) CH_3CH_2Br

Ε) CH_3CH_2MgBr Ζ) $CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_3$

Θ) $CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$ Κ) CH_3CH_2CN

Λ) CH_3CH_2COOH Μ) $CH_3CH_2COO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2CH_3$

15. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ

15.1. Γ.
15.2. Δ,
15.3. Γ.
15.4. Β.
15.5. Β.
15.6. Δ.
15.7. Β.
15.8. Γ.
15.9. Γ.
15.10. Επιλογή Α. Με πλήρη υδρογόνωση του φυσικού καουτσούκ θα προκύψει:

$$\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2\right)_v$$

Η πολυμερής αυτή δομή μπορεί να γραφεί:

$$\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\right)_n\left(CH_2-CH_2\right)_m$$

Συμπολυμερές αιθυλενίου - προπυλενίου.
15.11. Λανθασμένες είναι οι προτάσεις Β και Δ.
Β: Λ. Πολυμερίζονται και άλλα αλκένια (προπένιο κτλ.).
Δ: Λ. Το $CH_2=CH_2$ πολυμερίζεται προς πολυαιθυλένιο. Το PVC είναι πολυμερές που προκύπτει με πολυμερισμό του $CH_2=CHCl$.
15.12. Λανθασμένες είναι οι προτάσεις Β και Ζ. Β: Το πολυαιθυλένιο δε διαθέτει διπλό δεσμό C=C και άρα δεν μπορεί να αποχρωματίσει διάλυμα Br_2/CCl_4. Ζ: Από το συμπολυμερισμό του 1,3-βουταδιενίου και του ακρυλονιτριλίου ($CH_2=CHCN$) προκύπτει είδος τεχνητού καουτσούκ που αναφέρεται με το όνομα BuNa N.
15.13. Δείτε και τη θεωρία.

α) $v\ CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}$ —πολυμερισμός→ $\left(CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}\right)_v$

β) $v\ CH_2=\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}$ —πολυμερισμός→ $\left(CH_2-\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}\right)_v$

15.14. $CH_2=CHOCH_3$ και $CH_2=CCl_2$, αντίστοιχα.
15.15. α) Επιλογή 3.
β) Το αιθένιο ($CH_2=CH_2$) έχει $M_r = 28$ και μόριο του πολυμερούς αποτελείται από $5{,}6\cdot10^4/28 = 2000$ μόρια μονομερούς. Καθώς κάθε μονομερές διαθέτει 4 άτομα Η, το μόριο του πολυμερούς θα διαθέτει 8000 άτομα Η.
15.16. Α: $(CH_3)_2C(OH)CN$, Β: $(CH_3)_2C(OH)COOH$, Γ: $CH_2=C(CH_3)COOH$, Δ: $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$.

$$\left(CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}\right)_v$$

15.17. α) Συμπολυμερισμός.
β) $CH_2=CHCl$ και $CH_3COOCH=CH_2$.
15.18. α) PVC. β) 2000. γ) 80%.
15.19. α) $CH_2=CHCN$. β) 6000.
15.20. Το συμπολυμερές έχει ως μονομερή το $C_6H_5CH=CH_2$ ($M_r = 104$) και το $CH_2=CHCN$ ($M_r = 53$). Ισχύει:

$$\frac{104\cdot v}{11.024}\cdot 100 = 50,\ v = 53$$

Επίσης, για τη σχετική μοριακή μάζα του συμπολυμερούς ισχύει:
$104\cdot v + 53\cdot\mu = 11.024$, $\mu = 104$
Τα συνολικά άτομα C στο μόριο του συμπολυμερούς είναι:
$8v + 3\mu = 8\cdot53 + 3\cdot104 = 424 + 312 = 736$ άτομα C.
15.21. α) Έστω x mol η ποσότητα του πολυμερούς $(C_vH_{2v})_\mu$.
$(C_vH_{2v})_\mu$ ($M_r = 14v\mu$): $x = 2{,}8/(14v\mu)$, $v\mu x = 0{,}2$ (1)

$$(C_vH_{2v})_\mu + (3v\mu/2)O_2 \rightarrow v\mu CO_2 + (v\mu/2)H_2O$$
$$x \qquad\qquad v\mu x$$

CO_2 ($M_r = 44$): $n = v\mu x = 0{,}2$ mol ⇒ $m = 0{,}2\cdot44 = 8{,}8$ g.
β) $M_r = 14v\mu = 112.000$, $v\mu = 8000$.
Επομένως, κάθε μόριο $(C_vH_{2v})_\mu$ διαθέτει $v\mu = 8000$ άτομα C.

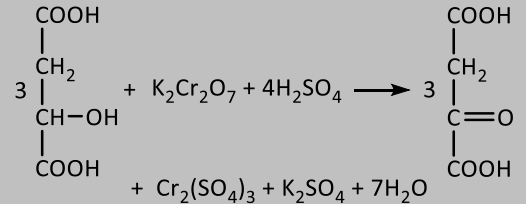
ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 15

Α. Γ. **Β.** Γ. **Γ.** Β. **Δ.** Γ.
Ε. α) Το πολυμερές του 1,3-βουταδιενίου, το πολυμερές του χλωροαιθενίου. β) Το πολυμερές του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου. γ) Οι δύο τελευταίοι πολυμερισμοί.
ΣΤ. α) Συμπολυμερισμός. β) στυρόλιο και ακρυλονιτρίλιο.
Ζ. Ισχύει: $3x\cdot54 + x\cdot104 = 266.000$, $162x + 104x = 266x = 133.000$, $x = 500$. Άρα, το συμπολυμερές αποτελείται από 1500 μόρια 1,3-βουταδιενίου και 500 μόρια στυρενίου.
Η. α) Α: $BrCH_2-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-COOH$,
Β: $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$
Γ: $CH_2=C(CH_3)COONa$
β) $\left(-CH_2-\underset{\displaystyle COOCH_3}{\underset{|}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}}}-\right)_v$

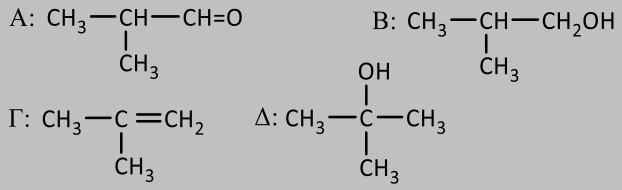
16. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΩΣΗΣ - ΑΝΑΓΩΓΗΣ

16.1. Α.
16.2. Β.
16.3. Β. Το πρωτοταγές −OH οξειδώνεται σε −COOH και το δευτεροταγές σε κετόνη.
16.4. Γ. Το μόνο αλκίνιο που με προσθήκη νερού δίνει αλδεΰδη είναι το αιθίνιο.
16.5. i. Α. ii. Β. Οι δύο ισομερείς αλδεΰδες, βουτανάλη και μεθυλοπροπανάλη.

16.6. Γ.
16.7. Δ.
16.8. Α.
16.9. Α.
16.10. Δ.
16.11. Λανθασμένες είναι οι α, δ, ε, η, θ και ι.
ι: Λ. Ο C(1) σχηματίζει έναν επιπλέον δεσμό C−H και επομένως ανάγεται, ενώ ο C(2) σχηματίζει έναν δεσμό C−Cl και επομένως οξειδώνεται.
κ: Σ. Όλες οι αλδεΰδες αντιδρούν με το αντιδραστήριο Fehling ($CuSO_4$/NaOH) παράγοντας καστανοκόκκινο ίζημα Cu_2O.
λ: Σ. Αν η αλκοόλη ($C_vH_{2v+2}O$) είναι πρωτοταγής μπορεί να οξειδωθεί σε καρβοξυλικό οξύ ($C_vH_{2v}O_2$) που έχει μεγαλύτερο M_r και άρα μεγαλύτερη μάζα ή σε αλδεΰδη ($C_vH_{2v}O$) που έχει μικρότερο M_r και άρα μικρότερη μάζα. Αν είναι δευτεροταγής οξειδώνεται σε κετόνη ($C_vH_{2v}O$) που έχει μικρότερο M_r και άρα μικρότερη μάζα. Επομένως, όταν μία αλκοόλη οξειδώνεται σε προϊόν που έχει μεγαλύτερη μάζα θα έχει οξειδωθεί σε καρβοξυλικό οξύ και άρα θα είναι πρωτοταγής.
16.12. α: Σ, β: Λ (μπορεί να είναι τριτοταγής αλκοόλη που δεν οξειδώνεται), γ: Λ (η 2-μεθυλο-2-προπανόλη δεν οξειδώνεται), δ: Σ, ρ: Σ, στ: Σ, ζ: Σ, η: Λ (η 2-μεθυλο-2-προπανόλη είναι τριτοταγής αλκοόλη και δε μπορεί να παραχθεί με τον τρόπο αυτό).
16.13. Παράγονται: α) 2-προπανόλη, β) 1-προπανόλη, γ) προπυλαμίνη ($CH_3CH_2CH_2NH_2$).
16.14. α) 1-βουτανόλη (οξειδώνεται προς βουτανάλη ή προς βουτανικό οξύ), 2-βουτανόλη (οξειδώνεται προς βουτανόνη), 2-μεθυλο-1-προπανόλη (οξειδώνεται προς μεθυλοπροπανάλη ή προς μεθυλοπροπανικό οξύ) και 2-μεθυλο-2-προπανόλη (τριτοταγής αλκοόλη που δεν οξειδώνεται).
β) Βλ. θεωρία.
16.15. α) Οξείδωση προς αιθανικό οξύ.
β) Οξείδωση προς προπανόνη.
γ) Οξείδωση προς προπανικό οξύ.
δ) Βλ. θεωρία (οξείδωση προς αιθανικό νάτριο).
ε) Βλ. θεωρία (οξείδωση προς προπανικό αμμώνιο).
στ) 2-μεθυλο-1-προπανόλη.
ζ) μεθυλοπροπάνιο.
η) Προπυλαμίνη.
θ) Οξείδωση σε προπανάλη.
ι) Οξείδωση σε αιθανικό οξύ.
16.16. Μόνο οι δύο ισομερείς αλδεΰδες, βουτανάλη και μεθυλοπροπανάλη. Η άλλη ισομερής ένωση με τύπο C_4H_8O είναι η 2-βουτανόνη που δεν οξειδώνεται.
16.17. α) C(1): +3, C(2): 0 και C(3): −2.



16.18. Α. Η μεγάλη περιεκτικότητα της εκπνοής του οδηγού σε αιθανόλη (οινόπνευμα) μετατρέπει το $K_2Cr_2O_7$ στο γυάλινο σωλήνα από πορτοκαλί σε πράσινο.
16.19. $5HOCH_2COOH + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow$
$\rightarrow 10CO_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 19H_2O$
16.20. Α: προπένιο, Β: 2-προπανόλη, Γ: προπανόνη
16.21. α) Α: 3-μεθυλο-2-βουτανόλη. β) 3-μεθυλο-1-βουτένιο, 2-μεθυλο-2-βουτένιο (σε μεγαλύτερη αναλογία).
16.22. i. Αντίδραση εστεροποίησης με το −OH της βανιλλίνης. ii. Αντίδραση με την ομάδα −CH=O της βανιλλίνης: Σχηματισμός −COONa και Cu_2O.
16.23. Η ποσότητα της αλκοόλης είναι 3,7/74 = 0,05 mol. Από τα 4 δυνατά ισομερή, η τριτοταγής αποκλείεται γιατί δεν οξειδώνεται. Έστω ότι είναι πρωτοταγής (η 1-βουτανόλη ή η 2-μεθυλο-1-προπανόλη). Τη συμβολίζουμε ως $C_3H_7CH_2OH$ και γράφουμε την αντίδραση οξείδωσης με $KMnO_4/H_2SO_4$. Υπολογίζουμε την ποσότητα (σε mol) του $KMnO_4$ που απαιτείται για την οξείδωση αυτή και τη συγκρίνουμε με την ποσότητα του $KMnO_4$ που υπάρχει στο διάλυμά του. Βλέπουμε ότι δεν είναι ίδια. Επομένως, είναι δευτεροταγής, δηλαδή η 2-βουτανόλη. Επιβεβαιώνουμε κάνοντας τους σχετικούς υπολογισμούς.
16.24. Η Δ θα πρέπει να είναι τριτοταγής αλκοόλη με 4 άτομα C. Η Β θα πρέπει να είναι επίσης αλκοόλη με 4 άτομα C (διαφορετική από τη Δ), αλλά με τον ίδιο ανθρακικό σκελετό.



16.25. CH_3CH_2OH (M_r = 46): n = 0,46/46 = 0,01 mol
(mol) $5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH$
0,01 0,008 $+ 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$
Διάλυμα $KMnO_4$: $c = n/V$ = 0,008 / 0,1 L = 0,08 mol·L^{-1}.
16.26. α) Με το αντιδραστήριο Tollens αντιδρά μόνο η CH_3CHO (M_r = 44), παράγοντας 2,16/108 = 0,02 mol Ag. Από τη στοιχειομετρία βλέπουμε ότι αντέδρασαν 0,01 mol αλδεΰδης, που αντιστοιχούν σε 0,01·44 = 0,44 g.
β) Η συνολική ποσότητα του $KMnO_4$ που απαιτήθηκε είναι 0,1·0,12 = 0,012 mol. Γράφουμε την εξίσωση της αντίδρασης οξείδωσης της CH_3CHO με το $KMnO_4/H_2SO_4$ και υπολογίζουμε την ποσότητα του $KMnO_4$ που απαιτήθηκε (0,004 mol). Τα υπόλοιπα 0,012 – 0,004 mol χρειάστηκαν για την οξείδωση της CH_3CH_2OH (M_r = 46). Από τη στοιχειομετρία της οξείδωσης αυτής υπολογίζουμε την ποσότητα της CH_3CH_2OH (0,01 mol) που αντιστοιχούν σε μάζα 0,01·46 = 0,46 g.
16.27. α) $5(COOH)_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$
$\rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
β) $(COOH)_2$: n = 0,3·0,2 = 0,06 mol
$KMnO_4$: n = 0,2·0,1 = 0,02
Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι τα 0,06 mol $(COOH)_2$ μπορούν να καταναλώσουν (2/5)·0,06 = 0,024 mol $KMnO_4$. Επομένως θα καταναλωθεί όλη η ποσότητα του $KMnO_4$ (περιοριστικό αντιδρών), οπότε θα επέλθει αποχρωματισμός.
Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης προκύπτει ότι τα 0,02 mol $KMnO_4$ παράγουν 0,1 mol CO_2 που αντιστοιχούν σε όγκο V = 0,1·22,4 = 2,24 L.
16.28. 25%, 0,56 L CO_2.
16.29. Α: CH≡CH, Β: CH_3CHO, Γ: CH_3COONH_4,
Δ: CH_2=CH_2, Ε: CH_3CH_2OH, Ζ: CH_3CH_2Cl, Θ: CH_3CH_2MgCl, Λ: CH_3CH_2CN, Μ: CH_3CH_2COOH, Ν: 2-βουτανόλη.
16.30. Από Α σε Β είναι αφυδρογόνωση. Η Ε είναι δευτεροταγής αλκοόλη και επομένως η Β είναι αλδεΰδη. Επομένως, η Α είναι πρωτοτοταγής αλκοόλη με τρία άτομα C.

A: $CH_3CH_2CH_2OH$, B: $CH_3CH_2CH{=}O$, Γ: $CH_3CH_2CH_2Cl$, Δ: $CH_3CH_2CH_2MgCl$,

E: $CH_3CH_2CH_2{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2CH_3$

Z: $CH_3CH_2CH_2{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_2CH_3$

16.31. 0,45 mol CH_3COOH και 0,15 mol $CH_3CH{=}O$.

16.32. α) Α: 2-προπανόλη, Β: 1-προπανόλη, Γ: προπανόνη, Δ: προπανάλη.

β) Η αρχική ποσότητα του προπενίου είναι 4,2/42 = 0,1 mol. Από αυτά έστω x mol μετατράπηκαν στην 2-προπανόλη και τα υπόλοιπα (0,1 – x) mol στην 1-προπανόλη. Γράφουμε τις δύο αντιδράσεις οξείδωσης, υπολογίζουμε την ποσότητα του $KMnO_4$ που απαιτείται συνολικά και εξισώνουμε με την ποσότητα του $KMnO_4$ στο διάλυμά ως συνάρτηση του x. Τελικά x = 0,09 mol και επομένως 0,09 mol Α και 0,01 mol Β.

16.33. Α: $CH_3CH_2CH_2OH$, Β: $CH_3CH_2CH_2Cl$, Γ: $CH_3CH_2CH_2MgCl$, Δ: $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, Ε: $CH_3CH_2CH_2CH{=}O$, Ζ: $CH_3CH_2CH_2COONa$, Θ: $CH_3CH_2CH{=}CH_2$, Κ: $CH_3CH_2CH(Cl)CH_3$, Λ: $CH_3CH_2CH_2COOCH(CH_3)CH_2CH_3$.

16.34. Το $K_2Cr_2O_7$ καταναλώθηκε από την CH_3CH_2OH και το υπόλοιπο από το $FeSO_4$.

$FeSO_4$: $n = 1\cdot0,06$ mol

$6FeSO_4 + K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 \rightarrow 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 +$
0,06 mol 0,01 $K_2SO_4 + 7H_2O$

$K_2Cr_2O_7$: $n = 0,05\cdot1$ mol

Τα υπόλοιπα 0,04 mol $K_2Cr_2O_7$ καταναλώθηκαν από την CH_3CH_2OH.

$3CH_3CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH +$
0,06 mol 0,04 mol $2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

CH_3CH_2OH: $m = 0,06\cdot46 = 2,76$ g.

Στα 10 mL του ποτού έχουμε 2,76 g CH_3CH_2OH και επομένως στα 100 mL θα έχουμε 27,6 g. Άρα 27,6% w/v.

16.35. Η Ζ είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη και επομένως η Ε θα είναι αλδεΰδη, οπότε το Α είναι το $CH{\equiv}CH$. Β: $CH_2{=}CH_2$, Γ: CH_3CH_2Cl, Δ: CH_3CH_2MgCl, Ε: $CH_3CH{=}O$, Ζ: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 16

Β. α) $5CH_3CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$3CH_3CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

β) Επιλογή 2.

Από τη στοιχειομετρία της 1ης αντίδρασης προκύπτει ότι το 1 mol CH_3CH_2OH απαιτεί για πλήρη αντίδραση (4/5) mol $KMnO_4$ ενώ από τη στοιχειομετρία της 2ης αντίδρασης προκύπτει ότι το 1 mol CH_3CH_2OH απαιτεί για πλήρη αντίδραση (2/3) mol $K_2Cr_2O_7$. Επομένως, το 1 mol CH_3CH_2OH απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα $KMnO_4$ σε σχέση με την ποσότητα του $K_2Cr_2O_7$. Έτσι, αφού τα δύο διαλύματα έχουν την ίδια συγκέντρωση (1 M) θα ισχύει: x > y.

Γ. α) Α: αιθίνιο, Β: αιθανάλη, Γ: αιθανόλη, Δ: αιθανικό οξύ, Ε: $CH{\equiv}CNa$, Ζ: προπίνιο, Θ: προπένιο, Κ: 2-προπανόλη, Λ: αιθανικός ισοπροπυλεστέρας.

β) Όχι. γ) 28,6 g Cu_2O.

Δ. α) Έστω ότι ο αλκοόλη είναι πρωτοταγής και οξειδώνεται σε καρβοξυλικό οξύ.

$5C_vH_{2v+2}O + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4$
0,05 mol 0,04 mol
$\rightarrow 5C_vH_{2v}O_2 + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

Καθώς η αλκοόλη απαιτεί για την πλήρη οξείδωση 0,06 mol $KMnO_4$ 1 M η περίπτωση αυτή δεν ισχύει.

Έστω ότι ο αλκοόλη είναι δευτεροταγής και οξειδώνεται σε κετόνη.

$5C_vH_{2v+2}O + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4$
0,05 mol 0,02 mol
$\rightarrow 5C_vH_{2v}O + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

Και η περίπτωση αυτή δεν ισχύει.

β) Επομένως, είναι η CH_3OH.

$5CH_3OH + 6KMnO_4 + 9H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4$
0,05 mol 0,06 mol $+ 19H_2O$

Ε. 0,1 mol γαλακτικού νατρίου και 0,2 mol οξαλικού νατρίου.

ΣΤ. Για να οξειδώνεται σε αλδεΰδη και οξύ η αλκοόλη θα είναι η $CH_3CH_2CH_2OH$.

$CH_3CH_2CH_2OH$: $M_r = 60$, $n = 3/60 = 0,05$ mol.

Έστω x mol η ποσότητα της $CH_3CH_2CH_2OH$ που οξειδώνεται σε οξύ ενώ τα υπόλοιπα (0,05 – x) mol οξειδώνονται σε αλδεΰδη,

$3CH_3CH_2CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow 3C_vH_{2v+1}COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$3CH_3CH_2CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow 3C_vH_{2v+1}CH{=}O + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$

Η συνολικά απαιτούμενη ποσότητα $K_2Cr_2O_7$ είναι (2x/3) mol για την οξείδωση προς καρβοξυλικό οξύ και (0,05 – x)/3 mol για την οξείδωση προς αλδεΰδη.

$K_2Cr_2O_7$: $n = 0,07/3$ mol.

$$\frac{2x+(0,05-x)}{3}=\frac{0,07}{3},\ x=0,02$$

Άρα, το ποσοστό της αλκοόλης που οξειδώθηκε σε οξύ είναι: $(0,02/0,05)\cdot100 = 40\%$.

17. ΟΞΙΝΟΣ ΚΑΙ ΒΑΣΙΚΟΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

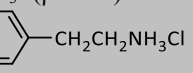
17.1. Δ.
17.2. Γ.
17.3. Δ.
17.4. i. Α, ii. Δ.
17.5. Α.
17.6. Β.
17.7. Γ.
17.8. Β.
17.9. i. Α, ii. Β, iii. Β.
17.10. Β.
17.11. Α.
17.12. Α.
17.13. Α-1, Β-3, Γ-4, Δ-5, Ε-2.
17.14. Α-2, Β-3, Γ-4, Δ-1.
17.15. Α) Σ.
Β) Λ, το 2-βουτίνιο δεν αντιδρά.
Γ) Λ, μπορούν να αντιδράσουν και με ασθενή οξέα, π.χ. το CH_3COOH ή το C_6H_5COOH.

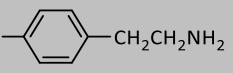
Δ) Σ, καθώς η αντίδραση είναι πλήρης προς τα δεξιά, το συζυγές οξύ (ROH) είναι πολύ ασθενές.

17.16. $CH_3CH_2CH_2NH_2$ και $(CH_3)_2CHNH_2$. Προκύπτουν αλκυλαμμωνιακά άλατα (RNH_3Cl).

17.17. α) CH_3NH_3Cl (όξινο).

β) $CH_3COO^-CH_3NH_3^+$ (βασικό).

17.18. i. 

ii. 

17.19. A: $CH_3CH{=}CHCH_3$

B: $CH_3CH_2CH(Br)CH_3$

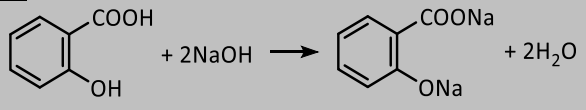
Γ: $CH_3CH_2CH(MgBr)CH_3$

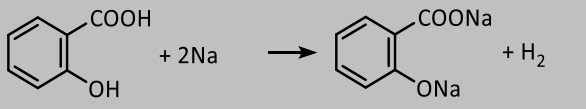
17.20. α) $CH_3C{\equiv}CH < CH_3CH_2OH < H_2O < C_6H_5OH < CH_3COOH$.

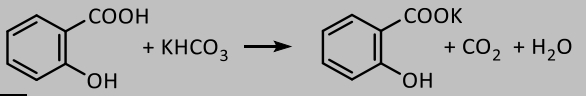
β) $CH_3COO^- < C_6H_5O^- < HO^- < CH_3CH_2O^- < CH_3C{\equiv}C^-$.

17.21. i. Με επίδραση Na σε βενζοϊκό οξύ, ii. με εξουδετέρωση του βενζοϊκού οξέος με NaOH και iii. με επίδραση $NaHCO_3$ ή Na_2CO_3 σε σε βενζοϊκό οξύ.

17.22.

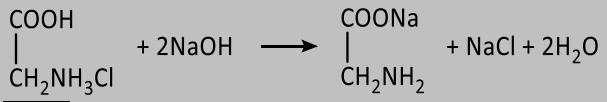
α) 

β) 

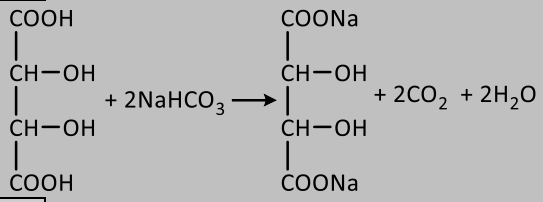
γ) 

17.23. Όσο πιο μεγάλο το pK_a, τόσο μικρότερη η K_a και τόσο πιο ασθενές το οξύ. Άρα: Γ < Β < Α < Δ.

17.24.



17.25. Επιλογή Α.



17.26. α) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$.

β) $CH_3COOH + NaHCO_3 \rightarrow CH_3COONa + CO_2 + H_2O$.

γ) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$.

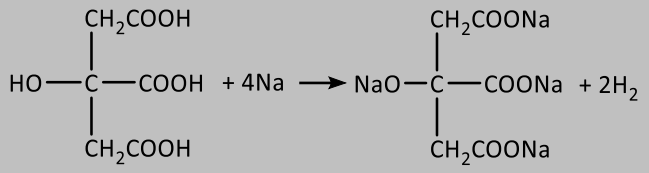
δ) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$.

ε) $2CH_3COOH + 2Na \rightarrow 2CH_3COONa + H_2$.

στ) $2CH_3COOH + Ca \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2$.

17.27. Οι αμίνες έχουν βασική συμπεριφορά και εξουδετερώνονται από τα οξέα σχηματίζοντας άλατα που είναι ιοντικές ενώσεις με υψηλά σημεία βρασμού και δεν είναι πτητικές ενώσεις.

17.28. Επιλογή Δ.



17.29. Θα χρησιμοποιήσουμε τον όξινο χαρακτήρα του τριπλού δεσμού, αντικαθιστώντας το Η του τριπλού δεσμού με μέταλλο, π.χ. το νάτριο (Na). Στη συνέχεια με την επίδραση του D_2O, το Na θα αντικατασταθεί με το D:

$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + Na \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CNa + 1/2H_2$

$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CNa + D_2O \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CD + NaOD$

17.30. Α) CH_3CH_2COOH, Β) $(CH_3)_2CHCH_2MgX$ ή $(CH_3)_3CMgX$, Γ) $CH_3CH_2C{\equiv}CH$.

17.31. $H_2NCH_2COOH + HCl \rightarrow HOOCCH_2NH_3Cl$

$H_2NCH_2COOH + NaOH \rightarrow H_2NCH_2COONa + H_2O$

$2H_2NCH_2COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2H_2NCH_2COONa + CO_2 + H_2O$.

17.32. Το αιθίνιο ή ακετυλένιο, $HC{\equiv}CH$.

17.33. α), β) Το δοχείο αρχικά περιέχει 6,4/32 = 0,2 mol $CH_3OH(g)$ και 0,46/23 = 0,02 mol Na. Το Na βρίσκεται σε έλλειμμα, οπότε αντιδρά όλη η ποσότητά του με 0,02 mol $CH_3OH(g)$, παράγοντας 0,02 mol στερεού CH_3ONa και 0,01 mol αερίου H_2. Από τα αρχικά 0,2 mol των ατμών της $CH_3OH(g)$ παραμένουν 0,2 – 0,02 = 0,18 mol χωρίς να αντιδράσουν, ενώ παράγονται 0,01 mol H_2. Τα συνολικά, λοιπόν, mol των αερίων μειώνονται (από 0,2 σε 0,19 mol), οπότε ο όγκος του δοχείου μειώνεται (από την καταστατική εξίσωση των αερίων με P, T σταθερά).

γ) Με την εισαγωγή H_2O αντιδρά το CH_3ONa παράγοντας $CH_3OH(g)$. Παρατηρούμε ότι επανασχηματίζονται τα 0,02 mol της $CH_3OH(g)$. Η ποσότητα των αερίων είναι τώρα 0,2 mol $CH_3OH(g)$ + 0,01 mol H_2 = 0,21 mol και ο όγκος του δοχείου αυξάνεται.

17.34. α) Ο μοριακός τύπος της Α παραπέμπει σε αλκοόλες ή αιθέρες. Επειδή η Α αντιδρά με Na θα είναι η CH_3CH_2OH. Από την αντίδραση της Α με το Na υπολογίζουμε τα mol της (0,05 mol). Επομένως, η ποσότητα της Α στο αρχικό μίγμα θα είναι 0,1 mol ή 4,6 g.

β) Γράφουμε την αντίδραση της Α με το $KMnO_4/H_2SO_4$ προς αιθανικό οξύ και στοιχειομετρικά υπολογίζουμε τα mol του και στη συνέχεια τον όγκο του διαλύματός του (400 mL).

γ) Από την οξείδωση του 2ου μέρος της CH_3CH_2OH (0,05 mol) προκύπτουν 0,05 mol CH_3COOH.

$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$

0,05 mol 0,05 mol

NaOH: $c = n/V$, $V = n/c = 0{,}05/1 = 0{,}05$ L = 50 mL.

17.35. α) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$, αλκαλιμετρία.

β) Από την αντίδραση εξουδετέρωσης βρίσκουμε 0,05 mol CH_3COOH (M_r = 60) που αντιστοιχούν σε 3 g. Επομένως, η περιεκτικότητα του κρασιού σε ξύδι θα είναι (3/50)·100 = 6% w/v.

γ) 0,56 L CO_2.

17.36. $2HCOOH + Mg \rightarrow (HCOO)_2Mg + H_2\uparrow$

0,05 mol 0,025 mol

$2CH_3COOH + Mg \rightarrow (CH_3COO)_2Mg + H_2\uparrow$

0,5 mol 0,25 mol

Η συνολική ποσότητα H_2 είναι ίση με 0,275 mol που αντιστοιχεί σε όγκο $V = 0{,}275 \cdot 22{,}4 = 6{,}16$ L σε STP.

17.37. α) $C_\nu H_{2\nu}O_2$ (x mol), $C_\mu H_{2\mu}O_2$ (x mol).

$2C_\nu H_{2\nu}O_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2C_\nu H_{2\nu-1}O_2Na + CO_2 + H_2O$
x x/2
$2C_\mu H_{2\mu}O_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2C_\mu H_{2\mu-1}O_2Na + CO_2 + H_2O$
x x/2
CO_2: x/2 + x/2 = x = 2,24/22,4 x = 0,1 mol
Για τη συνολική μάζα των δύο οξέων: $m = m_1 + m_2$,
0,1(14ν + 32) + 0,1(14μ + 32) = 13,4,
ν + μ = 5
Περιπτώσεις: 1) ν = 1, μ = 4 (HCOOH και βουτανικό ή μεθυλοπροπανικό οξύ)
2) ν = 2, μ = 3 (CH_3COOH και CH_3CH_2COOH).
β) Το CO_2 προκαλεί λευκό θόλωμα (ίζημα) με τη διοχέτευσή του σε ασβεστόνερο (διάλυμα $Ca(OH)_2$).

17.38. Προπανικό οξύ.

17.39. α) Προπάνιο.
β) 1-ιωδοπροπάνιο ή 2-ιωδοπροπάνιο.

17.40. α) $M_r = 72$.
β) i. Τα mol του οξέος είναι ίσα με τα mol του Br_2.
ii. CH_2=CHCOOH.

17.41. Η πιο δραστική καρβονυλική ένωση στις αντιδράσεις προσθήκης είναι η HCH=O. Επομένως:
A: CH_3OH, B: CH_3Cl, Γ: CH_3MgCl, Δ: CH_3NH_3Cl, E: CH_3NH_2, Z: HCH=O, Θ: CH_3CH_2OMgCl, K: CH_3CH_2OH, Λ: CH_3COOH. M: $CH_3COO(CH_3NH_3)$.

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 17

Β. Επιλογή Γ.
Γ. Επιλογή Β.
$2CH_3CH(OH)COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3CH(OH)COONa + CO_2 + H_2O$
$CH_3CH(OH)COOH + 2Na \rightarrow CH_3CH(ONa)COONa + H_2$
Παρατηρούμε ότι από δεδομένη ποσότητα της οργανικής ένωσης στη δεύτερη περίπτωση παράγεται διπλάσια ποσότητα αερίου σε σχέση με την πρώτη.
Δ. α) Έστω x mol $C_\nu H_{2\nu+1}OH$. x = 8,8/(14ν + 18) (1).
$2C_\nu H_{2\nu+1}OH + 2Na \rightarrow 2C_\nu H_{2\nu+1}ONa + H_2$.
x mol x/2
Ισχύει: x/2 = 1,12/22,4, x = 0,1 mol.
Από την εξίσωση (1): ν = 5.
β) Πρέπει να είναι τριτοταγής. Η μοναδική τριτοταγής αλκοόλη με 5 άτομα C είναι η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη.

18. ΑΛΟΓΟΝΟΦΟΡΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ - ΔΙΑΚΡΙΣΕΙΣ - ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΕΙΣ

18.1. Β.

18.2. Β. Και οι δύο ενώσεις δίνουν την ιωδοφορμική αντίδραση.

18.3. Β.

18.4. Β.

18.5. Α.

18.6. Α.

18.7. Β. Με το Cl_2/NaOH γίνεται αντίδραση, αλλά δεν προκύπτει ίζημα.

18.8. Β.

18.9. Β.

18.10. Β.

18.11. Δ.

18.12. Α.

18.13. Δ. Η 1-προπανόλη οξειδώνεται προς προπανικό οξύ που λειτουργώντας ως ασθενές οξύ αλλάζει το χρώμα των δεικτών.

18.14. Γ.

18.15. α: Σ, β: Σ, γ: Λ (όλες οι μεθυλοκετόνες), δ: Σ. Εφόσον η ένωση αντιδρά με Br_2/NaOH, θα είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη, οπότε οξειδώνεται και επομένως μπορεί να αποχρωματίσει διάλυμα $KMnO_4/H_2SO_4$.

18.16. α) i. $CH_3CH_2OH + 4Cl_2 + 6NaOH \rightarrow HCOONa + CHCl_3 + 5NaCl + 5H_2O$
ii. $CH_3CHO + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + CHI_3 + 3NaI + 3H_2O$
iii. $CH_3CH(OH)CH_2 + 4Br_2 + 6KOH \rightarrow CH_3COOK + CHBr_3 + 5KBr + 5H_2O$
β) Στην περίπτωση ii (CHI_3).

18.17. α) 2-πεντανόλη, 3-μεθυλο-2-βουτανόλη.
β) Η 2-πεντανόνη και η 3-μεθυλο-2-βουτανόνη.

18.18. Α: 2-βουτανόνη ή 2-βουτανόλη.

18.19. CH_3CHO (αιθανάλη ή ακεταλδεΰδη).

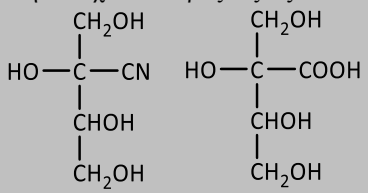
18.20. $CCl_3CHO + NaOH \rightarrow CHCl_3 + HCOONa$.

18.21. α) Ζεύγος 1, β) ζεύγος 2, γ) ζεύγη 3 και 4.

18.22. Α: $HCOOCH_2CH_3$, Β: HCOONa, Γ: CH_3CH_2OH.

18.23. α) Α: CH_3CH_2MgCl, Β: CH_3CH_2OH, Γ: HCOOK, Δ: $CHCl_3$, Ε: HCOOH, Ζ: CH_3CH_3.
β) Η Ε.
γ) Η Γ και η Α.

18.24. α) Με το αντιδραστήριο Fehling ($CuSO_4$/NaOH) ή το αντιδραστήριο Tollens ($AgNO_3/NH_3$).
β) Αντίδραση προσθήκης προς σχηματισμό κυανυδρίνης και στη συνέχεια 2-υδροξυοξέος.



18.25. Το προϊόν της αλογονοφορμικής δεν οξειδώνεται, άρα δεν είναι το HCOONa. Εφόσον το αλκίνιο είναι συμμετρικό και το προϊόν της προσθήκης H_2O δίνει την αλογονοφορμική θα είναι το $CH_3C{\equiv}CCH_3$. Β: $CH_3CH_2COCH_3$, Γ: CH_3CH_2COONa.

18.26. Η ένωση Δ είναι αλδεΰδη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση και επομένως είναι η CH_3CH=O.
Ε: HCOONa, Γ: CH_3COONa, Β: CH_3COCH_3 (προπανόνη), Α: $CH_3C{\equiv}CH$.

18.27. α) Η ένωση που αντιδρά με το αντιδραστήριο Fehling (δοχείο 1) θα είναι η προπανάλη. Η ένωση που αντιδρά με Na (δοχείο 2) θα είναι η 2-προπανόλη. Άρα η ένωση που περιέχεται στο δοχείο 3 θα είναι η προπανόνη.

18.28. α) Το προπένιο και το προπίνιο.
β) Το προπίνιο.
γ) Η προπανάλη.

18.29. α) Το προπανικό οξύ με το $NaHCO_3$, η προπανάλη με το αντιδραστήριο Fehling και το 1-βουτίνιο με το $CuCl/NH_3$.
β) Δες τη θεωρία.

18.30. Δοχείο 1: 1-βουτανόλη, δοχείο 2: αιθανικός αιθυλεστέρας, δοχείο 3: 2-βουτανόνη, δοχείο 4: βουτανικό οξύ.

18.31. α) Για το ζεύγος Ι: το αντιδραστήριο 2 (εναλλακτικά το 3 ή το 6). Για το ζεύγος ΙΙ: το αντιδραστήριο 1. Για το ζεύγος

ΙΙΙ: το 3 (εναλλακτικά το 1 ή το 2). Για το ζεύγος IV: το αντιδραστήριο 6.

18.32. α) $KMnO_4/H_2SO_4$: αποχρωματισμός,
$I_2/NaOH$: σχηματισμός κίτρινου ιζήματος (CHI_3),
Na_2CO_3: σχηματισμός αερίου (CO_2).
β) Το μίγμα Ι.
γ) $5CH_3CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3COOH + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$
$5HCOOH + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
$CH_3CHO + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow HCOONa + CHI_3 + 3NaI + 3H_2O$
$2HCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2HCOONa + CO_2 + H_2O$

18.33. Α: $KMnO_4/H_2SO_4$, Β: αντιδραστήριο Tollens, Γ: Na.

18.34. α) CH_3CH_2MgBr και CH_3CH_2CHO. β) 3,94 g.

18.35. Έστω ότι το μίγμα αποτελείται από x mol 2-βουτανόλης και y mol 2-προπανόλης. Από τη στοιχειομετρία των δύο αντιδράσεων προκύπτουν (x + y)/2 mol H_2 και επομένως (x + y)/2 = 0,56/22,5 = 0,025, x + y = 0,05 (1). Οι δύο αλκοόλες αντιδρούν με I_2/NaOH και προκύπτουν συνολικά (x + y) mol CHI_3 (M_r = 394) που αντιστοιχούν σε μάζα m = 0,05·394 = 19,7 g.

18.36. α) Η Α είναι ΙΙ-ταγής αλκοόλη, η Β είναι ΙΙΙ-ταγής (γιατί δεν οξειδώνεται) και η Γ πρωτοταγής, καθόσον απαιτεί διπλάσια ποσότητα $KMnO_4$ για να οξειδωθεί σε οξύ.
β) Για τη δευτεροταγή αλκοόλη απαιτήθηκαν 0,08·0,25 = 0,02 mol $KMnO_4$ και άρα τα mol της αλκοόλης είναι: (5/2)·0,02 = 0,05. Επομένως: 4,4/(14ν + 18) = 0,05, ν = 5 ($C_5H_{11}OH$).

ΦΥΛΛΑΔΙΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 18

1. i. Γ. ii. Γ.

2. Α. Μόνο τα καρβοξυλικά οξέα διασπούν τα ανθρακικά άλατα.

3. Α.

4. Δ.

5. Δ.

6. i. Με αποχρωματισμό διαλύματος Br_2 σε CCl_4.
ii. Με επίδραση $NaHCO_3$ (έκλυση αερίου CO_2).

7. Η 2-βουτανόλη.

8. α) Το περιεχόμενο μίγμα στο δοχείο 1 παράγει αέριο (CO_2) με την επίδραση υδατικού διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) λόγω της αντίδρασης του CH_3COOH με το $NaHCO_3$. Το ίδιο μίγμα δεν παράγει κίτρινο ίζημα με I_2/NaOH καθώς κανένα από τα συστατικά του δεν δίνει την αλογοφορμική αντίδραση.
Το περιεχόμενο μίγμα στο δοχείο 2 παράγει αέριο (CO_2) με την επίδραση υδατικού διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$) λόγω της αντίδρασης του HCOOH με το $NaHCO_3$. Το ίδιο μίγμα παράγει κίτρινο ίζημα (CHI_3) με το υδατικό διάλυμα I_2/NaOH καθώς η προπανόνη δίνει την αλογοφορμική αντίδραση.
Το περιεχόμενο μίγμα στο δοχείο 2 δεν παράγει αέριο (CO_2) με την επίδραση υδατικού διαλύματος όξινου ανθρακικού νατρίου ($NaHCO_3$). Το ίδιο μίγμα όμως παράγει κίτρινο ίζημα (CHI_3) με I_2/NaOH καθώς η αιθανόλη δίνει την αλογοφορμική αντίδραση.
β) $HCOOH + NaHCO_3 \rightarrow HCOONa + CO_2 + H_2O$
$CH_3COCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \rightarrow CH_3COONa + CHI_3 + 3NaI + 3H_2O$

9. Το περιεχόμενο του δοχείου 1 θα πρέπει να είναι η ένωση $CH_3C{\equiv}CH$ (C_3H_4).
$CH_3C{\equiv}CH + Na \rightarrow CH_3C{\equiv}CNa + 1/2H_2\uparrow$
$CH_3C{\equiv}CH + 2Br_2 \rightarrow CH_3C(Br_2)CHBr_2$
Το περιεχόμενο του δοχείου 2 θα πρέπει να είναι η ένωση CH_3CH_2COOH ($C_3H_6O_2$).
$CH_3CH_2COOH + Na \rightarrow CH_3CH_2COONa + 1/2H_2\uparrow$
Το περιεχόμενο του δοχείου 3 θα πρέπει να είναι η ένωση $CH_3CH_2CH{=}O$ (C_3H_6O).
$CH_3CH_2CH{=}O + 2CuSO_4 + 5NaOH \rightarrow CH_3CH_2COONa + Cu_2O\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

19. ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΑ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ

19.1. α) Η προπανάλη, β) το προπανικό οξύ και η 1-προπανόλη, γ) η προπανάλη (με την επίδραση HCN).

19.2. Α: 1-προπανόλη, Β: προπένιο, Γ: 2-προπανόλη, Δ: ισοπροποξείδιο του Na, Ε: 1-χλωροπροπάνιο.

19.3. Κ: 2-προπανόλη, Λ: προπανόνη, Μ: 2-μεθυλο-2-υδροξυ-προπανονιτρίλιο, Ν: 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ.

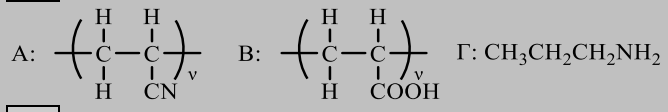
19.4. Α: αιθάνιο, Β: 2-βουτανόλη, Γ: 2-χλωροβουτάνιο.

19.5. α) $HOCH_2CHO + H_2(Ni) \rightarrow HOCH_2CH_2OH$
β) $HOCH_2CHO + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow HOCH_2COONH_4 + 2Ag\downarrow + 2NH_4NO_3$
γ) $HOCH_2CHO + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow (COOH)_2 + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 5H_2O$

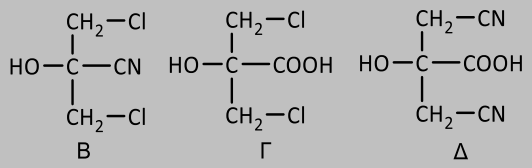
δ) $HOCH_2CHO + HCN \rightarrow HOCH_2CH(OH)CN$
$HOCH_2CH(OH)CN + 2H_2O\ (H^+) \rightarrow HOCH_2CH(OH)COOH + NH_3$

19.6. Α: προπένιο, Β: 2-χλωροπροπάνιο, Γ: 2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο, Δ: 2-μεθυλοπροπυλαμίνη.

19.7.



19.8. α)

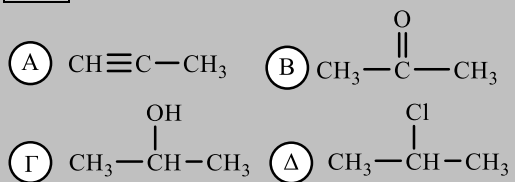




β) sp^3, sp^2, sp^3, επικάλυψη: sp^3-p.

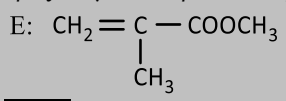
19.9. α) Α: 2-χλωροπροπάνιο, Β: 2-προπανόλη, Γ: CH_3ONa, Δ: προπανόνη. β) Μία προσθήκη, δύο υποκαταστάσεις και μία οξείδωση.

19.10. Συντακτικοί τύποι:





19.11. Α: προπένιο, Β: 2-προπανόλη, Γ: προπανόνη, Δ: 2-υδροξυ-2-μεθυλοπροπανονιτρίλιο,



19.12. 1-προπανόλη, προπένιο, 2-προπανόλη, προπανόνη, 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανονιτρίλιο, 2-μεθυλο-2-υδροξυπροπανικό οξύ.

19.13. α) Α: μεθανικό οξύ, Β: βενζαλδεΰδη, Γ: αιθανικό οξύ, Δ: 2-μεθυλο-2-προπανόλη, Ε: 2-βουτανόνη, ΣΤ: αιθανάλη.

β) I_2/NaOH: κίτρινο ίζημα (CHI_3), Na: έκλυση αερίου (H_2), $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$: Μετατροπή του διαλύματος από πορτοκαλί σε πράσινο, Na_2CO_3: έκλυση αερίου (CO_2).

19.14. α) Ενδεικτικά: Ι: Αντιδραστήριο Fehling ($CuSO_4$/NaOH), ΙΙ: $NaHCO_3$, ΙΙΙ: $KMnO_4/H_2SO_4$, IV: I_2/NaOH.

β) Ι: Cu_2O (καστανοκόκκινο ίζημα), ΙΙ: ελευθέρωση αερίου (CO_2), ΙΙΙ: αποχρωματισμός του διαλύματος, IV: σχηματισμός κίτρινου ιζήματος (CHI_3).

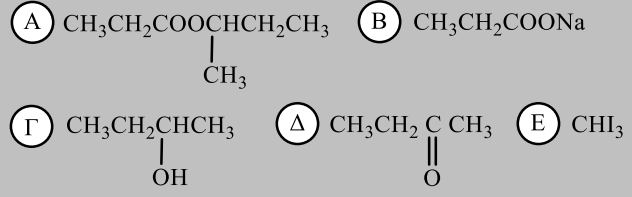
19.15. Από Α σε Β είναι αφυδρογόνωση. Η Ε είναι πρωτοταγής ή δευτεροταγής αλκοόλη και επομένως η Β είναι αλδεΰδη και άρα η Α είναι πρωτοταγής αλκοόλη με τρία άτομα C.

Α: $CH_3CH_2CH_2OH$, Β: $CH_3CH_2CH{=}O$, Γ: $CH_3CH_2CH_2Cl$, Δ: $CH_3CH_2CH_2MgCl$,

Ε: $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2CH_3$.

19.16. Α: $CH_3CH_2COOC(CH_3)_3$ (προπανικός τριτοταγής βουτυλεστέρας), Γ: τριτοταγής βουτανόλη.

19.17. α) Σαπωνοποίηση εστέρα, οξείδωση δευτεροταγούς αλκοόλης, ιωδοφορμική αντίδραση.



β) (1): NaOH, (2): $KMnO_4/H_2SO_4$, (3) I_2/NaOH.

19.18. α) Η ένωση Β είναι αλδεΰδη καθώς με το αντιδραστήριο Tollens δίνει κάτοπτρο αργύρου. Επομένως, Α: CH≡CH, Β: CH_3CHO, Γ: CH_3CH_2OH, Δ: CH_3COOH.

β) $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$.

γ) Με απόδραση HCN και στη συνέχεια υδρόλυση της σχηματιζόμενης κυανυδρίνης σε όξινο ή βασικό περιβάλλον.

19.19. α) Το αλκίνιο Α είναι το CH≡CH, καθώς με προσθήκη νερού παράγει αλδεΰδη Β (CH_3CHO). Καθώς η ένωση Δ έχει 5 άτομα C, το αλκένιο Γ θα έχει 3 άτομα C και άρα είναι το προπένιο ($CH_3CH{=}CH_2$). Το προπένιο με HCl σχηματίζει ως κύριο προϊόν το 2-χλωροπροπάνιο και στη συνέχεια το αντίστοιχο αντιδραστήριο Grignard $(CH_3)_2CHMgCl$. Το $(CH_3)_2CHMgCl$ αντιδρά με την CH_3CHO και μετά την υδρόλυση του ενδιαμέσου παράγει την 3-μεθυλο-2-βουτανόλη (ένωση Δ).

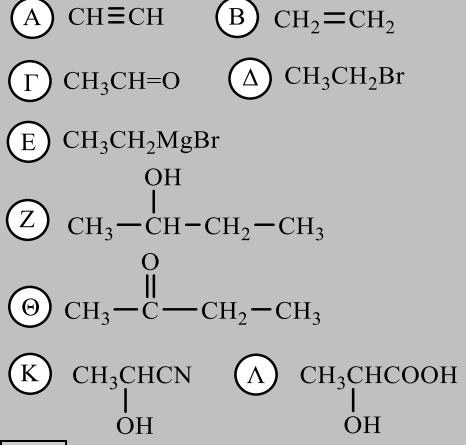
γ) Έστω ότι το μίγμα αποτελείται από x mol CH≡CH και y mol $C_\nu H_{2\nu+2}$. Θα ισχύει: x + y = 8,96 /22,4 = 0,4 mol (1) και επίσης 26x + y·(14ν+2) = 15,8 (2), όπου M_r = (14ν+2) η σχετική μοριακή μάζα του Χ. Για την αντίδραση του αλκινίου με το Br_2 απαιτούνται 2x mol Br_2. Η ποσότητα του Br_2 στο διάλυμα είναι 32 g ή σε 32/160 = 0,2 mol και άρα: 2x = 0,2, x = 0,1 mol. Από την (1) προκύπτει y = 0,3 mol και από τη (2) ν = 3 (προπάνιο).

19.20. Έστω x = 6/(14ν+18) (1) τα mol της αλκοόλης Α ($C_\nu H_{2\nu+2}O$, M_r = 14ν+18). Με την οξείδωση της Α προκύπτει καρβονυλική ένωση με τύπο $C_\nu H_{2\nu}O$ (x mol), η οποία με την αντίδραση με CH_3MgI και υδρόλυση οδηγεί σε x mol αλκοόλης με 1 άτομο C περισσότερο: $C_{\nu+1}H_{2\nu+4}O$, $M_r = 12\cdot(\nu+1) + 2\nu + 4 + 16 = 14\nu+32$. Επίσης: x = 7,4/(14ν+32) (2). Από τις (1) και (2) προκύπτει ν = 3. Η αλκοόλη Γ είναι τριτοταγής και άρα η Β είναι κετόνη, οπότε η αλκοόλη Α θα είναι δευτεροταγής (Α: 2-προπανόλη, Β: προπανόνη, Γ: 2-μεθυλο-2-προπανόλη).

19.21. α) 1-βουτίνιο, 2-βουτίνιο.

β) Χ: $CH_3CH_2C{\equiv}CH$, Α: $CH_3CH_2C{\equiv}CCu$, Β: $CH_3CH_2COCH_3$, Γ: CH_3CH_2COONa, Δ: CHI_3.

19.22. Συντακτικοί τύποι:



19.23. α) Έστω x mol η ποσότητα της αλκοόλης και 14ν + 18 η σχετική μοριακή της μάζα. Θα ισχύει: x = 2,3/(14ν + 18).

$C_\nu H_{2\nu+2}O + (3\nu/2)\ O_2 \rightarrow \nu\ CO_2 + (\nu+1)\ H_2O$

x·ν = 2,24/22,4 = 0,1 mol CO_2. Με επίλυση του συστήματος των εξισώσεων: x = 0,05 mol και ν = 2 (CH_3CH_2OH).

β) Τα 0,03 mol της Α απαιτούν 0,02 mol διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ που αντιστοιχούν σε όγκο V = 0,02/0,1 = 0,2 L ή 200 mL.

19.24. α) $C_\nu H_{2\nu+1}CH_2OH$: M_r = 14ν + 32. Έστω x mol η ποσότητα της αλκοόλης (Α).

$$x = \frac{3,7}{14\nu+32} \quad (1)$$

(mol) $5C_\nu H_{2\nu+1}CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow$

x

$5C_\nu H_{2\nu+1}COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

x

NaOH: n = 0,5·0,12 = 0,06 mol.

HCl: n = 0,2·0,05 = 0,01 mol.

Άρα με το οξύ (Β) αντέδρασαν 0,06 – 0,01 = 0,05 mol NaOH.

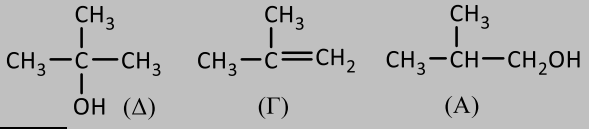
(mol) $C_\nu H_{2\nu+1}COOH + NaOH \rightarrow C_\nu H_{2\nu+1}COONa + H_2O$

x = 0,05 mol

(1): ν = 3.

Άρα ο μοριακός τύπος της αλκοόλης είναι $C_4H_{10}O$.

β) Η Δ είναι τριτοταγής αλκοόλη και επομένως:



19.25. n(NaOH) = 0,5·0,12 = 0,06 mol.

$COOH)_2 + 2NaOH \rightarrow (COONa)_2 + 2H_2O$
0,03 mol 0,06 mol
$5(COONa)_2 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 8H_2O$
0,03 0,012 mol
$V = 0{,}012 / 0{,}1 = 0{,}12$ L ή 120 mL.

19.26. $CH_3CH=CH_2$: $n = 4{,}2/42 = 0{,}1$ mol. Από την ποσότητα αυτή 0,9x mol μετατρέπονται σε $CH_3CH(OH)CH_3$ (κύριο προϊόν) και 0,1x mol σε $CH_3CH_2CH_2OH$ (δευτερεύον προϊόν).
$5CH_3CH(OH)CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$
0,09 0,036
$5CH_3COCH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
$5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow$
0,01 0,008
$5\ CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$
Η συνολική ποσότητα του διαλύματος $KMnO_4$ 0,1 M που μπορεί να αποχρωματιστεί είναι, επομένως, 0,044 mol που αντιστοιχεί σε όγκο $V = 0{,}044/0{,}1 = 0{,}44$ L ή 440 mL.

19.27. α) Α: αιθανάλη, Β: 2-βουτανόλη, β) 3-πεντανόλη ή 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, γ) 2-μεθυλο-2-βουτανόλη.

19.28. α) Α: 2-βρωμοπροπάνιο, Β: το Grignard της Α, Γ: προπάνιο.
β) 0,1 mol.
γ) Δ: 2-προπανόλη.

19.29. α) Β: 2-βουτανόνη. β) 200 mL.
γ) i. Γ: 2-βουτένιο, Δ: 1-βουτένιο, ii. 80%.

19.30. α) $CH_3CH=O$. β) Βλ. Θεωρία. γ) 1 mol CH_3COOH και 1 mol $CH_3CH=O$.

19.31. α) i. $C_4H_8O_2$, ii. βουτανικό οξύ, μεθυλοπροπανικό οξύ, μεθανικός προπυλεστέρας, μεθανικός ισοπροπυλεστέρας, αιθανικός αιθυλεστέρας, προπανικός μεθυλεστέρας.
β) Α: μεθανικός ισοπρολυλεστέρας, Β: μεθανικό οξύ, Γ: 2-προπανόλη.

19.32. Α: 2-βουτανόλη, Β: βουτανόνη, Γ: βουτανάλη, Δ: 1-βουτανόλη.

19.33. Α: $CH_3C\equiv CH$, Β: $CH_3C\equiv CNa$, Γ: $CH_3C\equiv CCH_3$, Δ: $CH_3CH=CHCH_3$, Ε: $CH_3CH_2CH(OH)CH_3$, Ζ: CH_3CH_2COONa, Θ: CH_3Cl.

19.34. α) Α: $CH_3CH=O$, Β: $(CH_3)_2CHMgCl$, Γ: $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_3$, Δ: $(CH_3)_2CHCOCH_3$, Ε: $CH\equiv CH$, Ζ: $CH_2=CHCN$, Η: $(CH_3)_2CHCl$, Θ: $CH_3CH_2CH_2NH_2$,

I: $\left(CH_2-\underset{\underset{CN}{|}}{CH}\right)_v$

Κ: $CH_3CH=CH_2$.
β) $(CH_3)_2CHMgCl$ και $CH_3CH_2CH_2NH_2$,

19.35. α) Έστω $C_\nu H_{2\nu+2}O$ ο τύπος για τη Χ και $C_\mu H_{2\mu+2}O$ για την Ψ και από x mol η ποσότητά τους. $m_1 + m_2 = 18{,}4$, $x\cdot(14\nu+18) + x\cdot(14\mu+18) = 18{,}4$, $x\cdot[14(\nu+\mu) + 36)] = 18{,}4$ (1). Με το Na μπορεί να αντιδρούν είτε και οι δύο ενώσεις είτε μόνο η μία. Έστω ότι και οι δύο είναι αλκοόλες.
$C_\nu H_{2\nu+2}O + Na \rightarrow C_\nu H_{2\nu+1}ONa + 1/2H_2$
x x/2
$C_\mu H_{2\mu+2}O + Na \rightarrow C_\mu H_{2\mu+1}ONa + 1/2H_2$
x x/2
$(x/2 + x/2) = x = 2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$ mol.
Από την εξίσωση (1): $\nu + \mu = 148/14 = 10{,}57$ (όχι ακέραιος). Άρα αντιδρά μόνο η μία ένωση με το Na και επομένως:
$x/2 = 2{,}24/22{,}4 = 0{,}1$, $x = 0{,}2$ mol.
Από την εξίσωση (1): $14(\nu+\mu) = 56$, $\nu + \mu = 4$. Επομένως, $\nu = 3$, $\mu = 1$ (ή $\nu = 1$, $\mu = 3$). Καθώς δεν υπάρχει αιθέρας με ένα άτομο C, οι δύο ενώσεις είναι η CH_3OH και η $CH_3OCH_2CH_3$.

19.36. α) HCOOH.
β) i. 2-προπανόλη, ii. $HCOOCH(CH_3)_2$, iii. 2/3.
γ) Προϊόντα: i. $(CH_3)_2CHONa$, ii. προπανόνη, iii. $(CH_3)_2CHCl$, iv. $CH_3CH=CH_2$.

19.37. α) i. Α: 1-βουτένιο, Β: 2-βουτανόλη, Γ: 1-βουτανόλη. ii. 0,08 mol Β, 0,01 mol Γ. β) 90%.

19.38. α) Έστω x mol η ποσότητα της μίας αλκοόλης και y mol της άλλης, στο αρχικό μίγμα.
(mol) $C_4H_9OH + Na \rightarrow C_4H_9ONa + (1/2)H_2$
x/3 x/6
(mol) $C_4H_9OH + Na \rightarrow C_4H_9ONa + (1/2)H_2$
y/3 y/6
$(x + y)/6 = 2{,}24/22{,}4 \Rightarrow x + y = 0{,}6$ (1)
Η αλκοόλη με τύπο C_4H_9OH που δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση είναι η 2-βουτανόλη.

$CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_2CH_3$

(mol) $CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + 6NaOH + 4I_2 \rightarrow$
0,12 $CH_3CH_2COONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$
0,12
$x/3 = 0{,}12 \Rightarrow x = 0{,}36$ mol
(1): $y = 0{,}24$ mol.
β) Στο τρίτο μέρος η 2-βουτανόλη οξειδώνεται από το διάλυμα $KMnO_4 / H_2SO_4$
(mol) $5CH_3CH_2CH(OH)CH_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$
0,12 0,048
$CH_3CH_2COCH_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$
$KMnO_4$: $n = c\cdot V = 0{,}1\cdot 0{,}48 = 0{,}048$ mol
Επομένως, η άλλη αλκοόλη δεν οξειδώνεται και θα είναι τριτοταγής:

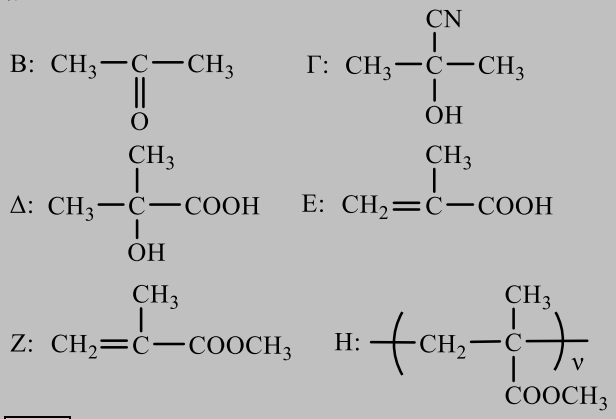
$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$

Η αλκοόλη που μπορεί να παρασκευαστεί μέσω των αντιδραστηρίων Grignard με έναν μόνο συνδυασμό αντιδραστηρίων είναι η τριτοταγής αλκοόλη στην οποία τα τρία αλκύλια είναι τα ίδια. Επομένως, είναι η αλκοόλη Σ ενώ η αλκοόλη Τ είναι η 2-βουτανόλη..

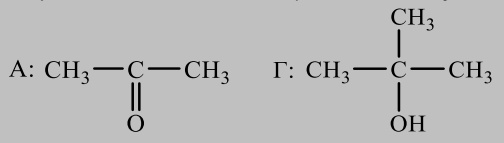
19.39. α) Α: CH_3COOCH_3, Β: CH_3COOH, Γ: CH_3OH, Δ: HCH=O, Ε: HCOONa, Ζ: CH_3Cl, Θ: CH_3MgCl, Κ: CH_3CH_2OH.
β) i. $CH_3MgCl + H_2O \rightarrow CH_4 + Mg(OH)Cl$
ii. $HCHO + 2CuSO_4 + 5NaOH \rightarrow$
$HCOONa + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$.
γ) i. 0,025 mol, ii. 300 mL.

19.40. α) Έστω $C_xH_yO_\omega$ ο μοριακός τύπος της οργανικής ένωσης. Η ποσότητα της Α είναι: $n = 24/60 = 0{,}4$ mol.
$C_xH_yO_\omega + [2x + (y/2) - \omega]/2O_2 \rightarrow xCO_2 + (y/2)H_2O$
0,4 $x\cdot 0{,}4$ $(y/2)\cdot 0{,}4$
CO_2 ($M_r = 44$): $n = 52{,}8/44 = 1{,}2$ mol.
H_2O ($M_r = 18$): $n = 28{,}8/18 = 1{,}6$ mol.
Ισχύουν: $x\cdot 0{,}4 = 1{,}2$, $x = 3$.
$(y/2)\cdot 0{,}4 = 1{,}6$, $y = 8$.
Επομένως, ο μοριακός τύπος της Α είναι: C_3H_8O.
Η Α θα είναι αλκοόλη ή αιθέρας. Τρία ισομερή:

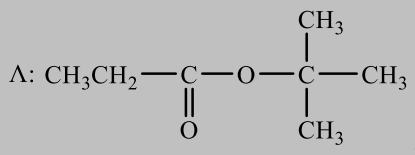
$CH_3CH_2CH_2OH$, $CH_3CH(OH)CH_3$, $CH_3CH_2OCH_3$.
β) Επειδή η Α επειδή αντιδρά με I_2/NaOH θα είναι η $CH_3CH(OH)CH_3$.
$CH_3CH(OH)CH_3 + 4I_2 + 6NaOH \rightarrow CH_3COONa + CHI_3 + 5NaI + 5H_2O$
γ)

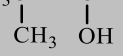


19.41. α) Α: $C_6H_5CH(OH)CN$, Β: $C_6H_5CH(OH)COOH$, Γ: CH_3MgBr, Δ: $C_6H_5CH(OH)CH_3$, Ε: C_6H_5COONa, Ζ: $CHCl_3$.
β) i. $C_6H_5CH(OH)COOCH_2CH_3$. ii. $C_6H_5CH(OH)COONa$.
iii. $C_6H_5CH(OH)COOK$.
19.42. 1-προπανόλη και βουτανόνη.
19.43. α) Α: $CH_3CH(Cl)CH_3$, Β: $CH_3CH(OH)CH_3$, Γ: CH_3COCH_3, Δ: $(CH_3)_2CHMgCl$, Ε: $CH_3CH_2COCH_3$, Ζ: 2,3-διμεθυλο-3-πεντανόλη, Θ: $(CH_3)_2CHCN$, Κ: $(CH_3)_2CHCOOH$.
β) 2-βουτανόλη.
19.44. α) Α: $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$, Β: $CH_3CH_2CH_2OH$, Γ: $CH_3CH_2CH_2Cl$, Δ: $CH_3CH_2CH_2MgCl$, Ε: CH_3CHO, Ζ: 2-πεντανόλη, Θ: $CH_3CH_2CH_2COONa$, Κ: $CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$.
β) $5CH_3CH_2CH_2OH + 4KMnO_4 + 6H_2SO_4 \rightarrow 5CH_3CH_2COOH + 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$
γ) CH_3CH_2MgBr, 2-βουτανόλη.
19.45. α) NaOH: $n = 1\cdot0{,}06$ mol
Έστω x_1 mol HCOOH και y_1 mol CH_3COOH οι ποσότητες των δύο οξέων στο 1ο μέρος του διαλύματος (Δ). Εξουδετέρωση των δύο οξέων:
(mol) $HCOOH + NaOH \rightarrow HCOONa + H_2O$
$x_1 \quad x_1 \quad x_1$
(mol) $CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$
$y_1 \quad y_1$
Ισχύει: $x_1 + y_1 = 0{,}06$ (1)
Από τα δύο άλατα που σχηματίζονται μόνο το HCOONa αποχρωματίζει το διάλυμα $KMnO_4$ οξινισμένου με H_2SO_4.
(mol) $10HCOONa + 4KMnO_4 + 11H_2SO_4 \rightarrow 10CO_2 + 4MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + 2K_2SO_4 + 16H_2O$
$x_1 \quad 0{,}4\cdot x_1$
$KMnO_4$: $n = 0{,}5\cdot0{,}032 = 0{,}016$ mol
$0{,}4\cdot x_1 = 0{,}016$, $x_1 = 0{,}04$ mol
(1) $y_1 = 0{,}02$ mol
β) Έστω x_2 mol HCOOH και y_2 mol CH_3COOH οι ποσότητες των δύο οξέων στο 2ο μέρος του διαλύματος (Δ).
(mol) $2HCOOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2HCOONa + CO_2 + H_2O$
$x_2 \quad x_2/2$
(mol) $2CH_3COOH + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3COONa + CO_2 + H_2O$
$y_2 \quad y_2/2$
CO_2: $n = 0{,}336/22{,}4 = 0{,}015$
$(x_2 + y_2)/2 = 0{,}015$, $x_2 + y_2 = 0{,}03$ (2)
Άρα, το 2ο μέρος περιέχει τις μισές ποσότητες σε σχέση με το 1ο μέρος, οπότε: $x_2 = 0{,}02$ mol, $y_2 = 0{,}01$ mol
19.46. Η ένωση Α θα πρέπει να είναι κετόνη αφού δεν αντιδρά με το αντιδραστήριο Tollens. Η πιο απλή κετόνη έχει 3 άτομα C (προπανόνη). Το πιο απλό αλκένιο διαθέτει δύο άτομα C και επομένως η Ε (αλκοόλη) έχει επίσης δύο άτομα C, όπως και η Ζ ενώ οι Θ και η Κ έχουν τρία άτομα C. Επίσης, το πιο απλό αντιδραστήριο Grignard έχει ένα άτομο C (CH_3MgCl). Με τις πιο απλές οργανικές ενώσεις, η ένωση Λ (εστέρας) θα έχει 7 άτομα C, οπότε θα είναι αναγκαστικά αυτές.



Β: CH_3MgCl, Δ: $CH_2{=}CH_2$, Ε: CH_3CH_2OH, Ζ: CH_3CH_2Cl, Θ: CH_3CH_2CN, Κ: CH_3CH_2COOH, Μ: $CH_3CH_2CH_2NH_2$,



.
19.47. Α: $CH_3CH_2CH_2OH$, Β: $CH_3CH{=}CH_2$, Γ: $CH_3CH(Br)CH_2Br$, Δ: $CH_3C{\equiv}CH$, Ε: $(CH_3)_2CHOH$, Ζ: CH_3COONa, Θ: $CH_3CH{=}O$ Κ: $(CH_3)_2CHCl$, Λ: $(CH_3)_2CHMgCl$,
Μ: 
19.48. α) Α: 3-μεθυλο-1-βουτίνιο, Β: $(CH_3)_2CHC{\equiv}CCu$, Γ: μεθυλοβουτάνιο, Δ: 3-μεθυλο-1-βουτένιο, Ε: 3-μεθυλο-2-βουτανόλη, Ζ: 2-μεθυλο-2-βουτένιο, Θ: 2-μεθυλο-1-βουτένιο, Κ: 2-μεθυλο-2-βουτανόλη, Λ: μεθυλοπροπανικό νάτριο.
β) Βλ. θεωρία.
19.49. Α: 2-πεντανόλη, Β: βουτανικό νάτριο, Γ: βουτανάλη, Δ: 1-βουτανόλη, Ε: 1-βουτένιο, Ζ: 2-βουτανόλη, Θ: ιωδοαιθάνιο, Μ: αιθυλομαγνησιοιωδίδιο, Κ: αιθανόλη, Λ: αιθανάλη.
19.50. Η αλκοόλη (Δ, x mol) είναι τριτοταγής και επομένως η Α είναι κετόνη. Με προσθήκη HCN προκύπτει κυανυδρίνη (Β) του τύπου $C_vH_{2v}(OH)CN$, η οποία με υδρόλυση σχηματίζει το α-υδροξυοξύ $C_vH_{2v}(OH)COOH$ (ένωση Γ, x mol).
$m_A = (14v+16)\cdot x$,
$m_\Gamma = (14v+62)\cdot x$,
$\Delta m = m_\Gamma - m_A = 4{,}6$
$46x = 4{,}6$, $x = 0{,}1$ mol.
Τα 0,1 mol της Α σχηματίζουν, με την επίδραση του Grignard, 0,1 mol της αλκοόλης Ε (έστω του τύπου $C_\mu H_{2\mu+2}O$).
$0{,}1 = 8{,}8/(14\mu+18)$, $\mu = 5$. Επομένως, η (Α) είναι η προπανόνη.
19.51. α) Α: προπίνιο, Β: προπένιο, Γ: 2-χλωροπροπάνιο, Δ: ισοπροπυλομαγνησιοχλωρίδιο, Ε: 2-μεθυλο-1-προπανόλη, Ζ: μεθυλοπροπανικό οξύ, Θ: μεθυλοπροπανικό νάτριο, Κ: μεθυλοβουτανόνη, Λ: μεθυλοβουτίνιο, Ν: 2,5-διμεθυλο-3-εξίνιο, Ξ: 2,5-διμεθυλο-3-εξανόνη.
β) ii. Κυανυδρίνη και τελικά: 2-ισοπροπυλο-4-μεθυλο-2-υδροξυπεντανικό οξύ (2-υδροξυοξύ).
γ) i. 2000 μόρια μονομερούς (προπένιο ή προπυλένιο), ii. 60%

σε πολυπροπυλένιο (PP).

19.52. β) Από 0,6 mol η καθεμία.

19.53. α) Από την αντίδραση του $CH_3CH{=}CH_2$ με HBr προκύπτει μίγμα 2-βρωμοπροπανίου (Α, κύριο προϊόν) και 1-βρωμοπροπανίου (Β, δευτερεύον προϊόν). Στη συνέχεια προκύπτει το αντίστοιχο μίγμα αντιδραστηρίων Grignard, το οποίο με υδρόλυση δίνει ένα μόνο αλκάνιο, το προπάνιο σε ποσότητα 2,24/22,4 = 0,1 mol. Επομένως, η αρχική ποσότητα του αλκενίου είναι επίσης 0,2 mol.

β) Για να δίνουν οι δύο αλκοόλες Ε και Ζ την ιωδοφορμική αντίδραση, θα πρέπει η αλδεΰδη να είναι η $CH_3CH{=}O$ και επομένως, η Ε θα είναι η 3-μεθυλο-2-βουτανόλη και η Ζ η 2-πεντανόλη.

γ) Η Ε έχει $M_r = 88$, οπότε $n = 7{,}92/88 = 0{,}09$ mol και καθώς προέρχεται από το κύριο προϊόν Α, η ποσότητα της ένωσης Α από την αρχική αντίδραση θα είναι 0,18 mol. Έτσι, το ποσοστό μετατροπής του προπενίου στην ένωση Α θα είναι:
$(0{,}18/0{,}2)\cdot 100 = 90\%$.

19.54. Α) $CH_3CH{=}O$ Β) $C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3$ Γ) $C_6H_5{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$

Δ) C_6H_5COONa Ε) $C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CN$ Ζ) $C_6H_5{-}\underset{\displaystyle OH}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}COOH$

Θ) CH_3CH_2Cl Κ) $C_6H_5COOCH_2CH_3$ Λ) $C_6H_5CH{=}O$

Μ) $C_6H_5CH{=}CH_2$ Ν) $-\left(\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}}-CH_2\right)_\nu-$

19.55. 1,2 mol $CH_3C{\equiv}CH$, 0,8 mol $CH{\equiv}CH$.

19.56. Η ένωση Κ είναι αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική αντίδραση και επομένως θα είναι είτε πρωτοταγής (η CH_3CH_2OH) είτε δευτεροταγής. Σε κάθε περίπτωση η Γ θα είναι πρωτοταγής αλκοόλη ώστε με αφυδρογόνωση να δίνει την αλδεΰδη Θ. Αν η Γ είναι της μορφής RCH_2OH, τότε η Θ θα είναι της μορφής $RCH{=}O$ και το Grignard Ε της μορφής RCH_2MgCl. Τελικά η Κ θα είναι της μορφής $RCH_2CH(OH)R$, οπότε για να δίνει την αλογονοφορμική το R θα είναι το Η ή το CH_3. Αν R = CH_3 τότε το Μ θα είναι το 2-βουτένιο και τελικά το Π δεν θα είναι ακραίο αλκίνιο, οπότε το R θα είναι το Η.

Α: $HCOOCH_3$, Β: HCOONa, Γ: CH_3OH, Δ: CH_3Cl, Ε: CH_3MgCl, Θ: HCHO, Κ: CH_3CH_2OH, Μ: $CH_2{=}CH_2$, Ν: $\underline{BrCH_2}CH_2Br$, Π: $CH{\equiv}CH$, Ρ: $CuC{\equiv}CCu$.

19.57. α) i. Τα (14ν + 18) g περιέχουν 12ν g C

100 g 60

Από την επίλυση της αναλογίας προκύπτει ότι: ν = 3 και επομένως ο μοριακός τύπος της ένωσης Α θα είναι: C_3H_8O.

ii. Στον τύπο C_3H_8O αντιστοιχούν δύο αλκοόλες (1-προπανόλη και 2-προπανόλη) και ένας αιθέρας (αιθυλομεθυλαιθέρας).

iii. Από τα παραπάνω ισομερή, όποιο δεν αντιδρά με μεταλλικό νάτριο (και επομένως δεν ελευθερώνει αέριο H_2) θα είναι ο αιθέρας. Από τα άλλα δύο ισομερή αυτό που παράγει κίτρινο ίζημα (CHI_3) με επίδραση αλκαλικού διαλύματος I_2 θα είναι η 2-προπανόλη, διαφορετικά θα είναι η 1-προπανόλη.

β) i. Η ένωση Α οξειδώνεται προς καρβοξυλικό οξύ και αλδεΰδη και επομένως θα είναι πρωτοταγής, η 1-προπανόλη.

ii. Έστω x mol η ποσότητα της αλκοόλης (Α), από τα οποία (έστω) y mol μετατρέπονται στην προπανικό οξύ (ένωση Β) και τα υπόλοιπα (x – y) mol μετατρέπονται στην προπανάλη (Γ).

Θα ισχύει: $60x = 74y + 58\cdot(x - y)$ από την οποία μετά από πράξεις προκύπτει: $x = 8y$ (1). Η % απόδοση της μετατροπής της Α στην ένωση Β θα είναι $(y/x)\cdot 100 = 12{,}5\%$.

iii. Η αρχική ποσότητα της αλκοόλης Α ($M_r = 60$) είναι 0,1 mol, οπότε από την σχέση (1): y = 0,0125 mol, x – y = 0,0875 mol.

$3CH_3CH_2CH_2OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow$

0,0125 mol (2/3)·0,0125 mol

$3CH_3CH_2COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

$3CH_3CH_2CH_2OH + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$

0,0875 mol (1/3)·0,0875 mol

$3CH_3CH_2CHO + Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$

Η συνολική ποσότητα του $K_2Cr_2O_7$ είναι (0,1125/3) mol που αντιστοιχεί σε όγκο $V = (1/3)$ L.

γ) Τα 12 g της ένωσης Α αντιστοιχούν σε 12/60 = 0,2 mol.

$CH_3CH_2CH_2OH + SOCl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + SO_2 + HCl$

0,2 mol 0,2 mol

$CH_3CH_2CH_2Cl + Mg \rightarrow CH_3CH_2CH_2MgCl$

0,2 mol 0,2 mol

Το Grignard αντιδρά με αλδεΰδη και προκύπτει αλκοόλη που δίνει την αλογονοφορμική και άρα η αλδεΰδη είναι η αιθανάλη ($CH_3CH{=}O$), η ποσότητα της οποίας είναι 4,4/44 = 0,1 mol.

$CH_3CH_2CH_2MgCl + CH_3CH{=}O \rightarrow$ ενδιάμεσο

0,2 mol 0,1 mol

Παράγονται 0,1 mol του ενδιαμέσου ενώ παραμένουν χωρίς να αντιδράσουν 0,1 mol του αντιδραστηρίου Grignard. Έτσι, με την υδρόλυση συμβαίνουν οι εξής αντιδράσεις:

$CH_3CH_2CH_2CH(OMgCl)CH_3 + H_2O \rightarrow$

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3 + Mg(OH)Cl$

(Θ)

$CH_3CH_2CH_2MgCl + H_2O \rightarrow CH_3CH_2CH_3 + Mg(OH)Cl$

(Κ)

Κ: 0,1 mol που αντιστοιχεί σε $0{,}1\cdot 22{,}4 = 2{,}24$ L.

19.58. α) α: HBr, β: H_2O, Δ: $CH_3(CH_2)_4CH(CN)(CH_2)_9CH{=}O$

Ζ: $CH_3(CH_2)_4CH(COOH)(CH_2)_9CH{=}O$

Ε: $CH_3(CH_2)_4CO(CH_2)_9COOH$

Θ: $CH_3(CH_2)_4CH(OH)(CH_2)_9COOH$

Λ: $CH_3(CH_2)_4CO(CH_2)_9COOCH_2CH_3$

β) Με το φελίγγειο υγρό αντιδρά η Β:

$B + 2CuSO_4 + 5NaOH \rightarrow -COONa + Cu_2O + 2Na_2SO_4 + 3H_2O$

γ) Αλκοολικό διάλυμα NaOH.

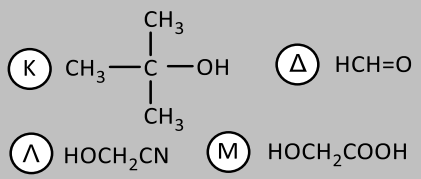
δ) $3CH_3(CH_2)_4CH(OH)(CH_2)_9CH{=}O + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 \rightarrow$
$3CH_3(CH_2)_4CO(CH_2)_9COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 11H_2O$

19.59.

Α) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{=}CH_2$ Β) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}Cl$

Γ) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}MgCl$ Ε) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2OMgCl$

Ζ) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_2OH$ Θ) $CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}COOH$



19.60. α) Α: HCH=O, Β: CH_3OH, Γ: CH_3Cl, Δ: CH_3MgCl, Ε: CH_3CH_2OH, Ζ: $CH_2=CH_2$, Θ: CH_3COOH, Κ: CH_3COONa, Λ: HCOOK, Μ: $CHBr_3$.

β) Ο απόλυτος αιθέρας δεν έχει καθόλου H_2O καθόσον το H_2O αντιδρά με το αντιδραστήριο Grignard και το καταστρέφει.

$CH_3MgCl + H_2O \rightarrow CH_4 + Mg(OH)Cl$

19.61. Α: 1-χλωροπροπάνιο.

19.62. 1: HBr, 2: KCN, 3: H_2O/H^+ ή OH^-, 4: CH_3CH_2ONa, 5: Mg/απόλυτος αιθέρας, 6: CH_3CHO, 7: H_2O, 8: H_2O, 9: H_2/Ni, 10: CH_3OH/H^+, 11: Cl_2/NaOH.

ΕΠΑΝΑΛΗΠΤΙΚΟ ΚΡΙΤΗΡΙΟ (5): ΟΡΓΑΝΙΚΗ

Θέμα Α

Α1. Α. **Α2.** Γ.

Α3. Γ. Ο αριθμός των μονομερών είναι: 48.000/64 = 750 μόρια μονομερούς. Καθώς κάθε μονομερές διαθέτει δύο άτομα C, στην πολυμερική αλυσίδα θα υπάρχουν 1500 άτομα C.

Α4. Α-ε-5, Β-γ-2, Γ-β-1, Δ-δ-3, Ε-α-4.

Α5. Όλες είναι σωστές.

Α6. Βλ. θεωρία.

Θέμα Β

Β1. α) 5 σ δεσμοί και 1 π, sp^2.

β) Δεσμοί C − H: sp^2 υβριδικό τροχιακό του C με s ατομικό τροχιακό του H.

σ δεσμός C − C: sp^2 υβριδικό τροχιακό του ενός C με sp^2 υβριδικό τροχιακό του άλλου C.

Δεσμός C − F: sp^2 υβριδικό τροχιακό του C με p ατομικό τροχιακό του F.

Β2. α) Επιλογή 1.

β) 2→5: KOH/αλκοόλη, 5→1: H_2/Ni, 1→4: H_2O/H^+, 4→3: $KMnO_4/H_2SO_4$.

Β3. α) Επιλογή i.

β) $CH_3CH=O + 2AgNO_3 + 3NH_3 + H_2O \rightarrow$

$CH_3COONH_4 + 2Ag + NH_4NO_3$

Προκύπτει κάτοπτρο αργύρου.

Β4. Η κετόνη Α διαθέτει πέντε άτομα C (8 – 3 = 5) και επομένως έχει τύπο $C_5H_{10}O$ στον οποίο αντιστοιχούν τρεις ενώσεις, η 2-πεντανόνη, η 3-πεντανόνη και η μεθυλοβουτανόνη. Η Β είναι ΙΙΙ-ταγής αλκοόλη στην οποία αντιστοιχούν επίσης τρεις περιπτώσεις, μία για κάθε κετόνη, η 2,3-διμεθυλο-3-εξανόλη, η 3-αιθυλο-2-μεθυλο-3-πεντανόλη και η 2,3,4-τριμεθυλο-3-πεντανόλη.

Θέμα Γ

Γ1. α) Α: $CH_2=CH_2$, Β: CH_3CH_2OH, Γ: CH_3CH_2Cl,
Δ: $CH_3CH=O$, Ε: HCOONa, Ζ: CH_3COONa,
Θ: $CH_3COOCH_2CH_3$,
Κ: CH_3CH_2ONa, Λ: $CH_3CH_2OCH_2CH_3$.

β) $CH_2=CH-C\equiv CH + Na \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CNa + 1/2H_2\uparrow$

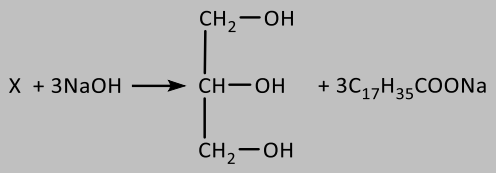
$CH_2=CH-C\equiv CNa + D_2O \rightarrow CH_2=CH-C\equiv CD + NaOD$

Γ2. α) 0,3 mol αιθινίου και 0,1 mol αιθενίου.

β) 0,8 mol CHI_3.

Γ3. α) (1) HCN, (2): CH_3COOH.

β)



Θέμα Δ

Δ1. $C_4H_{10}O$. Ισομερείς αλκοόλες: 1-βουτανόλη, 2-βουτανόλη, 2-μεθυλο-1-προπανόλη, 2-μεθυλο-2-προπανόλη.

Δ2. i. Από τα δυνατά ισομερή μόνο η 2-βουτανόλη δίνει κίτρινο ίζημα με την επίδραση I_2/NaOH.

ii. Σύμφωνα με τον κανόνα του Saytzeff η αφυδάτωση της 2-βουτανόλης παράγει 2-βουτένιο ως κύριο προϊόν.

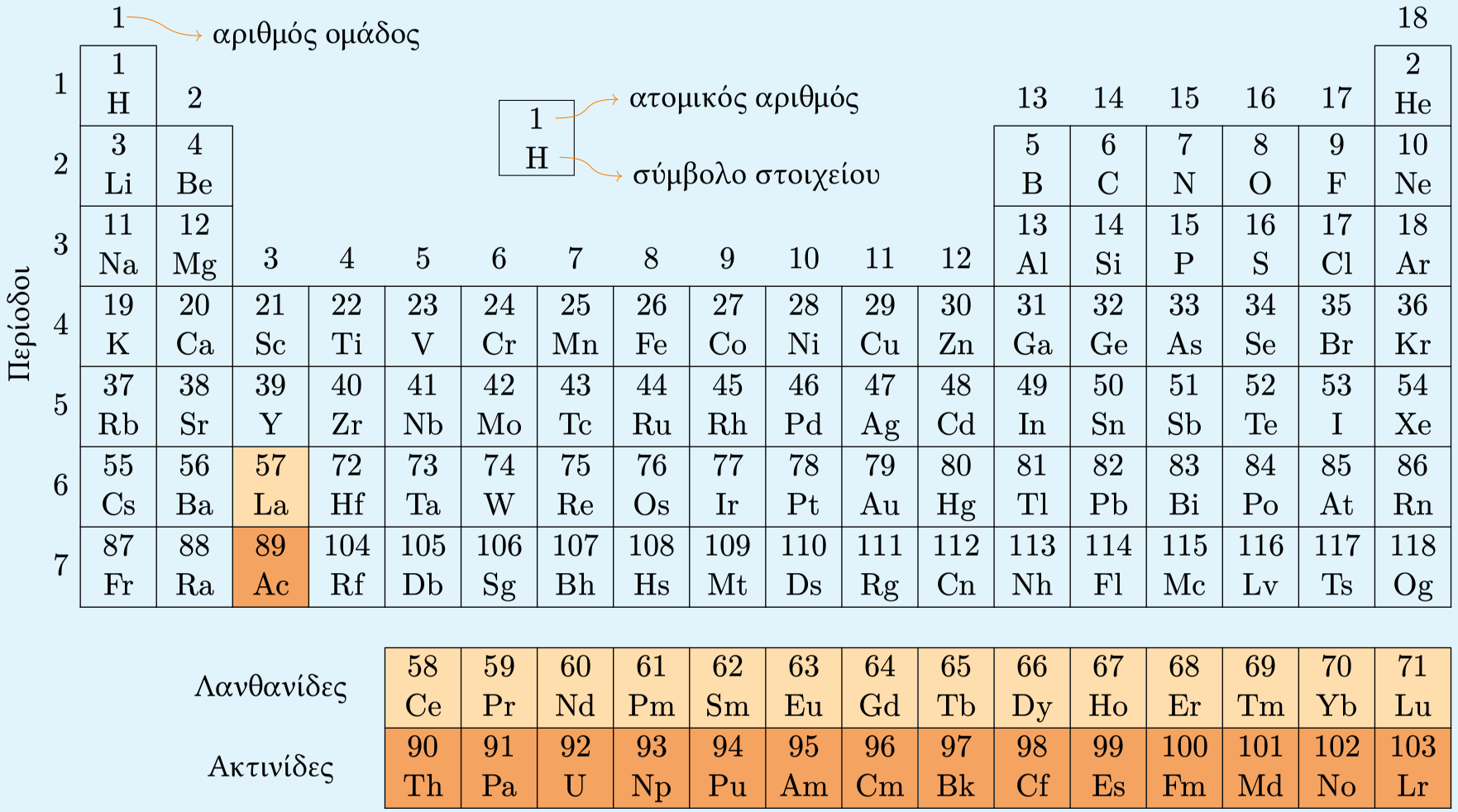
iii. $CH_3COOCHCH_2CH_3$ (με CH_3 κάτω από το CH)

Δ3. Έστω 2x mol της αλκοόλης Α (2-βουτανόλη) και 2x mol της αλκοόλης Β στο αρχικό μίγμα. Καθένα από τα δύο ίσα μέρη αποτελείται από x mol της Α και x mol της Β. Από την αντίδραση των δύο αλκοολών με το Na προκύπτουν (x/2 + x/2) mol H_2 και επομένως: x = 0,2 mol, οπότε στο αρχικό μίγμα έχουμε από 0,4 mol των 2 αλκοολών. Από τη στοιχειομετρία της αντίδρασης τα 0,2 mol της 2-βουτανόλης με το $KMnO_4$ αντιδρούν με 0,08 mol $KMnO_4$ και επομένως η αλκοόλη Β δεν αντιδρά (δεν οξειδώνεται). Άρα είναι η 2-μεθυλο-2-προπανόλη.

Δ4. Γ: 2-χλωροβουτάνιο, Δ: $CH_3CHCH_2CH_3$ (με MgCl κάτω από το CH),

Ε: φορμαλδεΰδη, Ζ: 2-μεθυλο-1-βουτανόλη, Θ: 2-μεθυλοβουτανικό οξύ, Κ: 2-μεθυλοβουτανικό νάτριο.

Περιοδικός Πίνακας των Στοιχείων



Κατάλογος χημικών στοιχείων

Z	Όνομα	Σύμβολο	A_r*
1.	Υδρογόνο	H	1,0080
2.	Ήλιο	He	4,0026
3.	Λίθιο	Li	6,94
4.	Βηρύλλιο	Be	9,0122
5.	Βόριο	B	10,81
6.	Άνθρακας	C	12,011
7.	Άζωτο	N	14,007
8.	Οξυγόνο	O	15,999
9.	Φθόριο	F	18,998
10.	Νέον	Ne	20,180
11.	Νάτριο	Na	22,990
12.	Μαγνήσιο	Mg	24,305
13.	Αργίλιο	Al	26,982
14.	Πυρίτιο	Si	28,085
15.	Φωσφόρος	P	30,974
16.	Θείο	S	32,06
17.	Χλώριο	Cl	35,45
18.	Αργό	Ar	39,95
19.	Κάλιο	K	39,098
20.	Ασβέστιο	Ca	40,078
21.	Σκάνδιο	Sc	44,956
22.	Τιτάνιο	Ti	47,867
23.	Βανάδιο	V	50,942
24.	Χρώμιο	Cr	51,996
25.	Μαγγάνιο	Mn	54,938
26.	Σίδηρος	Fe	55,845
27.	Κοβάλτιο	Co	58,933
28.	Νικέλιο	Ni	58,693
29.	Χαλκός	Cu	63,546
30.	Ψευδάργυρος	Zn	65,38
31.	Γάλλιο	Ga	69,723
32.	Γερμάνιο	Ge	72,630
33.	Αρσενικό	As	74,922
34.	Σελήνιο	Se	78,971
35.	Βρώμιο	Br	79,904
36.	Κρυπτό	Kr	83,798
37.	Ρουβίδιο	Rb	85,468
38.	Στρόντιο	Sr	87,62
39.	Ύτριο	Y	88,906
40.	Ζιρκόνιο	Zr	91,224
41.	Νιόβιο	Nb	92,906
42.	Μολυβδένιο	Mo	95,95
43.	Τεχνήτιο	Tc	97
44.	Ρουθήνιο	Ru	101,07
45.	Ρόδιο	Rh	102,91
46.	Παλλάδιο	Pd	106,42
47.	Άργυρος	Ag	107,87
48.	Κάδμιο	Cd	112,41
49.	Ίνδιο	In	114,82
50.	Κασσίτερος	Sn	118,71
51.	Αντιμόνιο	Sb	121,76
52.	Τελλούριο	Te	127,60
53.	Ιώδιο	I	126,90
54.	Ξένο	Xe	131,29
55.	Καίσιο	Cs	132,91
56.	Βάριο	Ba	137,33
57.	Λανθάνιο	La	138,91
58.	Δημήτριο	Ce	140,12
59.	Πρασινοδύμιο	Pr	140,91
60.	Νεοδύμιο	Nd	144,24
61.	Προμήθειο	Pm	145
62.	Σαμάριο	Sm	150,36
63.	Ευρώπιο	Eu	151,96
64.	Γαδολίνιο	Gd	157,25
65.	Τέρβιο	Tb	158,93
66.	Δυσπρόσιο	Dy	162,50
67.	Όλμιο	Ho	164,93
68.	Έρβιο	Er	167,26
69.	Θούλιο	Tm	168,93
70.	Υττέρβιο	Yb	173,05
71.	Λουτήτιο	Lu	174,97
72.	Άφνιο	Hf	178,49
73.	Ταντάλιο	Ta	180,95
74.	Βολφράμιο	W	183,84
75.	Ρήνιο	Re	186,21
76.	Όσμιο	Os	190,23
77.	Ιρίδιο	Ir	192,22
78.	Λευκόχρυσος	Pt	195,08
79.	Χρυσός	Au	196,97
80.	Υδράργυρος	Hg	200,59
81.	Θάλλιο	Tl	204,38
82.	Μόλυβδος	Pb	207,2
83.	Βισμούθιο	Bi	208,98
84.	Πολώνιο	Po	209
85.	Άστατο	At	210
86.	Ραδόνιο	Rn	222
87.	Φράνκιο	Fr	223
88.	Ράδιο	Ra	226
89.	Ακτίνιο	Ac	227
90.	Θόριο	Th	232,04
91.	Πρωτακτίνιο	Pa	231,04
92.	Ουράνιο	U	238,03
93.	Ποσειδώνιο	Np	237
94.	Πλουτώνιο	Pu	244
95.	Αμερίκιο	Am	243
96.	Κιούριο	Cm	247
97.	Μπερκέλιο	Bk	247
98.	Καλιφόρνιο	Cf	251
99.	Αϊνσταΐνιο	Es	252
100.	Φέρμιο	Fm	257
101.	Μεντελέβιο	Md	258
102.	Νομπέλιο	No	259
103.	Λωρένσιο	Lr	262
104.	Ραδερφόρντιο	Rf	267
105.	Ντούμπνιο	Db	268
106.	Σιμπόργκιο	Sg	269
107.	Μπόριο	Bh	270
108.	Χάσιο	Hs	269
109.	Μαϊτνέριο	Mt	277
110.	Νταρμστάντιο	Ds	281
111.	Ρεντγκένιο	Rg	282
112.	Κοπερνίκιο	Cn	285
113.	Νιχόνιο	Nh	286
114.	Φλερόβιο	Fl	290
115.	Μοσκόβιο	Mc	290
116.	Λιβερμόριο	Lv	293
117.	Τενέσιο	Ts	294
118.	Ογκανέσσιο	Og	294

*Οι τιμές των σχετικών ατομικών μαζών είναι από τον περιοδικό πίνακα της IUPAC.

Σχετικές ατομικές μάζες (A_r) στοιχείων

Όνομα	Σύμβολο	A_r
Άζωτο	N	14
Άνθρακας	C	12
Αργίλιο	Al	27
Άργυρος	Ag	108
Ασβέστιο	Ca	40
Βάριο	Ba	137
Βρώμιο	Br	80
Θείο	S	32
Ιώδιο	I	127
Κάλιο	K	39
Κασσίτερος	Sn	119
Μαγγάνιο	Mn	55
Μαγνήσιο	Mg	24
Μόλυβδος	Pb	207
Νάτριο	Na	23
Νικέλιο	Ni	59
Οξυγόνο	O	16
Πυρίτιο	Si	28
Σίδηρος	Fe	56
Υδράργυρος	Hg	201
Υδρογόνο	H	1
Φθόριο	F	19
Φωσφόρος	P	31
Χαλκός	Cu	63,5
Χλώριο	Cl	35,5
Χρώμιο	Cr	52
Ψευδάργυρος	Zn	65



http://chemistrytopics.xyz/