

Μαρνέρης Γιώργος

Ανόργανη Χημεία I

Προσανατολισμός θετικών σπουδών

Γ' Λυκείου
Μέρος 1ο

- Διαμοριακές δυνάμεις
- Όσμωση – Οσμωτική πίεση
- Θερμότητα
- Νόμος ταχύτητας – Μηχανισμός αντίδρασης



Μαρνέρης Γιώργος

Ανόργανη Χημεία I

Προσανατολισμός θετικών σπουδών

Γ' Λυκείου
Μέρος 2ο

- Οξειδοαναγωγή
- Θερμότητα – Χημική κινητική
- Χημική ισορροπία
- Συνδυαστικά θέματα



Γιώργος Μαρνέρης

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ II

Γ' Λυκείου

- Ηλεκτρονική δομή ατόμων
- Περιοδικός πίνακας
- Οξεία - Βάσεις
- Ιοντική ισορροπία



Μαρνέρης Γιώργος

Οργανική Χημεία

Προσανατολισμός θετικών σπουδών

Γ' Λυκείου



Δεύτερη έκδοση



ΓΙΩΡΓΟΣ ΜΑΡΝΕΡΗΣ

Η ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΑΠΟ ΤΟ Α ΜΕΧΡΙ ΤΟ Ω

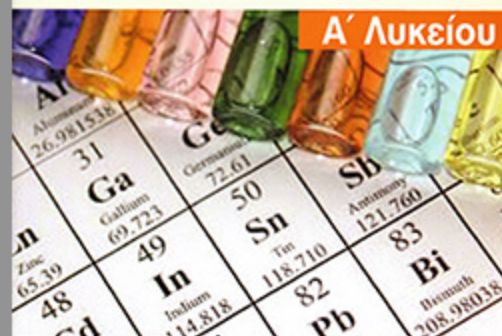
Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ



Μαρνέρης Γιώργος

Χημεία

Α' Λυκείου

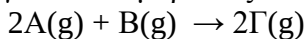


Χημεία Γ Λυκείου
Γενικό Διαγώνισμα

ΘΕΜΑ Α

Να επιλέξετε τη σωστή απάντηση στις ερωτήσεις Α1 έως Α5.

Α1. Σε δοχείο σταθερού όγκου εισάγονται ισομοριακές ποσότητες των Α και Β, οπότε πραγματοποιείται η αντίδραση:



σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια της αντίδρασης ισχύει:

- α.** $[A] > [B]$ **β.** $v_A < v_B$ **γ.** $[A] = 2[B]$ **δ.** $v_B = \frac{v_\Gamma}{2}$

Α2. Για την ισορροπία $A(s) + xB(g) \rightleftharpoons \Gamma(g) + \Delta(g)$ ισχύει $K_c = 20 \text{ M}^{-1}$ σε ορισμένη θερμοκρασία. Ο στοιχειομετρικός συντελεστής x έχει τιμή ίση με:

- α.** $x = 1$ **β.** $x = 2$ **γ.** $x = 3$ **δ.** δεν γνωρίζουμε

Α3. Υδατικό διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 10^{-3} M και θερμοκρασίας 20°C μπορεί να έχει τιμή pH ίση με:

- α.** 11,2 **β.** 11 **γ.** 10,8 **δ.** ≤ 11

Α4. Ποια από τις επόμενες προτάσεις είναι λανθασμένη για το ${}_{21}\text{Sc}$

- α.** έχει μεταλλικό χαρακτήρα **β.** σχηματίζει άλατα με χαρακτηριστικά χρώματα
γ. έχει ένα μόνο αριθμό οξείδωσης **δ.** είναι παραμαγνητικό

Α5. Τα δοχεία Α και Β περιέχουν υδατικό διάλυμα αιθανόλης και υδατικό διάλυμα φαινόλης ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) αντίστοιχα. Προσθέτουμε στα δοχεία Α και Β μικρή ποσότητα διαλύματος NaOH στο οποίο έχουμε προσθέσει σταγόνες κατάλληλου δείκτη π.χ. φαινολοφθαλεΐνη. Θα παρατηρηθεί μεταβολή του χρώματος του δείκτη:

- α.** και στα δύο δοχεία **β.** σε κανένα δοχείο **γ.** στο δοχείο Α **δ.** στο δοχείο Β
Μονάδες 5x3 = 15

Α6. Να χαρακτηρίσετε τις επόμενες προτάσεις ως σωστές ή λανθασμένες.

α. Ο αριθμός των αποτελεσματικών συγκρούσεων αποτελεί το $\frac{1}{10^8}$ του συνολικού αριθμού των συγκρούσεων μεταξύ των μορίων των αντιδρώντων.

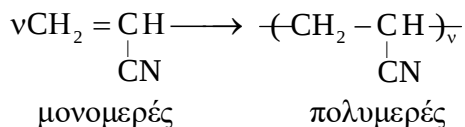
β. Σε υδατικό διάλυμα έχει αποκατασταθεί η ισορροπία: $\text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^-$, ΔH (μπλε) (ροδόχρωμο)

Αν στους 10°C το διάλυμα είναι ροδόχρωμο και στους 30°C είναι μπλε, τότε ισχύει $\Delta H > 0$.

γ. Τα χημικά στοιχεία Α και Β έχουν ατομικούς αριθμούς (v) και ($v+1$) αντίστοιχα, δηλαδή είναι διαδοχικά στον περιοδικό πίνακα. Επομένως το στοιχείο Α έχει μικρότερη $E_{i,1}$ από το στοιχείο Β.

δ. Ένα οριζόντιο κυλινδρικό δοχείο μήκους h χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη μέσω ημιπερατής μεμβράνης η οποία μπορεί να κινείται ελεύθερα. Το αριστερό μέρος γεμίζεται με υδατικό διάλυμα (Δ_1) της μοριακής ουσίας Α περιεκτικότητας $\lambda\%$ w/v, ενώ το δεξιό μέρος γεμίζεται με υδατικό διάλυμα (Δ_2) της μοριακής ουσίας Β περιεκτικότητας επίσης $\lambda\%$ w/v. Τα διαλύματα Δ_1 , Δ_2 έχουν την ίδια θερμοκρασία. Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας το μέρος του δοχείου που καταλαμβάνει το διάλυμα Δ_1 έχει μήκος h_1 ενώ το μέρος που καταλαμβάνει το διάλυμα Δ_2 έχει μήκος h_2 . Αν ισχύει $\frac{h_1}{h_2} = \frac{1}{3}$, τότε η σχέση που συνδέει τις σχετικές μοριακές μάζες $M_r(A)$, $M_r(B)$ των ουσιών Α, Β αντίστοιχα είναι $M_r(A) = 3 M_r(B)$.

ε. Η αντίδραση πολυμερισμού του ακρυλονιτριλίου προς πολυακρυλονιτρίλιο περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση:



Αν το μόριο του πολυμερούς περιέχει 4000 π δεσμούς τότε ισχύει $n = 2000$.

στ. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα της ίδιας συγκέντρωσης c και της ίδιας θερμοκρασίας.

Y₁: Υδατικό διάλυμα CH₃ONa

Y₂: Υδατικό διάλυμα NaNH₂

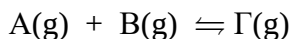
Y₃: Υδατικό διάλυμα O²⁻.

Για το pH των διαλυμάτων Y₁, Y₂, Y₃ ισχύει: $\text{pH}_1 = \text{pH}_2 < \text{pH}_3$

Μονάδες 1 + 1 + 1 + 3 + 1 + 3 = 10

ΘΕΜΑ Β

B1. Σε κενό δοχείο σταθερού όγκου εισάγουμε 2 mol A και 3 mol B οπότε αποκαθίσταται η ισορροπία (1) που περιγράφεται από τη χημική εξίσωση:



Ο βαθμός απόδοσης είναι α_1 και στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει $[\text{B}] = 2[\text{Γ}]$. Προσθέτουμε στο μείγμα της ισορροπίας (1) 1,5 mol A και αποκαθίσταται νέα ισορροπία (2) στην ίδια θερμοκρασία. Ο βαθμός απόδοσης από την αρχική κατάσταση μέχρι την τελική θέση ισορροπίας είναι α_2 .

α. Να υπολογίσετε την τιμή του λόγου $\frac{\alpha_1}{\alpha_2}$ αν η ολική πίεση της ισορροπίας (2) είναι κατά 25% μεγαλύτερη

της ολικής πίεσης στην ισορροπία (1).

β. Μεταβάλλουμε έναν από τους παράγοντες που επηρεάζουν τη θέση της ισορροπίας (2), οπότε αποκαθίσταται νέα ισορροπία στην οποία βρέθηκε ότι ισχύει $n_{\text{Γ}} = 3,5 \text{ mol}$. Να εξηγήσετε ποιον παράγοντα μεταβάλλαμε και με ποιον τρόπο.

Μονάδες 3 + 2 = 5

B2. Κατά την ογκομέτρηση 100 ml υδατικού διαλύματος (Y₁) του διπρωτικού οξέος H₂A συγκέντρωσης c_1 με πρότυπο διάλυμα NaOH (Y₂) 0,2 M πραγματοποιούνται οι παρακάτω αντιδράσεις:



Όταν το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει μόνο NaHA έχουμε το πρώτο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης (I.Σ.1) και όταν περιέχει Na₂A έχουμε το δεύτερο ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης (I.Σ.2). Δηλαδή η καμπύλη ογκομέτρησης του διπρωτικού οξέος H₂A εμφανίζει δύο κατακόρυφα τμήματα.

α. Αν ο συνολικός όγκος του προτύπου διαλύματος που καταναλώθηκε για την πλήρη εξουδετέρωση του διαλύματος Y₁ είναι 100 ml ($2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{A} \rightarrow \text{Na}_2\text{A} + 2\text{H}_2\text{O}$) να βρεθούν το pH του διαλύματος Y₁ και ο βαθμός ιοντισμού α_2 του H₂A.

β. Να εξετάσετε αν τα διαλύματα που αντιστοιχούν στα δύο ισοδύναμα σημεία, είναι όξινα, βασικά ή ουδέτερα και να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

γ. Όταν έχουμε προσθέσει στο ογκομετρούμενο διάλυμα 25 ml του προτύπου διαλύματος σχηματίζεται το διάλυμα Y₃, ενώ όταν έχουμε προσθέσει 75 ml του προτύπου διαλύματος σχηματίζεται το διάλυμα Y₄.

i. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Y₄.

ii. Ποια η σύσταση σε mol του διαλύματος Y₃.

iii. Αν προσθέσουμε χωρίς μεταβολή όγκου στα διαλύματα Y₃, Y₄ την ίδια μικρή ποσότητα στερεού NaOH σε ποιο διάλυμα θα έχουμε μικρότερη μεταβολή pH και γιατί;

• Όλα τα διαλύματα βρίσκονται στους 25 °C όπου $K_w = 10^{-14}$

• Το H₂A είναι ισχυρό οξύ στο πρώτο στάδιο ιοντισμού ενώ για το 2° στάδιο ιοντισμού ισχύει $K_{a2} = 10^{-4}$.

• Τα δεδομένα επιτρέπουν τις γνωστές προσεγγίσεις.

Μονάδες 3 + 2 + 2 + 1 + 1 = 9

- Οι ενώσεις που περιέχονται στα δοχεία Δ₁ και Δ₃ με διάλυμα I₂/NaOH σχηματίζουν κίτρινο ίζημα CHI₃.

Μονάδες 4

Γ3. Το άθροισμα των σίγμα (σ) και πι (π) δεσμών που περιέχονται στα μόρια δύο αλκινίων είναι ίσο με 19.

α. Ποιοι είναι οι δυνατοί μοριακοί τύποι των αλκινίων.

β. Ποσότητα ομογενούς ισομοριακού μίγματος των δύο αλκινίων χωρίζεται σε δύο ίσα μέρη.

Το πρώτο μέρος μπορεί να αποχρωματίσει μέχρι 400 ml διαλύματος Br₂/CCl₄ περιεκτικότητας 16% w/v.

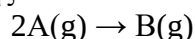
Το δεύτερο με περίσσεια Na ελευθερώνει 3,36 L H₂ μετρημένα σε stp συνθήκες.

Να βρεθούν οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των αλκενίων.

Δίνονται οι σχετικές ατομικές μάζες Ar: C = 12, H = 1, O = 16, Br = 80.

Μονάδες 7

Γ4. Κατά τη διάρκεια της αντίδρασης:



μετράμε σε κάποιες χρονικές στιγμές στις συγκεντρώσεις των A και B καθώς και την ταχύτητα της αντίδρασης την αντίστοιχη χρονική στιγμή. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

[A] (M)	[B] (M)	v (M·s ⁻¹)
1. 0,08	α. 0,045	i. 1,5·10 ⁻⁴
2. 0,05	β. 0,03	ii. 6·10 ⁻⁴
3. 0,04	γ. 0,025	iii. 7,5·10 ⁻⁴
4. 0,01	δ. 0,01	iv. 12·10 ⁻⁴

α. Να αντιστοιχήσετε την κάθε τιμή συγκέντρωσης του A και της πρώτης στήλης με τη συγκέντρωση της ένωσης B της δεύτερης στήλης καθώς και με την ταχύτητα (v) της τρίτης στήλης, την αντίστοιχη χρονική στιγμή.

β. Να γράψετε την έκφραση του νόμου ταχύτητας της αντίδρασης και να υπολογίσετε την τιμή της σταθεράς k του νόμου ταχύτητας στη θερμοκρασία που πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις.

γ. Να υπολογίσετε την ταχύτητα της αντίδρασης κατά τη στιγμή της έναρξης της δηλαδή την αρχική ταχύτητα v₀ (t = 0)

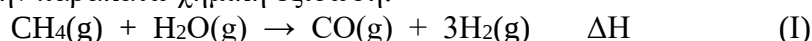
Μονάδες 6

ΘΕΜΑ Δ

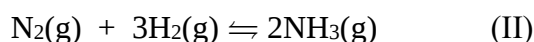
Δ1. Η αμμωνία (NH₃) είναι η πιο σημαντική ένωση του αζώτου. Αποτελεί πρώτη ύλη για τη βιομηχανική σύνθεση των περισσότερων αζωτούχων ενώσεων. Με βάση τη μοριακή τους δομή να συγκρίνετε την ισχύ των βάσεων NH₃, NH₂OH, CH₃NH₂ το –OH ασκεί –I επαγωγικό φαινόμενο, ενώ για το +I επαγωγικό φαινόμενο ισχύει: H– < CH₃–.

Μονάδες 2

Δ2. Για την παρασκευή της αμμωνίας με τη μέθοδο Haber – Bosch το άζωτο το παίρνουμε από τον αέρα ενώ το υδρογόνο το παρασκευάζουμε με επίδραση υδρατμών σε μεθάνιο που είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου σύμφωνα με την παρακάτω χημική εξίσωση:



Το H₂ που παράγεται από την επίδραση περίσσειας υδρατμών σε CH₄, διαβιβάζεται με ισομοριακή ποσότητα N₂ σε δοχείο όγκου 36 L, οπότε στη θερμοκρασία που γίνεται η αντίδραση Haber – Bosch αποκαθίσταται η ισορροπία

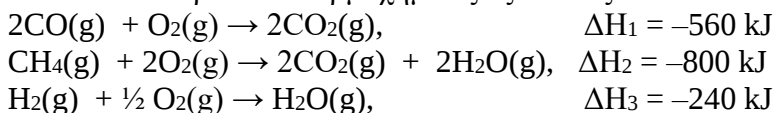


Το μίγμα ισορροπίας περιέχει N₂ και NH₃ με αναλογία mol 4:1 αντίστοιχα, ενώ το ποσό θερμότητας που απορροφάται κατά την πραγματοποίηση της αντίδρασης (I) είναι 600 kJ. Να υπολογίσετε:

α. τον όγκο του φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε σε stp αν περιέχει 84% v/v σε CH₄.

β. το βαθμό απόδοσης και της σταθεράς K_c της αντίδρασης (II).

Δίνονται οι παρακάτω θερμοχημικές εξισώσεις:



Μονάδες 5

Δ3. Υδατικό διάλυμα Y_2 περιέχει NH_3 με συγκέντρωση $c.$ 200 ml του διαλύματος Y_1 ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα HCl 0,1 M αφού έχουν προστεθεί λίγες σταγόνες του πρωτολυτικού δείκτη Δ που είναι ασθενής μονοπρωτική βάση. Όταν έχουν προστεθεί 200 ml του προτύπου διαλύματος για τις δύο συζυγείς μορφές του δείκτη ισχύει η σχέση $[\Delta] = 300[\Delta\text{H}^+]$, ενώ όταν προστεθούν επιπλέον 200 ml του πρότυπου διαλύματος ισχύει: $[\Delta] = 100[\Delta\text{H}^+]$. Αν ο πρωτολυτικός δείκτης Δ ιοντίζεται 50% στο καθαρό νερό να υπολογίσετε τη συγκέντρωση του διαλύματος Y_1 και της σταθερά K_b της NH_3 . Η θερμοκρασία είναι 25°C όπου $K_w = 10^{-14}$.

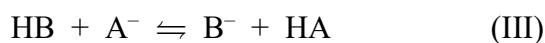
Μονάδες 6

Δ4. Διαθέτουμε τα παρακάτω διαλύματα.

Y_2 : Ρυθμιστικό διάλυμα HA 0,2 M και NaA 0,2 M

Y_3 : Ρυθμιστικό διάλυμα HB 0,2 M και NaB 0,2 M

Αναμιγνύουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων Y_2 και Y_3 , οπότε προκύπτει διάλυμα Y_4 στο οποίο αποκαθίσταται η ισορροπία:



i. Προς ποια κατεύθυνση είναι μετατοπισμένη ισορροπία (III)

ii. Ποια η τιμή της σταθεράς K_c της ισορροπίας (III)

iii. Να υπολογίσετε το pH του διαλύματος Y_4 .

Δίνονται $\theta = 25^\circ\text{C}$, $K_w = 10^{-14}$, $K_{a(\text{HA})} = 10^{-5}$, $K_{a(\text{HB})} = 9 \cdot 10^{-5}$, $\log 3 = 0,48$

Μονάδες 6

Δ5. α. Το σημείο βρασμού της NH_3 ($M_r = 17$) είναι $-33,34^\circ\text{C}$, το σημείο βρασμού της NH_2OH ($M_r = 33$) είναι 58°C , ενώ το σημείο βρασμού της CH_3NH_2 είναι -6°C . Να δοθεί σύντομη εξήγηση για τις τιμές στο σημείο βρασμού των ενώσεων.

β. Διαθέτουμε τα παρακάτω υδατικά διαλύματα όλα θερμοκρασίας 25°C .

Y_5 : Υδατικό διάλυμα HCl 0,5 M

Y_6 : Υδατικό διάλυμα HF 0,5 M

Y_7 : Υδατικό διάλυμα NaOH 0,5 M

Y_8 : Υδατικό διάλυμα NaCl 0,25 M

• Σε θερμικά μονωμένο δοχείο αναμιγνύουμε 100 ml του διαλύματος Y_5 με 100 ml του διαλύματος Y_7 οπότε εκλύονται 2,85 kJ και παράγεται το διάλυμα Y_9 .

• Σε άλλο θερμικά μονωμένο δοχείο αναμιγνύουμε 100 ml του διαλύματος Y_6 με 100 ml του διαλύματος Y_7 και εκλύονται α kJ. Να συγκρίνετε:

i. τα ποσά θερμότητας 2,85 kJ και α kJ

ii. το pH και την ωσμωτική πίεση των διαλυμάτων Y_8 και Y_9 .

Μονάδες 6

ΧΗΜΕΙΑ Γ' ΛΥΚΕΙΟΥ

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

ΓΕΝΙΚΟΥ ΔΙΑΓΩΝΙΣΜΑΤΟΣ

ΘΕΜΑ Α

A₁: Σ A₂: Χ A₃: α A₄: β A₅: δ

A₂: Ισχύει $K_c = \frac{[r][\Delta]}{[B]^x} = 90 \frac{(\text{mol/l})^2}{(\text{mol/l})^x} = 90 \text{ M}^{2-x}$.

Αρα $2-x = -1$ ή $x = 3$

A₃: Το διάλυμα NaOH 10^{-3} M έχει $\text{pOH} = 3$. Επειδή $\theta = 20^\circ \text{C}$ ισχύει $K_w < 10^{-14}$ οπότε $\text{p}K_w > 14$. Αρα $\text{pH} > 11$.

A₅: Η φαινόλη αντιδρά με το NaOH ενώ η αιθανόλη δεν αντιδρά. Έτσι παρατηρείται αλλαγή του χρώματος στο διάλυμα της φαινόλης.

A₆: 1: Σ, 2: Λ, 3: Λ, 4: Σ, 5: Σ, 6: Λ

3: Η πρόταση ισχύει για στοιχεία της ίδιας περιόδου με ορισμένες εξαιρέσεις. π.χ. $E_{i,1}(\text{7N}) > E_{i,1}(\text{8O})$

Δεν ισχύει όμως σε όλες τις περιπτώσεις που το Α είναι το ευγενές αέριο μιας περιόδου και το Β το αλκάλιο της επομένης περιόδου.

4. Οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Δ₁ και Δ₂ είναι: $C_1 = \frac{10\lambda}{M(A)} \text{ M}$ και $C_2 = \frac{10\lambda}{M(B)}$ αχτιόμοια.

Τα διαλύματα Δ₁, Δ₂ έχουν ίσους όγκους V_L το καθένα. Επομένως το Δ₁ περιέχει $n_1 = \frac{10\lambda}{M(A)} \cdot V_{\text{mol}}$ της ουσίας Α

και το Δ₂ περιέχει $n_2 = \frac{10\lambda}{M(B)} \cdot V_{\text{mol}}$ της ουσίας Β.

Μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας ισχύει $\frac{n_1}{n_2} = \frac{1}{3}$ οπότε $\frac{V_1'}{V_2'} = \frac{1}{3}$. Επίσης $V_1' + V_2' = 2V$.

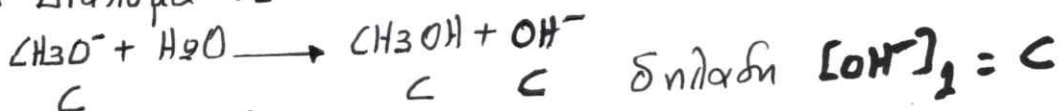
Προκρίνεται $V_1' = 0,5V$ και $V_2' = 1,5V$.

Συνεπώς ισορροπία 16xV: $C_1' = C_2'$ ή $\frac{n_1}{V_1'} = \frac{n_2}{V_2'}$ οπότε προκύπτει:

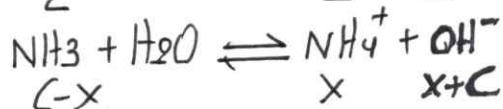
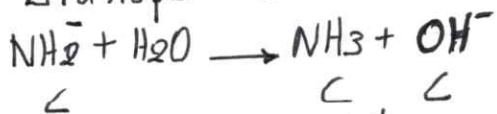
$$n_1: M_r(A) = 3M_r(B).$$

5. Ισχύει: $2V = 4000$ ή $V = 2000$

6. Διαλυμα Y_1

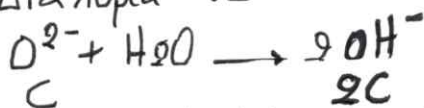


Διαλυμα Y_2



Σηλαδή $[OH^-]_2 = x + C$ ($x < C$)

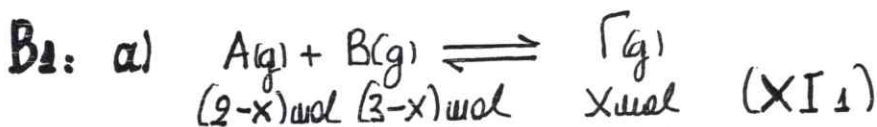
Διαλυμα Y_3



Σηλαδή $[OH^-]_3 = 2C$

Τελικά 16xV: $[OH^-]_1 < [OH^-]_2 < [OH^-]_3$ ή $pH_1 < pH_2 < pH_3$.

ΘΕΜΑ Β



Ισχύει: $[B] = 2[\Gamma]$ ή $\frac{3-x}{V} = 2 \frac{x}{V}$ ή $x = 1$

Επομένως $\alpha_1 = \frac{x}{2} = 0,5$ (Το B βρίσκεται σε περίσσεια)

Με την προσθήκη 1,5 mol βου XI_1 έχουμε μετατόνιση της ισορροπίας προς τα δεξιά:

$A(g)$	$B(g)$	$\rightleftharpoons$	$\Gamma(g)$	
1 mol	2 mol		1 mol	XI_1
+ 1,5 mol	—		—	Μεταβολή
— y mol	— y mol		+ y mol	Αντ/Περ.
$(2,5-y) \text{ mol}$	$(2-y) \text{ mol}$		$(1+y) \text{ mol}$	XI_2

Ισχύει: $n_{\text{ολικά}(1)} = 4 \text{ mol}$ και $n_{\text{ολικά}(2)} = (5,5-y) \text{ mol}$

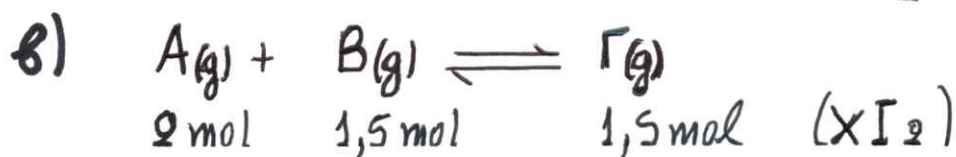
Αφού V, T σταθερά έχουμε:

$$\frac{P_{\text{ζελ}}}{P_{\text{αρχ}}} = \frac{n_{\text{ζελ}}}{n_{\text{αρχ}}} \quad \text{ή} \quad \frac{1,95 P_{\text{αρχ}}}{P_{\text{αρχ}}} = \frac{5,5 - y}{4} \quad \text{ή} \quad 5 = 5,5 - y \quad \text{ή} \quad y = 0,5$$

Επομένως το πρακτικό ποσό του Γ είναι $1 + y = 1,5 \text{ mol}$

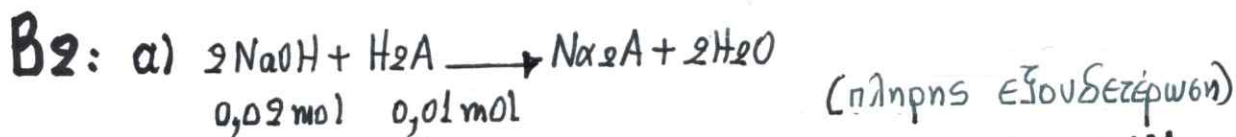
Το θεωρητικό ποσό του Γ είναι 3 mol και υπολογίζεται από το Β (3 mol) αφού το Α με τα συν προδίκια των $1,5 \text{ mol}$ βρίσκεται σε περίβλετα ($2 + 1,5 = 3,5 \text{ mol}$)

Άρα $\alpha_2 = \frac{1,5}{3} = 0,5$ οπότε ίσχυει: $\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 1$

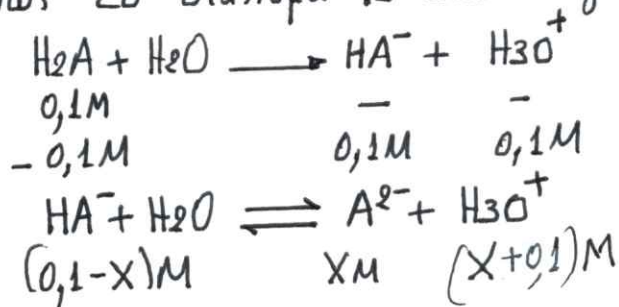


Για να έχουμε στα νέα χημικά ισορροπία $3,5 \text{ mol}$ Γ πρέπει να αυξηθούν κατά 2 τα mol του Γ.

Με μεταβολή οποιουδήποτε πηγαίνοντα που μετατοπίζει δεξιά των ισορροπία δεν μπορούν να προκύψουν $3,5 \text{ mol}$ Γ αφού είτε πρέπει να αντιδράσει όλο το Α, είτε να προκύψει αρνητική ποσότητα του Β στα νέα ισορροπία. Επομένως πρέπει να προσθέσουμε ποσότητα Γ μεγαλύτερη από 2 mol ώστε μετά τη μετατόπιση των ισορροπίας αριστερά να προκύψουν $3,5 \text{ mol}$ Γ.



Επομένως το διάλυμα Υ_1 έχει συγκέντρωση $C_1 = 0,1 \text{ M}$.



$$K_{a2} = 10^{-4} = \frac{x(x+0,1)}{(0,1-x)} \approx \frac{x \cdot 0,1}{0,1} \text{ ή } x = 10^{-4}$$

Επομένως $[H_3O^+] = 0,1 M$ οπότε $pH_1 = 1$ και

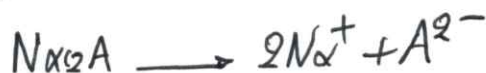
$$\alpha_2 = \frac{x}{0,1} = 10^{-3}$$

β) Στο I.51 το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει το αλάτι $NaHA$.



Επομένως το διάλυμα είναι **οξύ**. Το ιόν HA^- δεν αντιδρά με το νερό ως βάση διότι είναι η συζυγής βάση του H_2A που είναι ισχυρό στο 1^ο στάδιο ιοντισμού.

Στο I.52 το ογκομετρούμενο διάλυμα περιέχει το αλάτι Na_2A .



Επομένως το διάλυμα είναι **βάσιμο**.

γ) i) Το διάλυμα γ_4 περιέχει $0,01 \text{ mol } H_2A$. Τα 75 mL του πρότυπου διαλύματος περιέχουν $0,015 \text{ mol } NaOH$



$0,015 \text{ mol}$	$0,01 \text{ mol}$	$—$
$- 0,01 \text{ mol}$	$- 0,01 \text{ mol}$	$0,01 \text{ mol}$
$0,005 \text{ mol}$	$—$	$0,01 \text{ mol}$

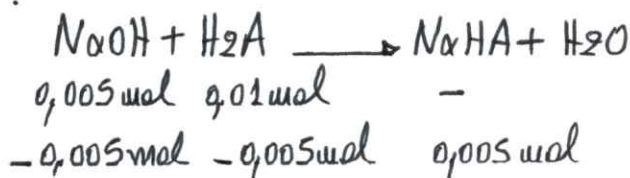


$0,005 \text{ mol}$	$0,01 \text{ mol}$	$—$
$- 0,005 \text{ mol}$	$- 0,005 \text{ mol}$	$0,005 \text{ mol}$

$—$	$0,005 \text{ mol}$	$0,005 \text{ mol}$	Διάλυμα γ_4
-----	---------------------	---------------------	--------------------

Επομένως το διάλυμα γ_4 είναι **ρυθμιστικό** διάλυμα HA^- / A^{2-} όπου ισχύει $C_{\text{οξέος}} = C_{\text{βάσης}}$ οπότε $pH_4 = pK_{a2} = 4$

ii) Τα 25 mL του πρότυπου διαλύματος περιέχουν 0,005 mol NaOH.



—	0,005 mol	0,005 mol	Διάλυμα Υ3
---	-----------	-----------	------------

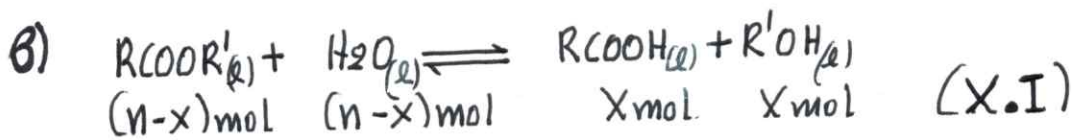
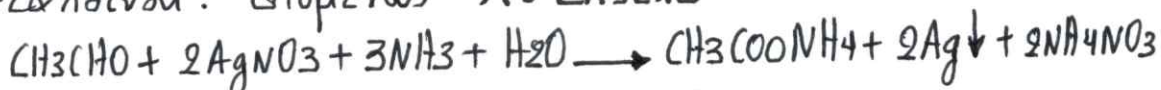
Επομένως το διάλυμα Υ3 περιέχει 0,005 mol H_2A και 0,005 mol NaHA .

iii) Μικρότερη μεταβολή pH εμφανίζεται το διάλυμα Υ4 που είναι ρυθμιστικό διάλυμα.

Το διάλυμα Υ3 δεν είναι ρυθμιστικό διάλυμα αφού το οξύ H_2A είναι ισχυρό β20 1^ο στάδιο ιοντισμών.

Β3: α) i) Η ένωση (A) είναι αλδεΐδη αφού αντιδρά με Tollens.

Η μοναδική αλδεΐδη που αντιδρά με I_2/NaOH είναι η ακεταλδεΐδη. Επομένως $\text{A} = \text{CH}_3\text{CHO}$



$$v = \frac{\Delta[\text{RCOOH}]}{\Delta t} \text{ ή } 2 \cdot 10^{-3} = \frac{x}{50} \text{ ή } x = 0,1$$

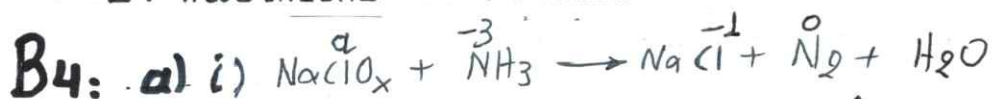
Αφού η β2αθερά Κc της εξεροποίνσης είναι 4 η β2αθερά Κc της υδρόλυσης είναι $\frac{1}{4}$.

Έτσι από των Κc της υδρόλυσης προκύπτει $n = 0,3 \text{ mol}$
Επομένως η Mr του β2ερα (B) είναι 74 αφού η μ2βα του αρχικά ήταν 22,2 gr. Έτσι έχουμε τη β2εση:

$$14v + 14\mu + 46 = 74 \text{ ή } v + \mu = 2 \quad (1)$$

Το οξύ (B) και η αλκοόλη (Γ) έχουν 16α mol και 16ες μάζες. Επομένως $M_r(B) = M_r(\Gamma)$ ή $14v + 46 = 14\mu + 18$ ή $\mu - v = 2$ (2) Από τις σχέσεις (1) και (2) προκύπτει ότι:
 $\mu = 2$ και $v = 0$

i) Οι Συνζυμμένοι δυντακτικοί ζυγοί είναι:



$$\eta_{(\text{οξειδωτικού})} \cdot \text{Σ.Ε.Α.Ο} / \mu_{\text{οξιδωτικού}} = \eta_{(\text{αναγωγικού})} \cdot \text{Σ.Α.Α.Ο} / \mu_{\text{αναγωγ.}}$$

$$\eta_{0,1} \cdot \text{Σ.Ε.Α.Ο} / \mu_{\text{NaClO}_x} = 0,2 \cdot 3$$

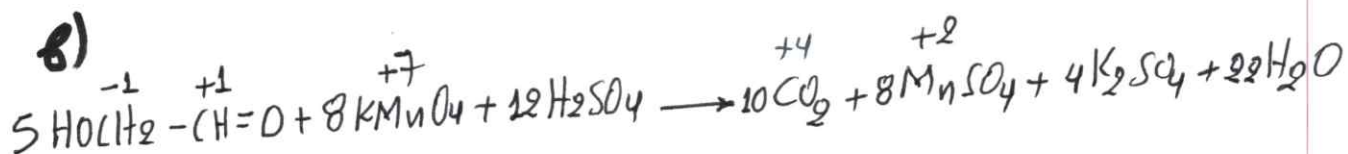
$$\eta_{\text{Σ.Ε.Α.Ο}} / \mu_{\text{NaClO}_x} = 6 \cdot \text{Ανλ.αδ.} \alpha - (-1) = 6 \text{ ή } \alpha = 5$$



Επομένως για το ClO_x^- ισχύει: $5 + x(-2) = -1$ ή $x = 3$



β)

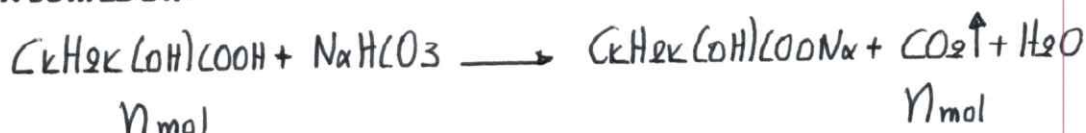


$$\overset{-1}{\text{HOC}}\overset{+1}{\text{H}_2}-\overset{+7}{\text{CH=O}} : \text{Σ.Α.Α.Ο} / \mu_{\text{οξιδωτικού}} = 1 \times 5 + 1 \times 3 = 8$$

$$\overset{+7}{\text{KMnO}_4} : \text{Σ.Ε.Α.Ο} / \mu_{\text{αναγωγ.}} = 1 \times 5 = 5$$

ΘΕΜΑ Γ

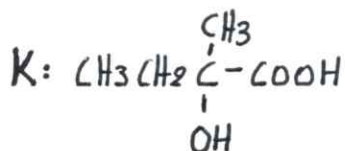
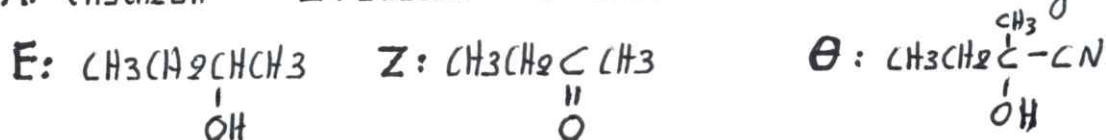
Γ₁: Η ένωση (Κ) είναι α-υδροξύ-οξύ με γενικό τύπο $C_kH_{2k}(OH)COOH$.



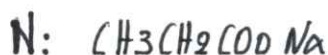
$$\text{Ομω } n_{CO_2} = \frac{V}{V_m} = \frac{1,12 \text{ lt}}{22,4 \text{ lt/mol}} = 0,05 \text{ mol}$$

$$\text{Επομένως } Mr(K) = \frac{5,9}{0,05} = 118$$

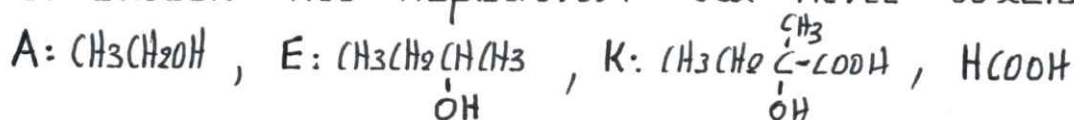
Αρα ισχύει $14k + 62 = 118$ ή $k = 4$ άρα $C_4H_8(OH)COOH$ (Κ)
Εξεί η αλκοόλη (Α) έχει 2 άτομα C έσο μορίο ζυ-



Η ένωση (Π) είναι οξύ που έχει την ίδια Mr με την αλκοόλη (Ε) δηλαδή 74. Η αλκοόλη Μ είναι πρωταρική αφού οξείδωνεται σε οξύ. Εξεί οι συντακτικοί των υπολογισμών ενώσεων είναι:



Γ₂: Οι ενώσεις που περιέχονται στα πέντε δοχεία είναι:



Όλες οι ενώσεις έχουν τον ίδιο αριθμό mol αφού τα διαλύματα τους έχουν τον ίδιο όγκο και την ίδια συγκέντρωση.

Το περιεχόμενο του δοχείου Δ5 δεν οξειδώνεται. Έτσι στο δοχείο Δ5 περιέχεται η ένωση Κ

Οι ενώσεις (Α) και (Ε) δχηματίζουν με διάλυμα $I_2/NaOH$ κιτρινό ίζημα CHI_3 . Η ένωση (Α) είναι πρωτοταγής αλκοόλη και οξειδώνεται σε δύο βήματα, ενώ η ένωση (Ε) είναι δευτεροταγής και οξειδώνεται σε ένα βήμα. Έτσι η ένωση (Α) αντιδρά με διπλάσιο όγκο διαλύματος $KMnO_4$ από την ένωση (Ε).

Αντίστοιχα η $CH_2=O$ οξειδώνεται σε δύο βήματα και αντιδρά με διπλάσιο όγκο $KMnO_4$ από το $HCOOH$ που οξειδώνεται σε ένα βήμα. Επομένως έχουμε:



Γ3: α) Έστω C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$), C_kH_{2k-2} ($k \geq 2$) τα αλκίνια. Ο αριθμός των σ δεσμών είναι $(3n-3)$ και $(3k-3)$ αντίστοιχα στα μόρια των αλκινίων. Επίσης κάθε αλκίνιο περιέχει 2π δεσμούς. Έτσι τελικά ισχύει:

$$3n-3+3k-3+4=19 \text{ ή } n+k=7$$

• Για $n=2$ έχουμε $k=5$. Άρα C_2H_2 - C_5H_8

• Για $n=3$ έχουμε $k=4$. Άρα C_3H_4 - C_4H_6

Οι τιμές $n=4, k=3$ και $n=5, k=2$ δίνουν τα ίδια αλκίνια.

β) Έχω $x \text{ mol}$ η ποσότητα κάθε αλκινίου. Αφού το μίγμα είναι ομογενές κάθε μέρος του θα περιέχει $\frac{x}{2} \text{ mol}$ από κάθε αλκίνιο.

1^ο μέρος

Εάν 1 mol αλκινίου αντιδρά πλήρως με 2 mol μεθων προσθέντων απαιτούνται $2x \text{ mol Br}_2$ για να αντιδράσουν πλήρως με το 1^ο μέρος του μίγματος. Όμως το διάλυμα Br_2 περιέχει $0,4 \text{ mol Br}_2$ σε όγκο 400 mL . Άρα ισχύει: $2x = 0,4$ ή $x = 0,2$

2^ο μέρος

Περιέχει $0,1 \text{ mol}$ από κάθε αλκίνιο.

Τα $0,1 \text{ mol}$ του $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ελευθερώνουν $0,1 \text{ mol H}_2$ ενώ τα $0,1 \text{ mol}$ αλκινίου της μορφής $\text{RC}\equiv\text{CH}$ ελευθερώνουν $0,05 \text{ mol H}_2$. Όμως $n_{\text{H}_2} = \frac{V}{V_m} = 0,15 \text{ mol}$

Έτσι οι δυνατοί συντακτικοί τύποι των αλκινίων είναι: $\text{CH}\equiv\text{CH}$ και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ή $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{C}\equiv\text{CH}$

Ο συνδυασμός $\text{C}_3\text{H}_4 - \text{C}_4\text{H}_6$ μπορεί να ελευθερώσει $0,05 \text{ mol H}_2$ αν έχουμε $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ και $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ ή $0,1 \text{ mol H}_2$ αν έχουμε $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ και $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$. Επομένως απορρίπτονται και οι δύο περιπτώσεις.

Γ4: α) Αρχικά η συγκεντρωτική του Α και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγάλες. Στη διάρκεια της αντίδρασης μειώνονται η συγκεντρωτική του Α και η ταχύτητα ενώ αυξάνεται η συγκεντρωτική του Β. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η συγκεντρωτική του Α τόσο μεγαλύτερη η ταχύτητα της αντίδρασης και τόσο μικρότερη η συγκεντρωτική του Β. Τελικά ισχύει:

1-δ-iv , 2-γ-iii , 3-β-ii , 4-α-i

β) Έστω $v = k[A]^x$ ο νόμος ταχύτητας της αντίδρασης. Εφαρμόσουμε τον νόμο σε δύο από τις πειρατώσεις που δίνονται:

$$\left. \begin{aligned} 12 \cdot 10^{-4} &= k \cdot 0,08^x \\ 7,5 \cdot 10^{-4} &= k \cdot 0,05^x \end{aligned} \right\} \text{ Άρα } \frac{12}{7,5} = \left(\frac{8}{5} \right)^x \text{ ή } 1,6 = 1,6^x \text{ ή } x=1$$

Επομένως ο ζητούμενος νόμος ταχύτητας είναι:

$$v = k[A] \quad (1^{\text{η}} \text{ τάξης}).$$

Από τη δέση: $12 \cdot 10^{-4} = k \cdot 0,08$ προκύπτει ότι η τιμή της σταθεράς k είναι: $k = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

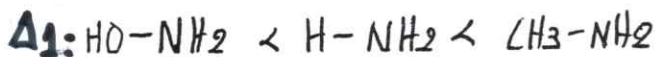
γ) Έστω t_0 η συγκεντρωτική του Α τη στιγμή της έναρξης της αντίδρασης:

$2A(g) \longrightarrow B(g)$	(M)
t_0	t_0
$-2x$	x
$t_0 - 2x$	t

Αν τη στιγμή t έχουμε $[A] = 0,08 \text{ M}$ τότε $[B] = 0,01 \text{ M}$

Επομένως $t_0 - 2x = 0,08$ και $x = 0,01$. Προκύπτει $t_0 = 0,1 \text{ M}$.
Έτσι ισχύει: $v_0 = k[A]_0 = 15 \cdot 10^{-4} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$

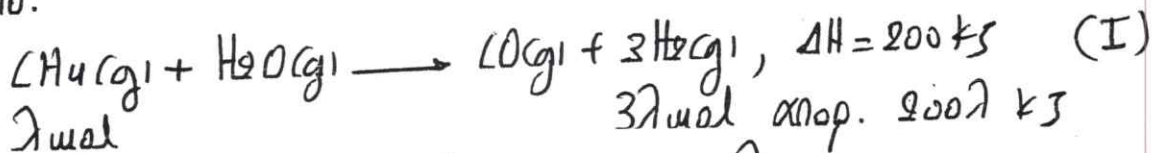
ΘΕΜΑ Δ



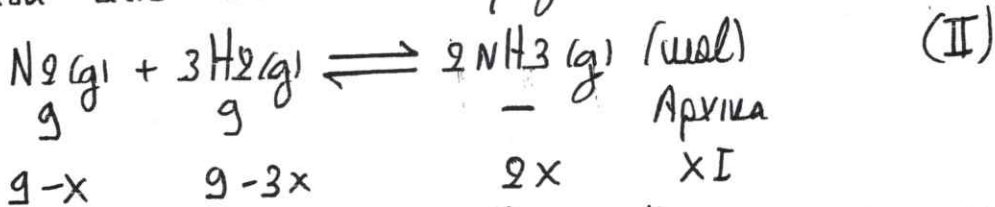
Δ2: Για την αντιστάση (I) έχουμε:

$$\Delta H_{\text{rxn}} = -\frac{1}{2} \Delta H_1 + \Delta H_2 - 3\Delta H_3 = 200 \text{ kJ}$$

Εβω λωελ η λοβοζυζα ζΑγ ηου ηεξηεη το φυοκο
αεριο.



Επομένως $16 \times V_A: 200 \lambda = 600$ ή $\lambda = 3$.
 Δηλαδή από την (I) παραχθούν 9 mol H_2 .



Δμ_{ws} 62u xI 16x0M: $\frac{n_{N_2}}{n_{NH_3}} = \frac{4}{1}$ ονοζε προκωλζα x=1

2) $V_{CH_4} = \lambda \cdot 22,4 = 67,2 \text{ L}$ οπότε αφού $V_{CH_4} = \frac{84}{100} V_{\text{φυσ. αερίων}}$
 προκύπτει ότι ο όγκος των φυσικών αερίων είναι **80 L**.

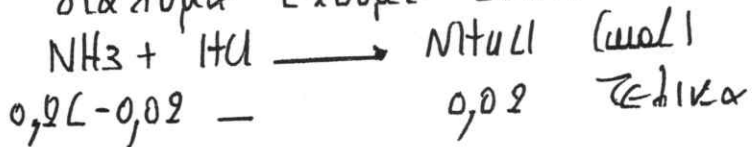
$$\alpha = \frac{3x}{9} = \frac{1}{3} \quad \text{and} \quad K_c = 3.$$

Δ3: Για τον δείκτη Δ 16x14
 ζεστό 50% στο H_2O στον
 $[H^+] = [OH^-]$ αφού $10^{-7} M$
 $[OH^-] = 10^{-7} M$

ΕΠΟΧΕΣ ΠΡΟΚΩΝΙΣΗ $K_{bc\Delta} = 10^{-7}$

Τα 200 mL του διαλύματος (Υ1) περιέχουν 0,2 mol NH_3 .

ΟΤΩΝ ΕΧΩ ΠΡΟΒΕΘΗ 200ml ΠΡΟΖΩΠΟΥ ΔΙΑΔΥΜΑΖΟΥ
ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΩ 0,02 mol HCl ΙΣΧΥΕΙ $[A] = 300 [AH^+]$
ΟΠΟΤΕ ΑΠΟ ΤΩΝ Κb ΤΩΝ ΣΗΚΕΤΑ Δ ΠΡΟΚΥΝΤΑ ΟΤΙ
ΕΣΤΙ ΔΙΑΔΥΜΑ ΕΧΟΥΜΕ $[OH^-] = 3 \cdot 10^{-5} M$.



Επομένως έχουμε ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ όπου:

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{[\text{base}]}{[\text{salt}]} \text{ ή } 3 \cdot 10^{-5} = K_b(\text{NH}_3) \cdot \frac{0,2 - 0,02}{0,02} \quad (1)$$

Τη συγκέντρωση που προβλέπουμε επιπλέον 200mL διαλύματος HCl δηλαδή συνολικά 400mL ομοια προκύπτει η σχέση: $10^{-5} = K_b(\text{NH}_3) \cdot \frac{0,2 - 0,04}{0,04} \quad (2)$

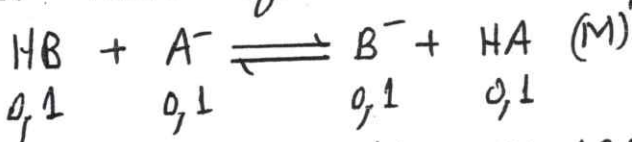
Από τις σχέσεις (1) και (2) έχουμε τελικά:

$$C = 0,4\text{M} \text{ και } K_b(\text{NH}_3) = 10^{-5}$$

5) 1. Επειδή $K_a(\text{HA}) < K_a(\text{HB})$ η ισορροπία (III) είναι μετατοπισμένη δεξιά.

$$2. K_c = \frac{[\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}]} = \frac{K_a(\text{HB})}{K_a(\text{HA})} = 9$$

3. Το διάλυμα Υ4 περιέχει όλες τις ουσίες με συγκεντρώσεις 0,1M τη κάθε μια αφού αναμειγνύουμε ίσους όγκους των διαλυμάτων Υ2 και Υ3.



Ισχύει: $Q_c = 1 < K_c$ επομένως θα γίνει αντίδραση προς τα δεξιά



$$(0,1-x) \quad (0,1-x) \quad 0,1+x \quad 0,1+x \quad \text{Ισορροπία}$$

$$K_c = 9 = \left(\frac{0,1+x}{0,1-x} \right)^2 \text{ ή } 3 = \frac{0,1+x}{0,1-x} \text{ ή } x = 0,05$$

Οι συγκεντρώσεις ισορροπίας είναι: $[\text{HB}] = [\text{A}^-] = 0,05\text{M}$ και $[\text{B}^-] = [\text{HA}] = 0,15\text{M}$ και ικανοποιούν όλες τις βεβαιότητες των ισορροπιών των διαλυμάτων.

$$\text{Επομένως } K_a(\text{HA}) = 10^{-5} = \frac{0,05 \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{0,15} \text{ ή } [\text{H}_3\text{O}^+] = 3 \cdot 10^{-5}\text{M}$$

Τελικά προκύπτει $\text{pH} = 4,52$

Δ5: α) Τα μόρια της NH_2OH έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου τόσο από την ομάδα $-\text{NH}_2$ όσο και από την ομάδα $-\text{OH}$, σε αντίθεση με την NH_3 και την CH_3NH_2 που δεν περιέχουν $-\text{OH}$ και σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου του τύπου $\dots\text{H}-\text{N}\dots\text{H}-$ έπειτα $M_V(\text{CH}_3\text{NH}_2) > M_V(\text{NH}_3)$ οι βωλικές διαφορικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων της CH_3NH_2 είναι ισχυρότερες από τις αντιστοιχίες της NH_3 .

β) 1. Αναμείξη διαλυμάτων **Υ5** και **Υ7**
 $(\text{mol}) \text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}, \Delta H_{\text{H}(1)}^\circ < 0$

Αρχ. 0,05 0,05
 Τελ - - 0,05 ελευθερώνουν 0,05 $|\Delta H_{\text{H}(1)}^\circ|$

Ισχύει: $0,05 |\Delta H_{\text{H}(1)}^\circ| = 2,85 \quad (1)$

Αναμείξη διαλυμάτων **Υ6** και **Υ7**

$(\text{mol}) \text{HF} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}, \Delta H_{\text{H}(2)}^\circ < 0$

Αρχ 0,05 0,05
 Τελ - - 0,05 ελευθερώνουν 0,05 $|\Delta H_{\text{H}(2)}^\circ|$

Ισχύει: $0,05 |\Delta H_{\text{H}(2)}^\circ| = α \quad (2)$

Όμως το HCl είναι ισχυρό οξύ και το HF αδύναμο οξύ
 Έτσι έχουμε: $|\Delta H_{\text{H}(1)}^\circ| > |\Delta H_{\text{H}(2)}^\circ| \quad (3)$ αφού το HF απορροφά ένα μέρος του εκλυόμενου ποσού θερμότητας για να ιονιζήσει.

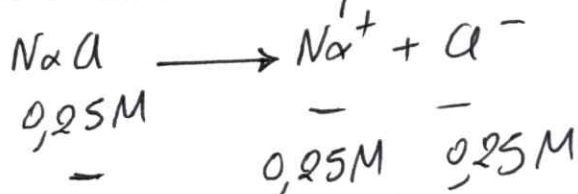
Από τις σχέσεις (1), (2), (3) προκύπτει: $α < 2,85$.

2. Διαλύμα **Υ8**: NaCl 0,25 M θερμοκρασίας 25°C

Διαλύμα **Υ9**: NaCl 0,25 M αφού περιέχει 0,05 mol σε όγκο 200 mL. Όμως η θερμοκρασία του διαλύματος **Υ9** είναι μεγαλύτερη από 25°C αφού

απορρόφησε τα 2,85 kJ που εκλυθηκαν από την εξωθερμότητα.

και έτσι δύο διαλύματα έχουμε να διαβάσουμε:



Τα διαλύματα Υ8 και Υ9 είναι ουδέτερα αφού κανένα από τα ιοντα Na^+ , Cl^- δεν αντιδρά με το H_2O .

Το διάλυμα Υ8 έχει θερμοκρασία 25°C όπου $\text{pH}_8 = 7$

Το διάλυμα Υ9 έχει θερμοκρασία μεγαλύτερη από 25°C οπότε $K_w \uparrow$ και $\text{p}K_w \downarrow$. Έτσι έχει $\text{pH}_9 < 7$.

Δηλαδή ισχύει: $\text{pH}_9 < \text{pH}_8$

Στα διαλύματα Υ8, Υ9 έχουμε $[\text{Cl}^-] = 0,5\text{M}$.

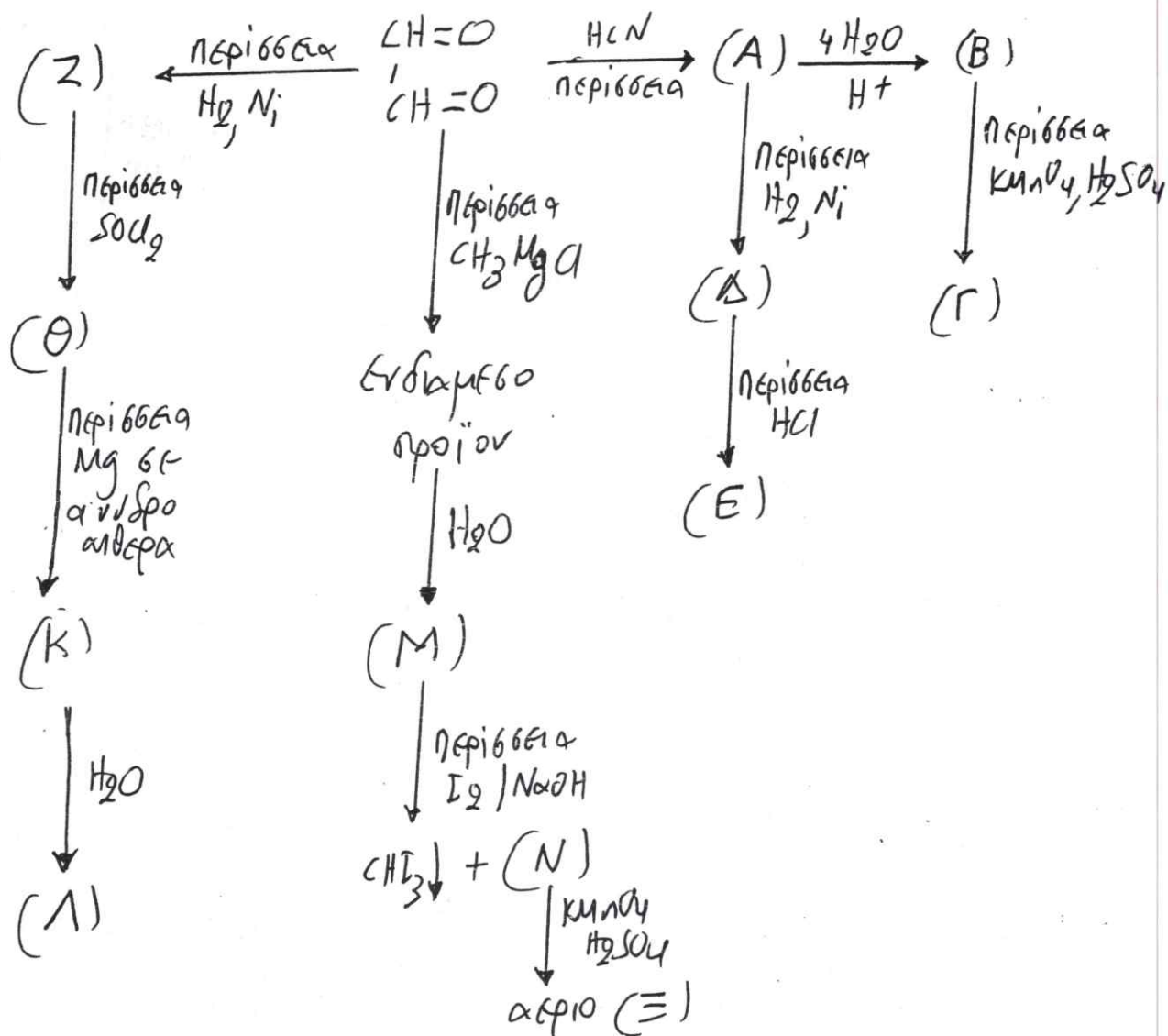
$$\text{Επομένως } \pi_8 = 0,5 \cdot R \cdot T_8$$

$$\pi_9 = 0,5 \cdot R \cdot T_9$$

Όμως ισχύει: $T_9 > T_8$ οπότε $\pi_9 > \pi_8$.

Θέμα 7^ο

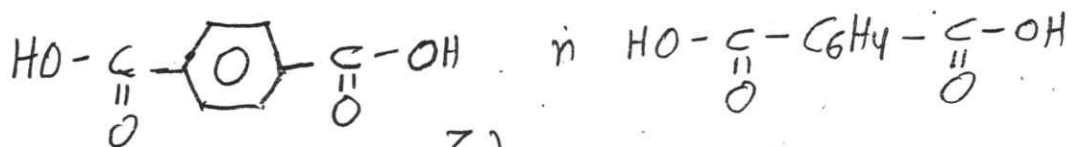
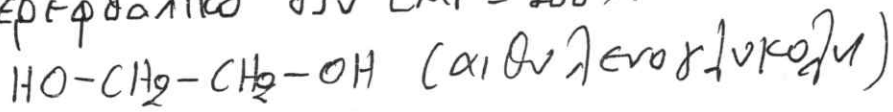
Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα χημικών μετασχηματισμών.



- α). Να βρεθούν οι συντακτικοί τύποι των ενώσεων Α, Β, Γ, Δ, Ε, Ζ, Θ, Κ, Λ, Μ, Ν, Ξ.
- Να γραφούν οι χημικές εξισώσεις των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται.
- β) Οι πολυεστέρες είναι πολυμερή που παραγονται κατά την αντίδραση μεταξύ των μορίων μιας ένωσης με δύο αλκοολικές ομάδες (-OH) και μιας

Ενώσει με δύο καρβοξυλικές ομάδες ($-\text{COOH}$).
Για κάθε εξωτερικό δεσμό που σχηματίζεται απο-
νέται ένα μόριο H_2O ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\boxed{\text{OH}+\text{H}}-\text{O}- \rightarrow -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}- + \text{H}_2\text{O}$)

Ένας τέτοιος πολυεστερας γνωστός με το όνομα
Dacron, που χρησιμοποιείται ως υφαντική ίνα,
παρασκευάζεται από αιθυλενογλυκόλη ($\text{Mr}=62$) και
τερεφθαλικό οξύ ($\text{Mr}=166$):



(Τερεφθαλικό οξύ)

Η επαναλαμβανόμενη δομική μονάδα του πολυεστε-
ρα Dacron είναι: $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

i) Να εξετάσετε ποιοι εξωτερικοί δεσμοί ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-$)
θα σχηματίζουν κατά την αντίδραση V μορίων
τερεφθαλικού οξέος με V μόρια αιθυλενογλυ-
κόλης.

ii) Κατά την αντίδραση V μορίων τερεφθαλικού
οξέος και V μορίων αιθυλενογλυκόλης προς
σχηματισμό του πολυεστερα απελευνται 399
μόρια H_2O . Να υπολογίσετε την σχετική μορια-
κή μάζα (Mr) του πολυεστερα.

γ) Ο πεπτιδικός δεσμός ($-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{N}-$) σχηματίζεται με ανάλογο
τρόπο με τον εξωτερικό δεσμό κατά την
αντίδραση των αμινομάδων ενός αμινοξέος με

των καρβοξυλομάδων των ίδιων ή άλλων αμινοξέων σχηματίζοντας ένα διηλεκτικό με ταυτόχρονη αποβολή ενός μορίου H_2O ($-C(=O)-OH + H-N- \rightarrow -C(=O)-N- + H_2O$)

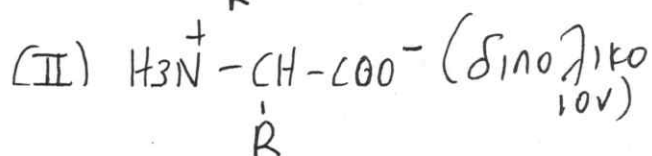
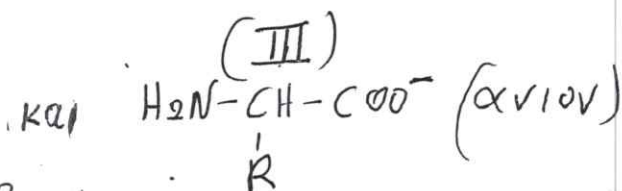
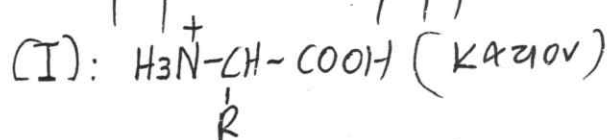
Το $CH_3CH(NH_2)COOH$ (2-αμινοπροπανικό οξύ ή αλανίνη) σε καθαρή μορφή, σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι λευκό κρυσταλλικό στέρεο αρκετά ευδιάλυτο στο νερό.

i) Να συγκρίνετε την ιδρυ των οξέων αλανίνης και CH_3CH_2COOH με βάση την μοριακή τους δομή.

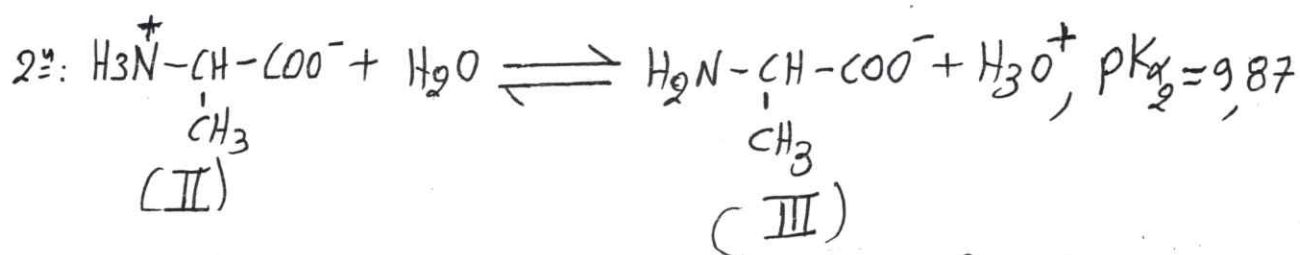
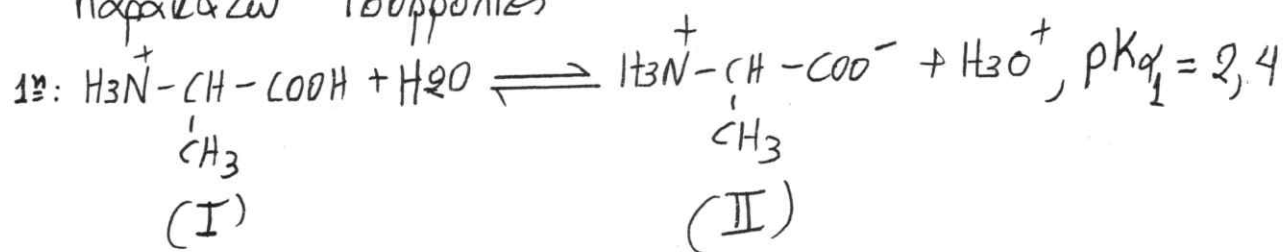
ii) Να εξηγήσετε τον αμφιπρωτικό χαρακτήρα της αλανίνης.

iii) Σε υδατικό διάλυμα σε ορισμένη τιμή pH που ονομάζεται ισοηλεκτρικό σημείο (pI) το πρωτόνιο (H^+) της καρβοξυλομάδας ($-COOH$) μεταβιβάζεται στην αμινομάδα ($-NH_2$) και το αμινοξύ βρίσκεται όλοκληρον σε μια μορφή στην συνυπαρχούν ένα θετικό και ένα αρνητικό φορτίο. Η μορφή αυτή αποτελεί ένα είδος έδω ζετρικών αλάτων ή ενός διηλεκτικού ιοντος (Zwitterion) με συνολικό φορτίο μηδέν. ($H_3N^+-CH(R)-COO^-$)

Γενικά σε υδατικό διάλυμα ανάλογα με την τιμή του pH τα αμινοξέα μπορούν να βρεθούν σε τρεις διαφορετικές μορφές:



Σε υδατικό διάλυμα αλανίνης αποκαθίζονται οι παρακάτω ισορροπίες



Να εξετάσετε ποια μορφή της αλανίνης επικρατεί στο διάλυμα όταν αυτό έχει:

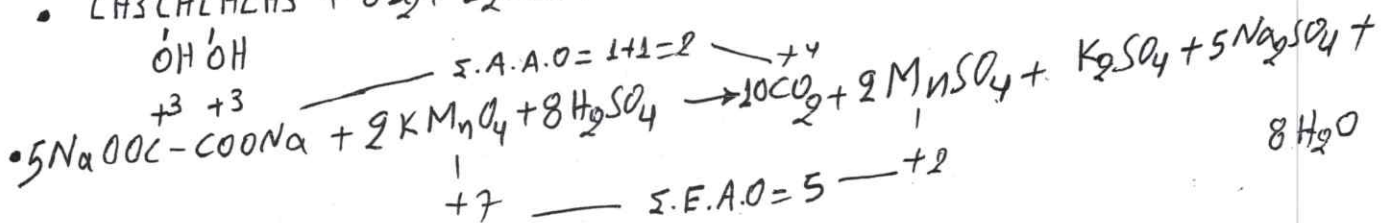
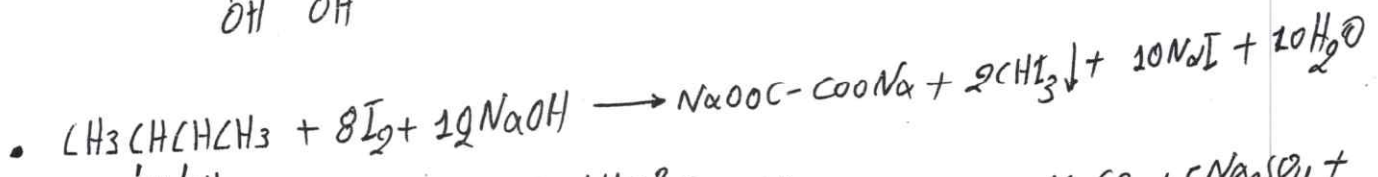
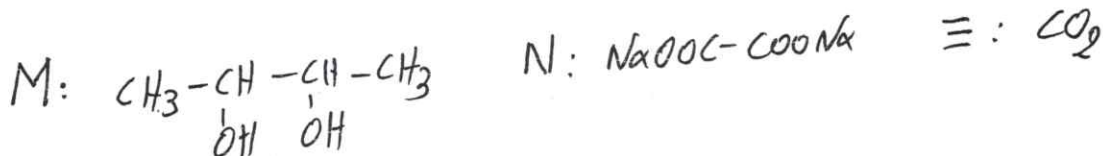
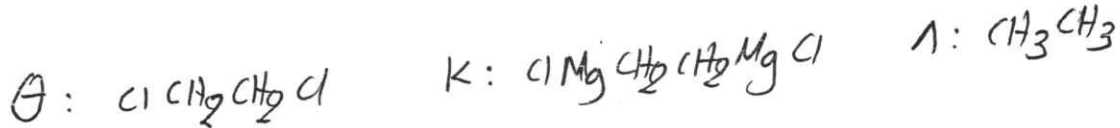
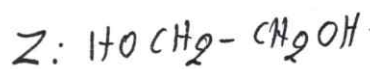
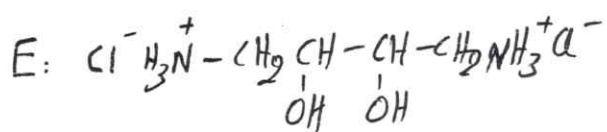
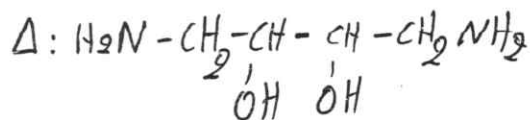
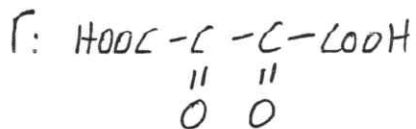
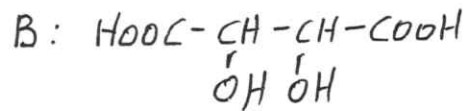
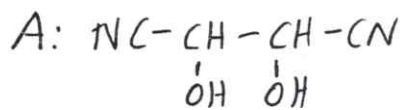
1) $\text{pH} = 1$

2) $\text{pH} = 6$

3) $\text{pH} = 12$

Θέμα 7^ο - Λύση

α) Οι Ισχυόμενοι συντακτικοί τύποι των ενώσεων είναι:

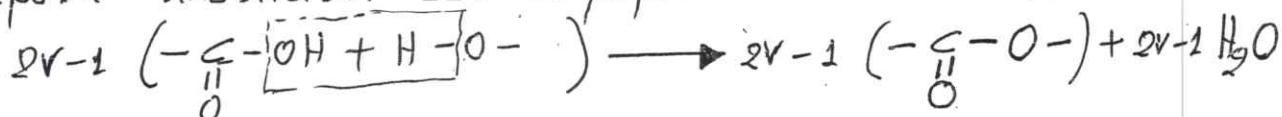


β) i) Από τα ν μόρια του τερεφθαλικού οξέος τα (ν-1) μόρια συνεισφέρουν το -OH και των δυο καρβοξυλίων του για το σχηματισμό εξωτερικών δεσμών, ενώ ένα μόριο (ακραίο) συνεισφέρει το -OH του ενός καρβοξυλίου. Δηλαδή τα ν μόρια του τερεφθαλικού οξέος συνεισφέρουν συνολικά $2(\nu-1)+1 = (2\nu-1)$ υδροξύλια (-OH) για το σχηματισμό εξωτερικών δεσμών.

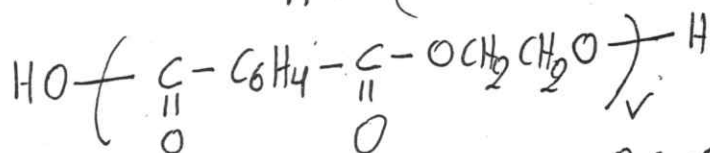
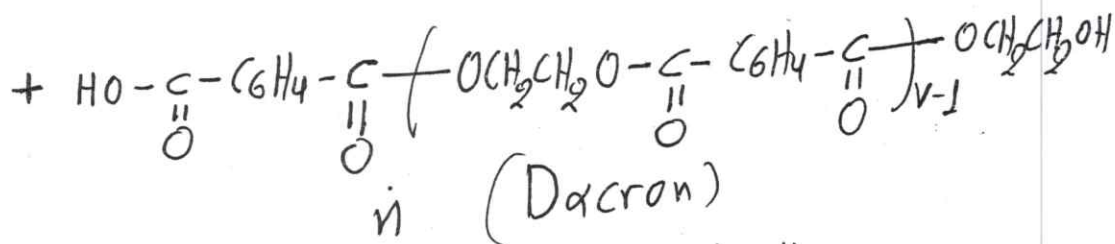
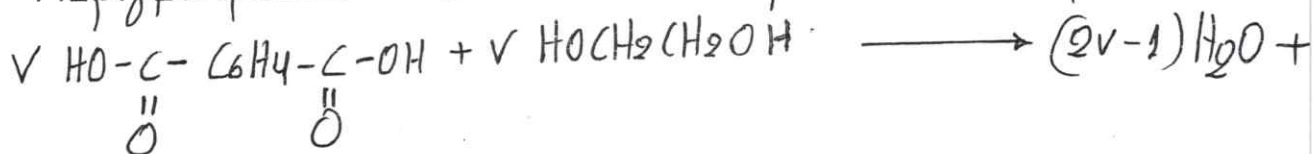
Αντίστοιχα από τα v μόρια της αιθυλενογλυκόλης
 τα $(v-1)$ μόρια συνεισφέρουν το H και των δύο
 υδροξυλίων τους για το σχηματισμό εξωτερικών δεσμών,
 ενώ ένα μόριο (ακραίο) συνεισφέρει το H του ενός
 από τα δύο υδροξυλία.

Δηλαδή τα v μόρια της αιθυλενογλυκόλης συνεισ-
 φέρουν $2(v-1) + 1 = (2v-1)$ υδρογόνα (H) για το
 σχηματισμό εξωτερικών δεσμών.

Επομένως σχηματίζονται $(2v-1)$ εξωτερικοί δεσμοί με τα-
 τοχρονη αποβλάση $(2v-1)$ μορίων H_2O



ii) Η αντίδραση πολυμερισμού που πραγματοποιείται
 περιγράφεται από την παρακάτω χημική εξίσωση.

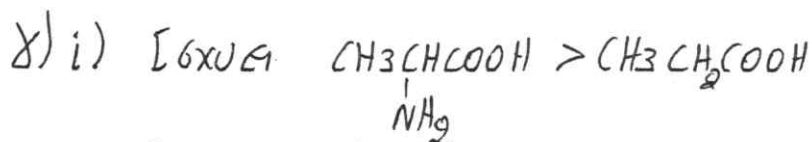


Αφού αποβλώνεται 399 μόρια H_2O 16x161: $2v-1=399$ ή $v=200$
 Σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της μάζας 16x161:

$$v \cdot M_r(\text{ξέτος}) + v \cdot M_r(\text{αλκοόλης}) = M_r(\text{εξέτρα}) + (2v-1) M_r(H_2O) \quad \text{Θετώντας}$$

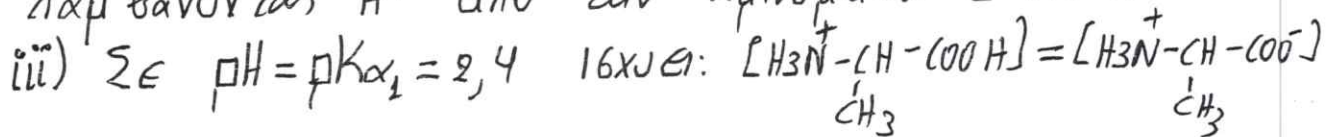
$$v=200, M_r(\text{ξέτος})=166, M_r(\text{αλκοόλης})=62 \text{ και } M_r(H_2O)=18 \text{ გუ}$$

Παραπάνω σχέση προκύπτει $M_r(\text{εξέτρα})=38418$.

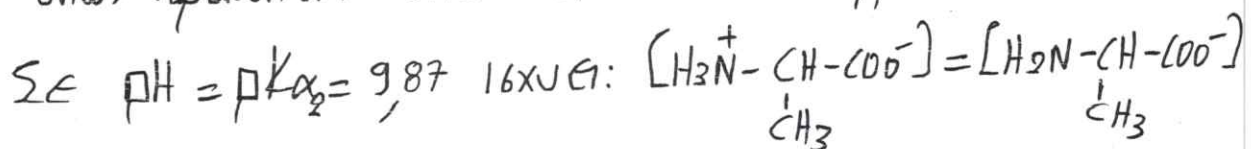


Επειδή η $-\text{NH}_2$ δέκει -I επαγωγικό φαινόμενο αυξάνεται η πολωση του δεσμού $\text{O}-\text{H}$ και αποβά-
ζει ευκολότερα το πρωτόνιο (H^+)

ii) Η αλανίνη μπορεί να δράσει ως οξύ δίνοντας H^+ από το καρβοξύλιο ($-\text{COOH}$) και ως βάση προ-
λαμβάνοντας H^+ από την αμινομάδα ($-\text{NH}_2$)

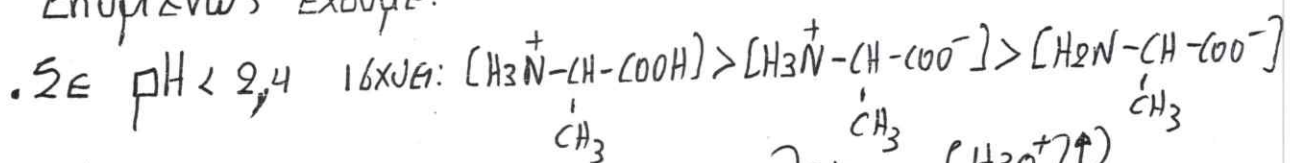


όπως προκύπτει από την 1^η ισορροπία

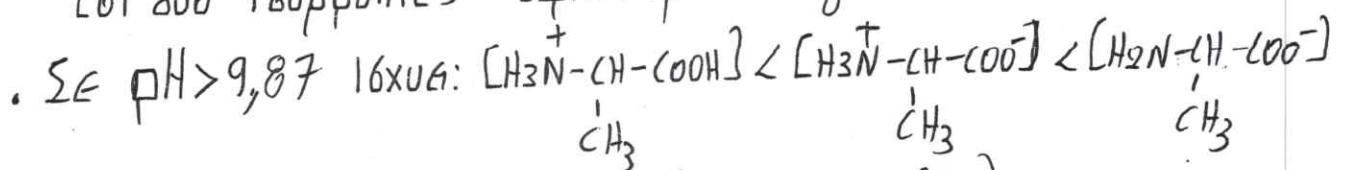


όπως προκύπτει από την 2^η ισορροπία.

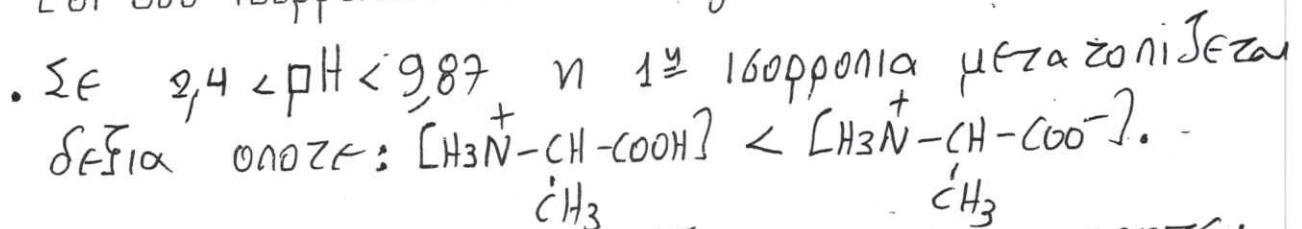
Επομένως έχουμε:



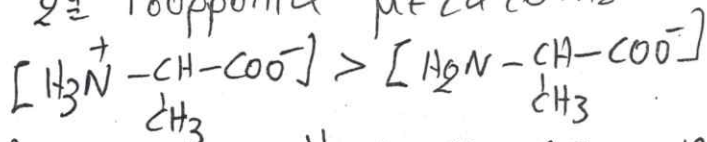
(οι δύο ισορροπίες αριστερά λόγω $[\text{H}_3\text{O}^+] \uparrow$)



(οι δύο ισορροπίες δεξιά λόγω $[\text{H}_3\text{O}^+] \downarrow$)



Η 2^η ισορροπία μετατοπίζεται αριστερά οπότε:



Τελικά όταν $\text{pH} = 1$ επικρατεί η μορφή (I), όταν
 $\text{pH} = 6$ η μορφή (II) και όταν $\text{pH} = 12$ η μορφή (III).