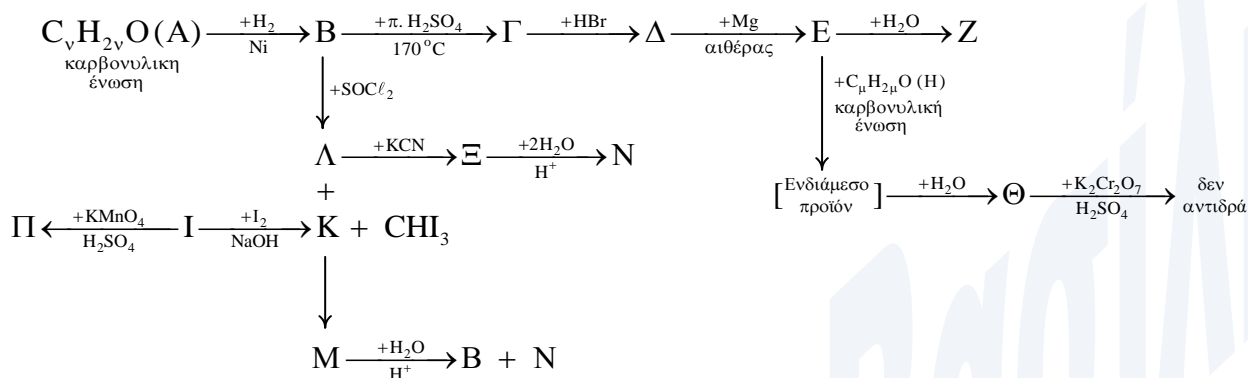


Ένα Γ θέμα σε 2 δόσεις part1,part2.

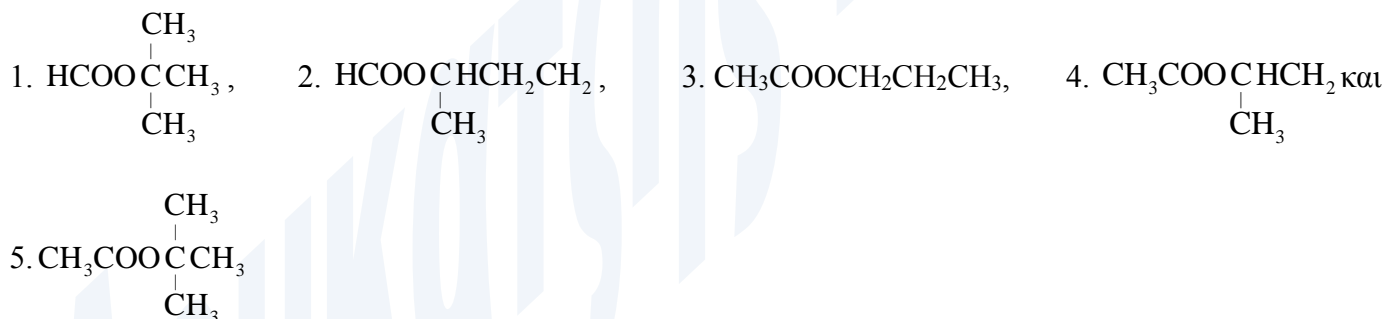
α. Δίνεται το παρακάτω διάγραμμα των χημικών αντιδράσεων.



Να βρεθούν όλες οι ενώσεις που συμβολίζονται με κεφαλαία γράμματα. Δίνεται ότι η ένωση Θ έχει μόνο ένα τρόπο παρασκευής με τον συνδυασμό Grignard + καρβονυλική ένωση και ένα μόνο τριτοταγή άνθρακα.

Όλες οι ενώσεις είναι κύρια προϊόντα (αν υπάρχει κάποιο πιθανό παραπροϊόν).

β. Σε 5 φιάλες έχουμε αποθηκεύσει τους παρακάτω εστέρες:



Θέλουμε να ταυτοποιήσουμε τι υπάρχει σε κάθε φιάλη και για το σκοπό αυτό παίρνουμε δύο δείγματα από τον κάθε εστέρα και στο ένα δείγμα από τον κάθε εστέρα δημιουργούμε όξινο περιβάλλον ενώ στο άλλο αλκαλικό περιβάλλον. Το εργαστήριο μας διαθέτει τα εξής αντιδραστήρια:

Na (μεταλλικό), I₂/OH⁻, NaHCO₃, AgNO₃/NH₃, CuSO₄/OH⁻, KMnO₄/H⁺, NaOH, KOH, Br₂/CCl₄.

Να περιγράψετε την διαδικασία με την οποία θα κάνετε την ταυτοποίηση χρησιμοποιώντας μόνο δύο από τα διαθέσιμα αντιδραστήρια.

γ. Μίγμα 30,6 g αποτελούμενο από τους εστέρες $\text{HCOOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ και $\text{CH}_3\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ υφίσταται σε

αλκαλική υδρόλυση (NaOH). Διαχωρίζουμε κατάλληλα τα άλατα του μίγματος από τις αλκοόλες. Στην συνέχεια προσθέτουμε διάλυμα I_2/KOH στις αλκοόλες και παίρνουμε ιζήμα CHI_3 . Στο μίγμα των αλάτων προσθέτουμε νερό μέχρι τελικό όγκο 700 mL. Το pH του διαλύματος είναι 9. Να βρεθούν:

i. η μάζα του ιζήματος CHI_3 που παράγεται

ii. η σύσταση (σε g) του αρχικού μίγματος

Δίνεται για το μυρμηκικό οξύ $K_1 = K_a(\text{HCOOH}) = 10^{-4}$, για το οξικό οξύ του δοχείου $K_2 = K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \cdot 10^{-5}$ και το $M_r(\text{CHI}_3) = 394$. Όλα τα διαλύματα αναφέρονται στους 25°C όπου ισχύει: $K_w = 10^{-14}$.

A_r C:12, H:1, O:16.

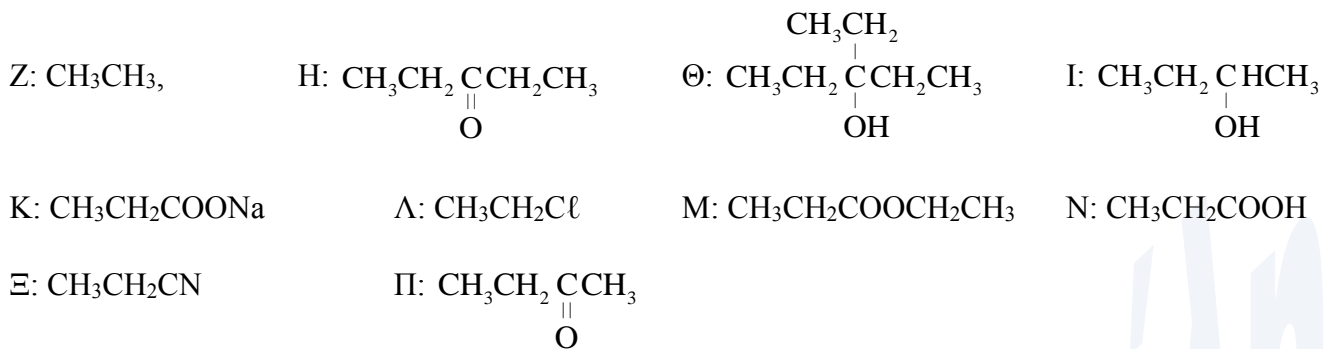
Λύση

α. Η αλκοόλη Θ είναι τριτοταγής αφού δεν οξειδώνεται. Ο ένας τριτοταγής άνθρακας είναι αυτός που περιέχει το υδροξύλιο, συνεπώς θα πρέπει τα αλκύλια γύρω από τον τριτοταγή άνθρακα να έχουν "ευθύγραμμη" αλυσίδα. Μέσω της αντίδρασης κετόνη + αντιδραστήριο Grignard μπορούμε να πάρουμε την ίδια αλκοόλη με τόσους συνδυασμούς όσα και τα διαφορετικά αλκύλια (R_1, R_2, R_3) που απαρτίζουν την

αλκοόλη $\text{R}_1 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{R}_2}{\text{C}}} - \text{R}_3$. Εδώ έχουμε μοναδικό συνδυασμό άρα όλα τα αλκύλια είναι ίδια και θα έχουν και

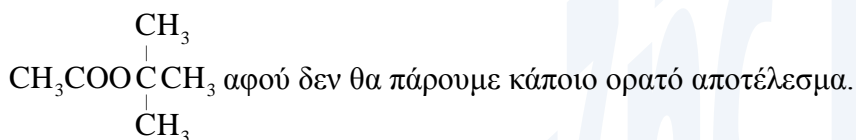
ευθύγραμμη αλυσίδα. Το αντιδραστήριο Grignard προκύπτει από προσθήκη HBr σε αλκένιο (ένωση Γ). Το αντιδραστήριο Grignard θα πρέπει να έχει το MgBr σε πρωτοταγή άνθρακα έτσι ώστε με την προσθήκη στον άνθρακα του καρβονυλίου να γίνει δευτεροταγής. Η μόνη περίπτωση παρασκευής πρωτοταγούς αλκυλαλογονιδίου μετά από προσθήκη σε αλκένιο είναι η προσθήκη σε αιθένιο. Έτσι λοιπόν για τις ενώσεις έχουμε:

A: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, B: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Γ: $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, Δ: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$, E: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$

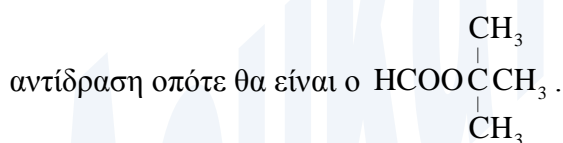
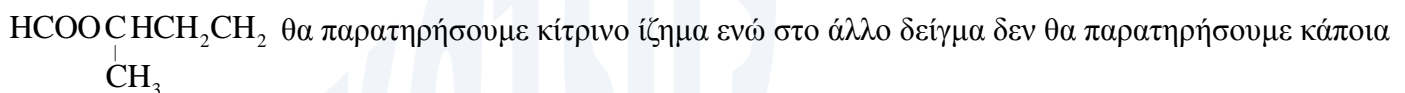


β. Τα αντιδραστήρια που θα επιλέξουμε είναι το KMnO_4/H^+ που θα το προσθέσουμε στα δείγματα των εστέρων που έγινε η όξινη υδρόλυση και I_2/OH^- στο δείγμα που έγινε η αλκαλική υδρόλυση.

Τα όξινα δείγματα των εστέρων που θα αποχρωματίσουν το διάλυμα του KMnO_4 είναι τα 1,2,3,4 ενώ αυτά που θα παρατηρήσουμε και ταυτόχρονη έκκλιση φυσαλίδων είναι τα 1,2. Άρα έχουμε ήδη ταυτοποιήσει τον



Προσθέτουμε το διάλυμα I_2/OH^- αρχικά εκεί που είχαμε φυσαλίδες και εκεί που υπάρχει ο



Το ίδιο θα συμβεί και στα δείγματα που παρατηρήσαμε μόνο αποχρωματισμό. Με I_2/OH^- θα αντιδράσει μόνο ο $\text{CH}_3\text{COO}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_2$ και προφανώς ο εστέρας που δεν αντιδρά με I_2/OH^- είναι ο $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

γ. Για την μάζα του μίγματος ισχύει: $m = m_1 + m_2 \Rightarrow m = (n_1M_{r,1} + n_2M_{r,2}) \cdot g / \text{mol}$ (1) όπου $n_1, M_{r,1}$ τα mol

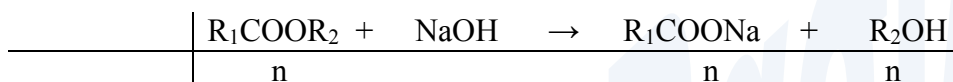
και η σχετική μοριακή μάζα του μεθανικού εστέρα και $n_2, M_{r,2}$ τα αντίστοιχα του αιθανικού εστέρα.

Βλέπουμε ότι τα οι δύο εστέρες έχουν την ίδια σχετική μοριακή μάζα, δηλαδή $M_{r,1} = M_{r,2} = M_r = 102$.

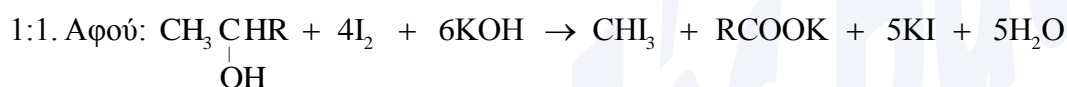
Έτσι από την (1) έχουμε: $\frac{m}{Mr \cdot g/mol} = n_1 + n_2 \Rightarrow n_1 + n_2 = 0,3 \text{ mol}$.

Από την αλκαλική υδρόλυση θα προκύψουν οι εξής αλκοόλες: $\text{CH}_3 \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{CH}_3$ και $\text{CH}_3 \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{CH}_3$.

Από την υδρόλυση εστέρα προκύπτουν ίσα mol αλκοόλης και οξέος (που είναι ίσα με τα αρχικά mol του εστέρα). Πράγματι



Επίσης η αναλογία mol μεταξύ της αλκοόλης που δίνει την ιωδοφορμική αντίδραση και ιωδοφορμίου είναι



Συνεπώς από τα n_1 mol 2-βουτανόλης θα 'χουμε n_1 mol CHI_3 και

από τα n_2 mol 2-προπανόλης θα 'χουμε n_2 mol CHI_3 .

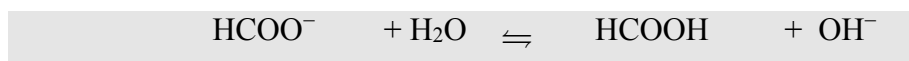
Τελικά $n_{\text{CHI}_3} = n_1 + n_2 = 0,3 \text{ mol} \Rightarrow \frac{m}{Mr(\text{CHI}_3) \cdot g/mol} = 0,3 \text{ mol} \Rightarrow m = 118,2 \text{ g}$ ιζήματος.

ii. Τα άλατα HCOONa και CH_3COONa έχουν αρχικά συγκέντρωση:

$$[\text{HCOONa}] = C_1 = \frac{n_1}{V} \text{ και } [\text{CH}_3\text{COONa}] = C_2 = \frac{n_2}{V}$$

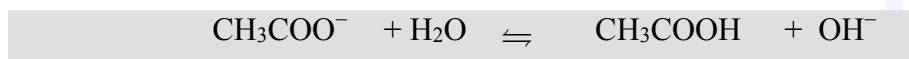
Στα υδατικά διαλύματα τα άλατα θα βρίσκονται σε μορφή ιόντων:





Αρχ. C_1

Μεταβολές $-x$ x x



Αρχ. C_2

Μεταβολές $-y$ y y

Έτσι λοιπόν έχουμε στην ιοντική ισορροπία:

$$[\text{HCOO}^-] = C_1 - x, [\text{HCOOH}] = x, [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C_2 - y, [\text{CH}_3\text{COOH}] = y, [\text{H}_3\text{O}^+] = x + y$$

$$K_{b1} = \frac{K_w}{K_1} = \frac{[\text{HCOOH}][\text{OH}^-]}{[\text{HCOO}^-]} \Rightarrow \frac{K_w}{K_1} = \frac{x(x+y)}{C_1 - x} \Rightarrow \frac{K_w(C_1 - x)}{K_1} = x(x+y) \text{ λόγω ότι } \frac{K_a}{C} < 10^{-2} \frac{1}{M} \text{ και Ε.Κ.Ι.}$$

$$\frac{K_w C_1}{K_1} = x(x+y) \quad (2) \text{ και}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \Rightarrow \frac{K_w}{K_2} = \frac{y(x+y)}{C_2 - y} \Rightarrow \frac{K_w(C_2 - y)}{K_2} = y(x+y) \text{ λόγω ότι } \frac{K_a}{C} < 10^{-2} \frac{1}{M} \text{ και}$$

$$\text{Ε.Κ.Ι. } \frac{K_w C_2}{K_2} = y(x+y) \quad (3)$$

$$\text{προσθέτουμε τις (2) και (3) και προκύπτει: } \frac{K_w C_1}{K_1} + \frac{K_w C_2}{K_2} = x(x+y) + y(x+y) \Rightarrow \frac{C_1}{K_1} + \frac{C_2}{K_2} = \frac{(x+y)^2}{K_w} \Rightarrow$$

$$\frac{C_1}{K_1} + \frac{C_2}{K_2} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K_w} \Rightarrow \frac{C_1}{10^{-4}} + \frac{C_2}{0,2 \cdot 10^{-4}} = \frac{10^{-10}}{10^{-14}} M \Rightarrow C_1 + 5C_2 = 1M \Rightarrow n_1 + 5n_2 = 0,7 \text{ mol} \Rightarrow$$

$$(0,3 \text{ mol} - n_2) + 5n_2 = 0,7 \text{ mol} \Rightarrow n_2 = 0,1 \text{ mol} \text{ άρα και } n_1 = 0,2 \text{ mol.}$$

Είδαμε αρχικά ότι ο κάθε εστέρας έχει $M_r = 102$, οπότε:

$$m_1 = n_1 M_r \cdot \text{g/mol} = 10,2 \text{ g} \text{ και } m_2 = n_2 M_r \cdot \text{g/mol} = 20,4 \text{ g.}$$