

Σε δείγμα από τα υπόλοιπα δύο δοχεία KMnO_4/H^+ αντιδρά μόνο η 2-βουτανόλη οξειδώνεται αποχρωματίζοντας το ερυθροϊώδες KMnO_4 . Στο δοχείο που έμεινε, προσθήκη I_2/NaOH δίνει κίτρινο ίζημα CHI_3 που πιστοποιεί την παρουσία της βουτανόλης.

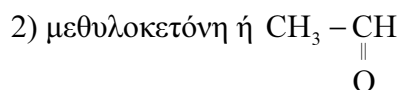
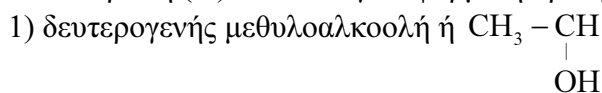
ΘΕΜΑ Γ

Γ1. i) A: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ (η ένωση μπορεί να είναι οξύ ή εστέρας)

ii) $\text{A} + \text{NaOH} \rightarrow \text{B} + \text{Γ}$
Άρα η A είναι εστέρας και το B, Γ είναι αλκοόλη και οργανικό άλας οξέος.

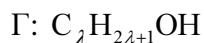
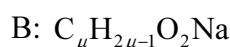
iii) $\text{Γ} + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \Delta + \dots$

iv) $\Delta + \text{Cl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{B} + \text{E} + \dots$
Η αντίδραση (iv) είναι αλογονοφορμική άρα η ένωση Δ μπορεί να είναι

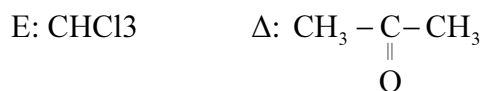
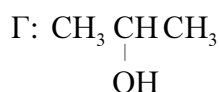
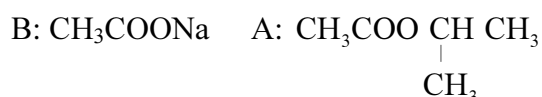


Η ένωση Δ και η Γ έχουν ίδιο αριθμό ανθράκων όμως η B που είναι το οργανικό άλας οξέος έχει έναν άνθρακα λιγότερο από την Γ.

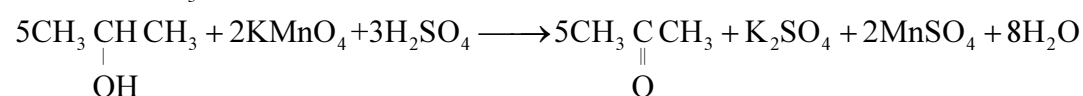
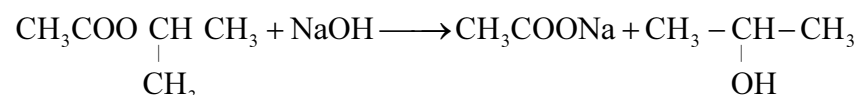
Έτσι

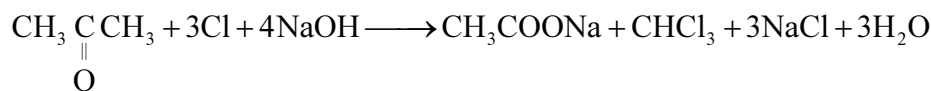


$$\left. \begin{array}{l} \lambda = \mu + 1 \\ \lambda + \mu = 5 \end{array} \right\} \mu + \mu + 1 = 5 \Rightarrow 2\mu = 4 \Rightarrow \mu = 2.$$



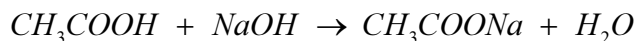
Οι αντιδράσεις είναι:





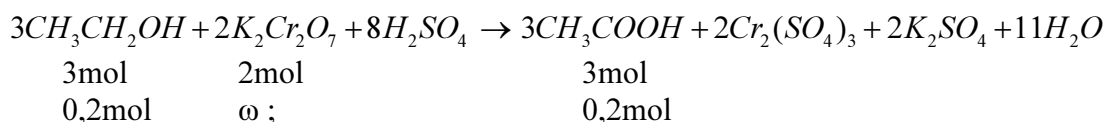
Γ2. Η αιθανόλη είναι δυνατό να οξειδωθεί προς αλδεΐδη (αιθανάλη) ή οξύ (αιθανικό). Επειδή η ένωση Β εξουδετερώνεται από διάλυμα NaOH συμπεραίνουμε πως πρόκειται για το CH₃COOH.

Άρα η Α είναι CH₃CH=O.



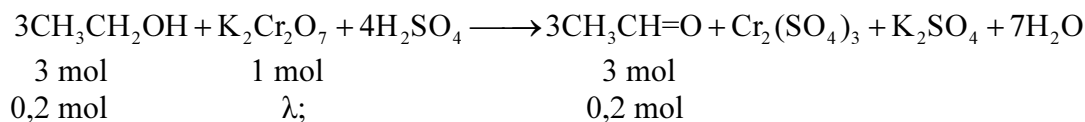
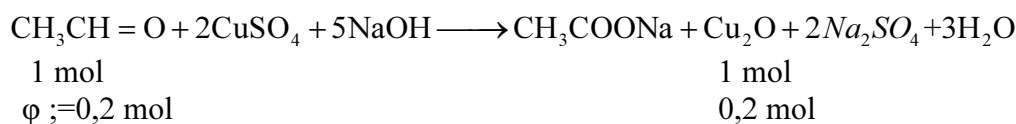
(mol) x y

Πλήρης εξουδετέρωση, άρα $x = y = C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 1 \cdot 0,2 = 0,2 \text{ mol}$.



$$\omega = \frac{0,2 \cdot 2}{3} = \frac{0,4}{3} \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$M_{r\text{Cu}_2\text{O}} = 2 \cdot 63,5 + 16 = 143 \quad \text{αρα} \quad n_{\text{Cu}_2\text{O}} = \frac{m}{M_r} = \frac{28,6}{143} = 0,2 \text{ mol}$$



$$\lambda = \frac{0,2}{3} \text{ mol.}$$

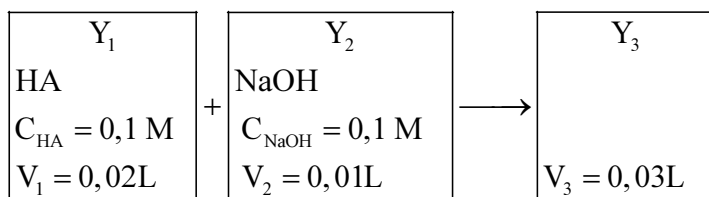
άρα για την οξείδωση της CH₃CH₂OH απαιτήθηκαν συνολικά:

$$\frac{0,2}{3} + \frac{0,4}{3} = \frac{0,6}{3} = 0,2 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

$$C = \frac{n}{V} \Rightarrow V = \frac{n}{C} = \frac{0,2}{0,1} = 2 \text{ L.}$$

ΘΕΜΑ Δ

Δ1.

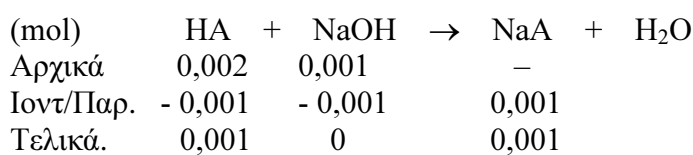


Υπολογισμός mol

$$n_{HA} = C_{HA} \cdot V_1 = 0,1 \cdot 0,02 = 0,002 \text{ mol}$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH} \cdot V_2 = 0,1 \cdot 0,01 = 0,001 \text{ mol}$$

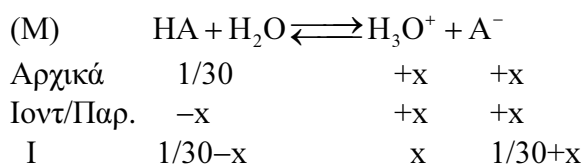
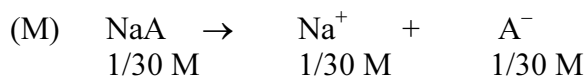
Κατά την αντίδραση πραγματοποιείται η αντίδραση εξουδετέρωσης:



Στο Y_3 έχουμε:

$$[HA] = \frac{n_{HA}}{V_3} = \frac{0,001}{0,03} = \frac{1}{30} \text{ M}$$

$$[NaA] = \frac{n_{NaA}}{V_3} = \frac{0,001}{0,03} = \frac{1}{30} \text{ M}$$



$$K_{a(HA)} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{\left(\frac{1}{30} + x\right)x}{\frac{1}{30} - x}$$

Γίνονται οι σχετικές προσεγγίσεις

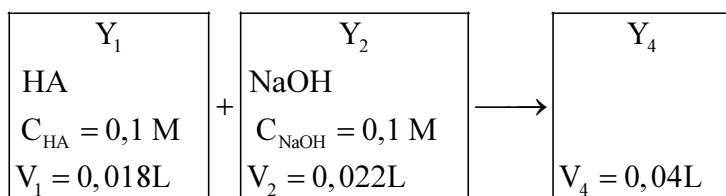
$$\frac{1}{30} + x \approx \frac{1}{30} \text{ M}$$

$$\frac{1}{30} - x \approx \frac{1}{30} \text{ M}$$

Επομένως προκύπτει:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Ka}_{\text{HA}} = \frac{\frac{1}{30}x}{\frac{1}{30}} = x \\
 \text{pH} = 4 \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \quad \text{άρα} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = x = 10^{-4}
 \end{array} \right\} \Rightarrow \text{Ka}_{\text{HA}} = 10^{-4}$$

Δ2.

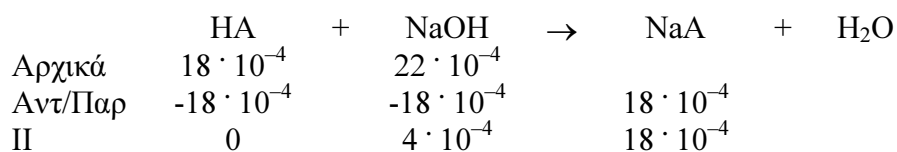


Υπολογισμός mol

$$Y_1 : n_{\text{HA}} = C_{\text{HA}} \cdot V_1 = 0,1 \cdot 0,018 = 18 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$Y_2 : n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_2 = 0,1 \cdot 0,022 = 22 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Πραγματοποιείται η αντίδραση εξουδετέρωσης:

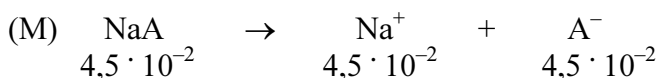


Στο τελικό διάλυμα V_4 υπάρχουν:

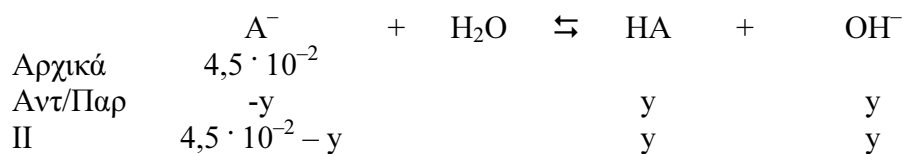
$$[\text{NaOH}] = \frac{n_{\text{NaOH}}}{V_4} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-2}} = 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{NaA}] = \frac{n_{\text{NaA}}}{V_4} = \frac{18 \cdot 10^{-4}}{4 \cdot 10^{-2}} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

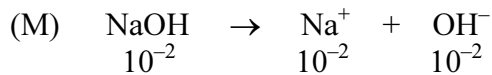
Το NaA είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και δίσταται σύμφωνα με την αντίδραση:



Τα ιόντα νατρίου προέρχονται από ισχυρό ηλεκτρολύτη και δεν αντιδρούν με το νερό ενώ τα ιόντα A^- αντιδρούν με το νερό επειδή προέρχονται από ασθενή ηλεκτρολύτη (HA) σύμφωνα με την αντίδραση:



Το NaOH είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης και δίσταται σύμφωνα με την αντίδραση:



Στο τελικό διάλυμα είναι:

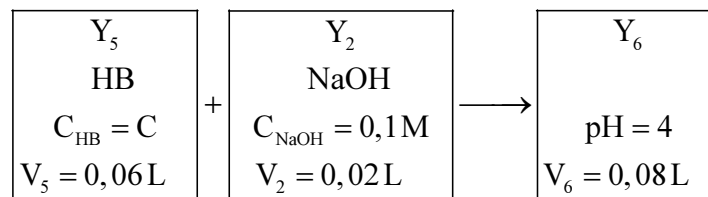
$$[\text{OH}]_{\text{ολ}} = [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]_{\text{ασθ}} \approx [\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} = 10^{-2} \text{ M}$$

Το pH καθορίζεται από την ισχυρή βάση NaOH, λόγω ισχύος των σχετικών προσεγγίσεων

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] = -\log 10^{-2} = 2$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \Rightarrow \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12.$$

Δ3.



Υπολογισμός mol

$$Y_5: \quad n_{\text{HB}} \cdot Y_5 = 0,06 C \text{ mol}$$

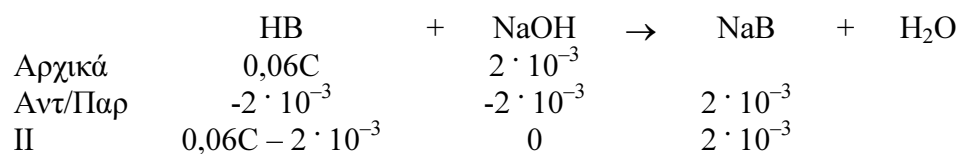
$$Y_2: \quad n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} Y_2 = 0,002 \text{ ή } 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Διακρίνουμε τις εξής περιπτώσεις:

i) Έστω ότι $n_{\text{HB}} = n_{\text{NaOH}}$
 Στην περίπτωση αυτή στο Y_6 θα υπάρχει μόνο το άλας NaB:
 $\text{NaB} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{B}^-$
 $\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{OH}^-$
 Άρα $\text{pH} > 7$. Η περίπτωση αυτή είναι μη αποδεκτή.

ii) Έστω ότι $n_{\text{HB}} < n_{\text{NaOH}}$
 Στην περίπτωση αυτή στο Y_6 θα υπάρχει NaOH και NaB
 $\text{NaB} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{B}^-$
 $\text{B}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HB} + \text{OH}^-$
 $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
 Άρα $\text{pH} > 7$, επίσης μη αποδεκτή.

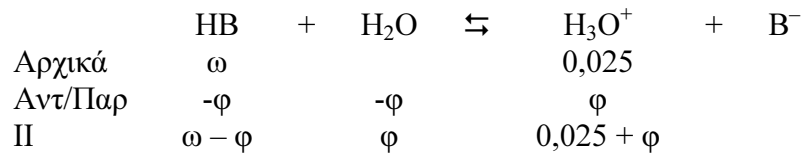
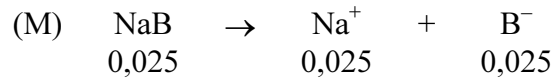
iii) Επομένως αποδεκτή η πλήρης εξουδετέρωση του NaOH, $n_{\text{HB}} > n_{\text{NaOH}}$



Στο Y_6 υπολογίζουμε:

$$C_{\text{HB}} = \frac{n_{\text{HB}}}{V_6} = \frac{0,06 \cdot C - 2 \cdot 10^{-3}}{0,08} = \omega \text{ M}$$

$$C_{\text{NaB}} = \frac{n_{\text{NaB}}}{V_6} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0,08} = 0,025 \text{ M}$$



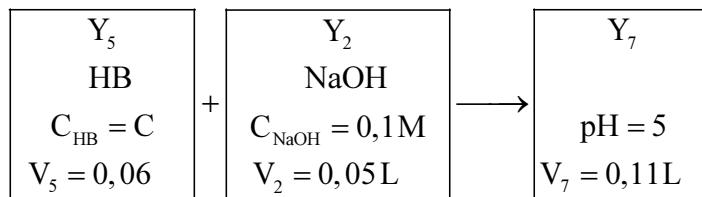
$$\text{pH} = 4 \Rightarrow -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = 4 \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \varphi = 10^{-4} \text{ M}$$

Από τη σταθερά ιοντισμού του HB έχουμε:

$$K_a = \frac{[\text{B}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HB}]} = \frac{(0,025 + \varphi) \cdot \varphi}{\omega - \varphi}$$

Αποδεχόμενοι τις γνωστές προσεγγίσεις προκύπτει:

$$K_a = \frac{0,025 \cdot \varphi}{\omega} \Rightarrow K_a = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

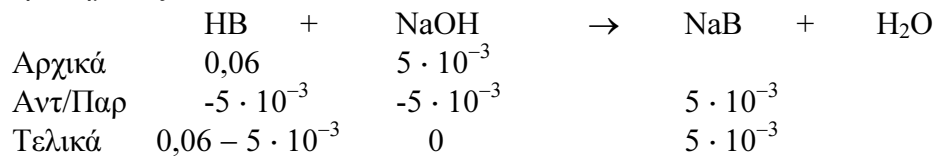


Υπολογισμός mol:

$$Y_5: \quad n_{\text{HB}} = C_{\text{HB}} \cdot V_5 = 0,06 \cdot C \text{ mol}$$

$$Y_2: \quad n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_2 = 0,1 \cdot 0,05 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

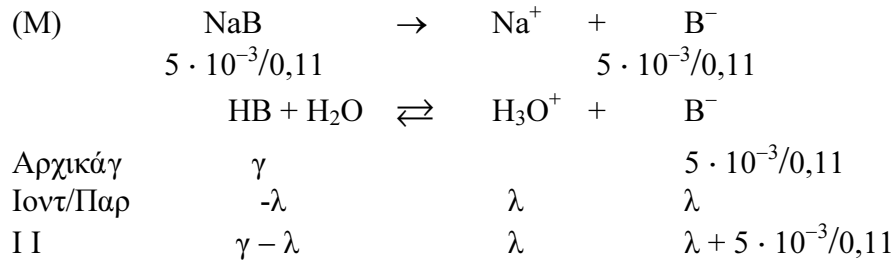
Για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ανάμιξη του ίδιου ερωτήματος είναι:



Στο Y_7 υπολογίζουμε:

$$C_{\text{HB}} = \frac{n_{\text{HB}}}{V_7} = \frac{0,06 - 5 \cdot 10^{-3}}{0,11} = \gamma \text{ M}$$

$$C_{\text{NaB}} = \frac{n_{\text{NaB}}}{V_7} = \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \text{ M}$$



$$pH = 5 \Rightarrow -\log[H_3O^+] = 5 \Rightarrow [H_3O^+] = \lambda = 10^{-5} \text{ M.}$$

Από τη σταθερά ιοντισμού του HB έχουμε:

$$K_a = \frac{[B^-][H_3O^+]}{[HB]} = \frac{\left(\lambda + \frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,11}\right)\lambda}{\gamma - \lambda} \approx \frac{\frac{5 \cdot 10^{-3}}{0,11} \cdot 10^{-5}}{0,06 - 5 \cdot 10^{-3}}} = \boxed{K_a = \frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,06 - 5 \cdot 10^{-3}}} \quad (2)$$

Επειδή η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, η σταθερά K_a παραμένει σταθερή και από (1) και (2) έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{2 \cdot 10^{-7}}{0,06C - 2 \cdot 10^{-3}} &= \frac{5 \cdot 10^{-8}}{0,06C - 5 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow \\ \Rightarrow 0,12C - 10^{-2} &= 0,03C - 10^{-3} \Rightarrow \\ \Rightarrow 0,09C &= 0,009 \Rightarrow C = 0,1 \text{ M} \end{aligned}$$

Από την (1) προκύπτει:

$$K_a = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{0,06 \cdot 0,1 - 2 \cdot 10^{-3}} = \frac{2 \cdot 10^{-7}}{4 \cdot 10^{-3}} = 5 \cdot 10^{-5}.$$

β) Στο ισοδύναμο σημείο ισχύει, σύμφωνα με την αντίδραση εξουδετέρωσης:

$$n_{HB} = n_{NaOH}$$

$$\text{Δηλαδή } n_{HB} = 0,06 \cdot 0,1 = 0,006 \text{ mol} = n_{NaOH}$$

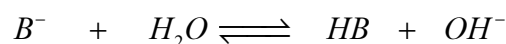
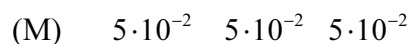
$$\text{Οπότε για την ισχυρή βάση } V = \frac{n}{C} = \frac{0,006}{0,1} = 0,06$$

Άρα μετά την ανάμιξη $0,06 \cdot 2 = 0,12 \text{ L.}$



0,006	0,006	-	-
-0,006	-0,006	0,006	-
-	-	0,006	-

$$NaB: C = \frac{0,006}{0,12} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$



I.I. $5 \cdot 10^{-2} - \mu$ - μ μ

$$K_{b_{B^-}} = \frac{K_w}{K_{a_{HB}}} = \frac{10^{-14}}{5 \cdot 10^{-5}} = 2 \cdot 10^{-10}.$$

$$K_{b_{B^-}} = \frac{\mu^2}{5 \cdot 10^{-2}} = 2 \cdot 10^{-10} \Rightarrow \mu^2 = 10 \cdot 10^{-12} = 10^{-11}$$

$$\mu = [\text{OH}] = \sqrt{10^{-11}} = 10^{-5,5} \text{ M}$$

$$pOH = -\log 10^{-5,5} = 5,5$$

$$pH = 14 - 5,5 = 8,5.$$