

ΠΕΙΡΑΜΑ 5

ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΑΝΟΡΓΑΝΑ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΑΙΘΕΡΑ, ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΑΥΤΩΝ ΣΕ ΟΜΑΔΕΣ

Θεωρητικό μέρος

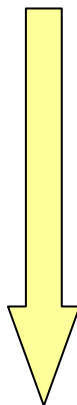
Η ικανότητα που έχει μια ουσία να διαλύεται σε κάποιο διαλύτη εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Ωστόσο υπάρχουν μερικά εμπειρικά δεδομένα με τα οποία μπορούμε να διατυπώσουμε ορισμένους γενικούς κανόνες, οι οποίοι είναι :

α) Υπάρχει σύνδεση μεταξύ σημείου τήξης και διαλυτότητας. Έτσι για παρόμοιες χημικές ενώσεις, η ουσία που έχει υψηλότερο σημείο τήξης είναι λιγότερο διαλυτή. Αυτό συμβαίνει διότι για ουσίες με υψηλό σημείο τήξης όπως είναι οι ιοντικές ενώσεις χρειάζεται μεγάλη ενέργεια για την υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των δομικών στοιχείων του κρυσταλλικού πλέγματος. Κατά τη διάλυση έχουμε καταστροφή του κρυσταλλικού πλέγματος.

β) Γενικά ισχύει : Μια ένωση που έχει πολικό χαρακτήρα διαλύεται σε άλλη που είναι και αυτή πολική και αντίστροφα, μια μη πολική ένωση διαλύεται σε μη πολικό διαλύτη.

Οι παρακάτω διαλύτες αναφέρονται με σειρά μειωμένης πολικότητας :

Νερό
Μεθανόλη
Αιθανόλη
Ακετόνη
Οξικός αιθυλεστέρας
Διαιθυλαιθέρας
Χλωροφόρμιο
Βενζόλιο
Τολουόλιο
Τετραχλωράνθρακας
Κυκλοεξάνιο
Πετρελαϊκός αιθέρας



γ) Η ποσότητα μιας ουσίας που μπορεί να διαλύσει ένας διαλύτης σε σχέση με παρόμοιους διαλύτες συνήθως αυξάνεται με το σημείο βρασμού του π.χ. η αιθανόλη μπορεί να διαλύσει περισσότερη ποσότητα μιας ουσίας από ότι η μεθανόλη.

Παράγοντες που επιδρούν στην πολικότητα μιας ένωσης

α) Η ύπαρξη αλογόνου στο μόριο μιας ένωσης μπορεί να αυξήσει την πολικότητα του μορίου π.χ. το CHCl_3 (τριχλωρομεθάνιο) είναι περισσότερο πολικό από το CH_2Cl_2 (διχλωρομεθάνιο).

β) Η ύπαρξη διπλών και τριπλών δεσμών στο μόριο συνήθως αυξάνει λίγο την πολικότητα.

γ) Οι διαλύτες που έχουν οξυγόνο στο μόριο τους μπορεί να είναι πολικοί π.χ. μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη, νερό.

δ) Οι διαλύτες που έχουν άζωτο στο μόριο είναι πολικές ενώσεις, αλλά συνήθως είναι ακατάλληλοι σαν διαλύτες, γιατί λόγω του βασικού τους χαρακτήρα αντιδρούν σαν βάσεις.

Διαλύτες

Η μελέτη της διαλυτότητας που αναπτύσσεται παρακάτω, προτάθηκε από τον O. Kumm.

Περιλαμβάνονται οι εξής διαλύτες: Νερό, αιθέρας, HCl 5% w/v, NaOH 5% w/v, NaHCO_3 5% w/v, πυκνό H_2SO_4 και H_3PO_4 85% w/w.

1) Διαλυτότητα στο H_2O

Το νερό είναι πολική ένωση. Για να μπορεί μια ουσία να διαλυθεί στο νερό θα πρέπει να διαθέτει μια τέτοια ομάδα που να μπορεί να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Βεβαίως μια

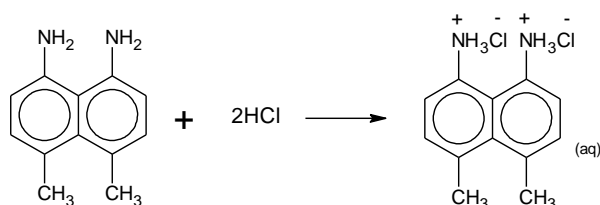
οργανική ένωση που έχει δραστική ομάδα που μπορεί να σχηματίσει δεσμούς H με το νερό, αλλά επίσης έχει και μεγάλη ανθρακική αλυσίδα είναι ελάχιστα ή καθόλου διαλυτή στο νερό π.χ. η αιθανόλη διαλύεται σε οποιαδήποτε αναλογία με το νερό, ενώ η επτανόλη δεν διαλύεται. Η αύξηση του σημείου τήξης μικραίνει την διαλυτότητα στο νερό για την ίδια ομόλογη σειρά. Εξαιρέση αποτελούν τα άλατα Na ή K, που αν και έχουν μεγάλο σημείο τήξης είναι διαλυτά στο νερό. Αυτό συμβαίνει διότι η ενυδάτωση των ιόντων είναι εξώθερμο φαινόμενο και δίδει την ενέργεια, που χρειάζεται για την υπερνίκηση των ελκτικών δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των δομικών μονάδων του άλατος.

2) Διαλυτότητα στον Αιθέρα

Οι περισσότερες υγρές οργανικές ενώσεις διαλύονται στον αιθέρα. Οι αδιάλυτες είναι συνήθως στερεές ουσίες με υψηλά σημεία τήξης, όπως είναι τα άλατα και μεγαλο-μοριακές ενώσεις.

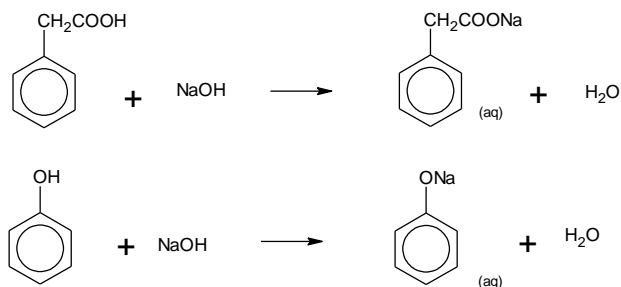
3) Διαλυτότητα στο HCl 5% w/v.

Οι οργανικές ενώσεις που έχουν έντονα βασικό χαρακτήρα και είναι αδιάλυτες στο νερό μπορούν να διαλυθούν στο HCl 5% w/v γιατί με την επίδραση του HCl μετατρέπονται στα αντίστοιχα άλατα που είναι διαλυτά στο νερό. Στις ενώσεις αυτές περιλαμβάνονται οι αλειφατικές αμίνες και πολλές αρωματικές αμίνες, ειδικά αυτές που έχουν στο μόριό τους ομάδες με θετικό επαγωγικό φαινόμενο π.χ.



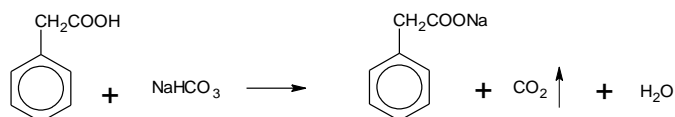
4) Διαλυτότητα στο NaOH 5% w/v.

Οι ενώσεις που δεν είναι διαλυτές στο νερό και έχουν όξινο χαρακτήρα μπορούν να διαλυθούν σ' αυτό με την επίδραση NaOH γιατί τα άλατα που προκύπτουν είναι υδατοδιαλυτά. Οι σημαντικότερες κατηγορίες οργανικών ενώσεων που διαλύονται σε NaOH 5% w/v είναι τα καρβοξυλικά οξέα, οι φαινόλες, τα σουλφονικά οξέα, οι μερικαπτάνες, οι θειοφαινόλες και οι β-κετοεστέρες π.χ.



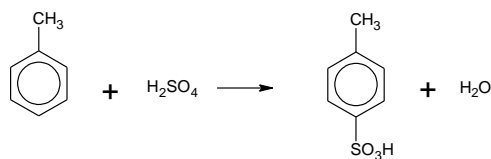
5) Διαλυτότητα στο NaHCO₃ 5% w/v.

Αδιάλυτες στο νερό οργανικές ενώσεις μπορούν να διαλυθούν σ' αυτό αν είναι δυνατόν να μετατραπούν σε άλατα με την επίδραση NaHCO₃. Οι ενώσεις αυτές έχουν έντονο όξινο χαρακτήρα π.χ. τα καρβοξυλικά οξέα, τα σουλφονικά οξέα και μερικές φαινόλες που έχουν στο μόριό τους ομάδες με αρνητικό επαγωγικό φαινόμενο, όπως είναι η 2,4,6 τρινιτροφαινόλη.

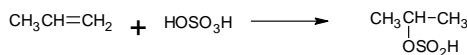


6) Διαλυτότητα σε πυκνό H₂SO₄

Το πυκνό H₂SO₄ είναι δραστικό αντιδραστήριο και η δράση του συνίσταται στο ότι μετατρέπει την αδιάλυτη ουσία σε οξωνιακό άλατι σε σουλφονικό οξύ ή σε όξινα θειικά αλκίλια π.χ.



p-Τουλουόλο Σουλφονικό οξύ



Όξιο Θετικό Ισοπρόπιλιο

7) Διαλυτότητα σε H₃PO₄ 85% w/w.

Μερικές οργανικές ενώσεις με ανθρακική αλυσίδα μικρότερη των 9 ατόμων C και που έχουν επίσης οξυγονούχο ομάδα στο μόριο τους, όπως είναι οι κετόνες, οι αλδεΐδες, οι αλκοόλες και οι εστέρες είναι διαλυτές στο αντιδραστήριο αυτό.

ΟΜΑΔΑ I Διαλυτές στο νερό και στον αιθέρα.	ΟΜΑΔΑ II Διαλυτές σε νερό και αδιαλυτές σε αιθέρα	ΟΜΑΔΑ III_A Διαλυτές σε 5% NaOH και διαλυτές σε 5% NaHCO ₃
Εδώ περιέχονται τα κατώτερα μέλη από τις ομόλογες σειρές 1. Αλκοόλες 2. Αλδεΐδες 3. Κετόνες 4. Οξέα 5. Εστέρες 6. Φαινόλες 7. Ανυδρίτες 8. Αμίνες 9. Νιτρίλια 10. Αμίδια 11. Πολυδροξυφαινόλες	1. Πολυβασικά οξέα και υδροξυοξέα 2. Γλυκόλες Πολυδροξυαλδεΐδες Πολυδροξυαλκοόλες Πολυδροξυκετόνες Ζάχαρα 3. Μερικά αμίδια Αμινοξέα Διαμίνες και πολυαμίνες Αμινοαλκοόλες 4. Σουλφονικά οξέα 5. Άλατα	Εδώ περιέχονται ενώσεις με ισχυρό όξινο χαρακτήρα 1. Οξέα 2. Σουλφονικά οξέα 3. Σουλφινικά οξέα 4. Φαινόλες που έχουν υποκατάστατες με -I επαγωγικό φαινόμενο. (π.χ πιριικό οξύ)

ΟΜΑΔΑ III_B Διαλυτές σε 5% NaOH και αδιάλυτες σε 5% NaHCO ₃	ΟΜΑΔΑ IV Διαλυτές σε 5% HCl	ΟΜΑΔΑ V_A Διαλυτές σε π. H ₂ SO ₄ και αδιάλυτες σε H ₃ PO ₄ και δεν περιέχουν N ή S
Μέτρια ή λίγο όξινες ενώσεις 1. Φαινόλες 2. Ιμίδια 3. Σουλφοναμίδια 4. Μεριαπτάνες 5. Θειοφαινόλες	Ενώσεις με βασικό χαρακτήρα 1. Πρωτοταγείς αμίνες 2. Δευτεροταγείς αλειφατικές αμίνες και αρυλαλκυλαμίνες 3. Αλειφατικές και μερικές αρυλαλκυλ-τριτοταγείς αμίνες 4. Υδραζίνες	1. Ακόρεστοι υδρογονάνθρακες 2. Μερικοί πολυαλκυλιώμενοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες 3. Αλκοόλες 4. Αλδεΐδες 5. Κετόνες

6. Μερικές δικετόνες και β-κετοεστέρες		6. Αιθέρες
7. Πρωτοταγείς και δευτεροταγείς νιτροενώσεις, οξίμες		7. Εστέρες
		8. Αιθέρες και αιετάλες
		9. Αλκυλοαλογονίδια
		10. Λακτόνες

ΟΜΑΔΑ V_B Διαλυτές σε π. H ₂ SO ₄ , και διαλυτές σε H ₃ PO ₄ και δεν περιέχουν N ή S	ΟΜΑΔΑ VI Αδιάλυτες σε π. H ₂ SO ₄ , και δεν περιέχουν N ή S	ΟΜΑΔΑ VII Ενώσεις που περιέχουν N ή S και δεν υπάρχουν στις ομάδες I και IV.
Εδώ περιέχονται ενώσεις με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερο του 9. 1. Αλκοόλες 2. Αλδεΐδες 3. Κετόνες 4. Αιθέρες 5. Εστέρες	1. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες 2. Κυκλοπαραφίνες 3. Κορεσμένοι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες 4. Αλκυλογονοπαράγωγα των 1, 2 και 3 προηγούμενων κατηγοριών 5. Διαρυλοαιθέρες	1. Νιτρίλια 2. Αμίδια και παράγωγα καρβονυλικών ενώσεων 3. Νιτροενώσεις 4. Σουλφόνες, σουλφοναμίδια δευτεροταγών αμινών, σουλφίδια και άλλες θειοενώσεις 5. Νιτροζο,αζο,υδραζο και άλλα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής των νιτροενώσεων

Πειραματικό μέρος

Όργανα και αντιδραστήρια: 1) Ζυγός ακριβείας, 2) Δοκιμαστικοί σωλήνες, 3) Αιθέρας, 4) Διάλυμα HCl 5% w/v, 5) Διάλυμα NaHCO₃ 5% w/v, 6) Διάλυμα NaOH 5% w/v

Για όλες τις δοκιμασίες χρησιμοποιούμε 100 mg ουσίας για 3 ml διαλυτή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Εάν η ουσία είναι στερεή πρέπει να κονιοποιηθεί πολύ καλά. Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας στον αιθέρα και στο νερό βάζουμε 100 mg της ουσίας στον δοκιμαστικό σωλήνα και τον διαλύτη κατά δόσεις των 0,5 ml. Μετά από κάθε προσθήκη διαλύτη κάνουμε ισχυρή ανακίνηση. Με την προσθήκη κατά δόσεις του διαλύτη μπορούμε να υπολογίσουμε ποσοτικά (κατά προσέγγιση) την διαλυτότητα της ουσίας.

Για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας στα διαλύματα HCl 5% w/v, NaHCO₃ 5% w/v, και NaOH 5% w/v βάζουμε 3 ml διαλύτη στο δοκιμαστικό σωλήνα και προσθέτουμε κατά μικρές δόσεις την ουσία.

Κάθε φοιτητής θα εξετάσει 4 οργανικές ουσίες που θα δοθούν από τους υπευθύνους του εργαστηρίου. Η έκθεση θα γίνει με βάση το παρακάτω υπόδειγμα.

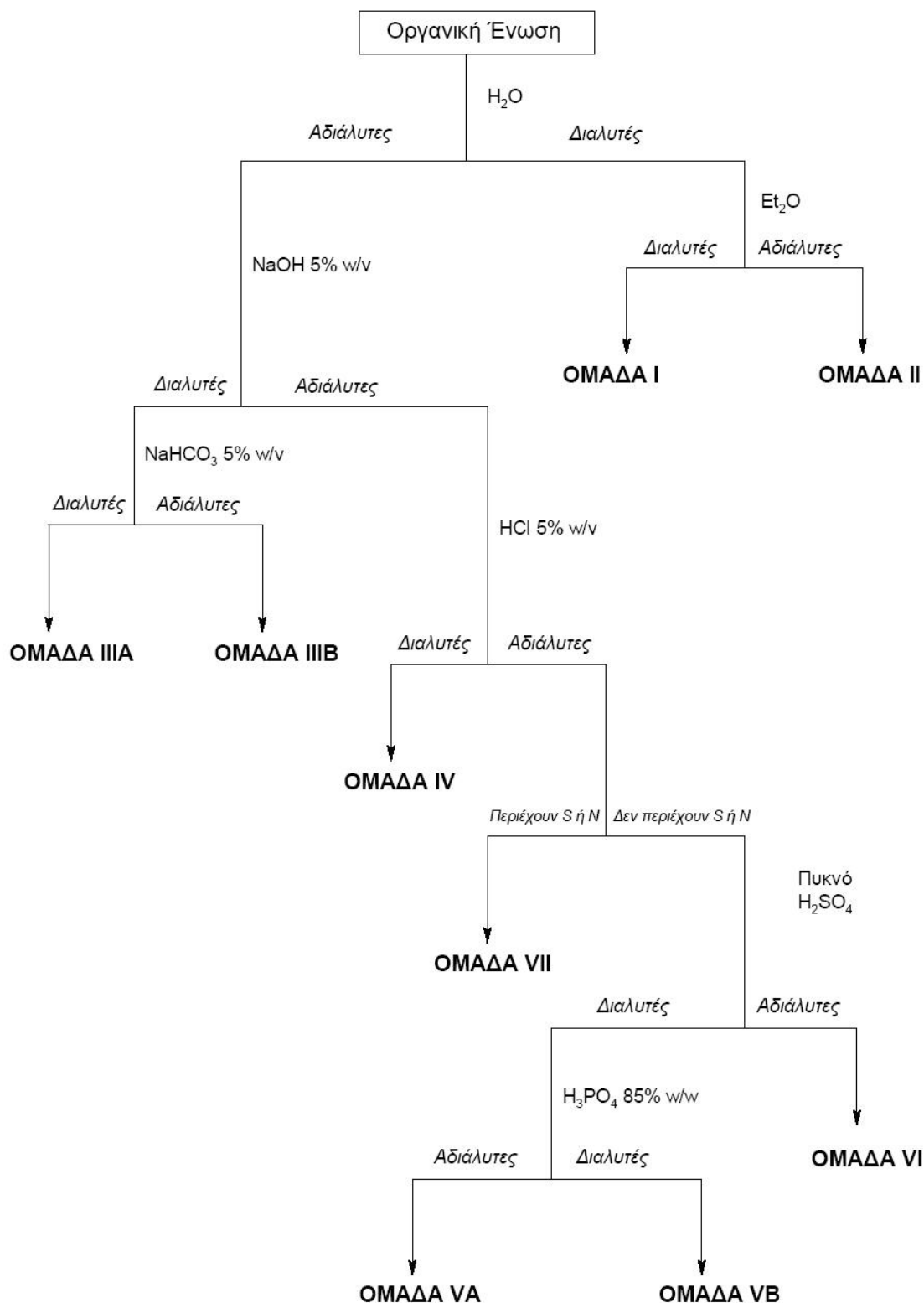
Αριθμός Δείγματος	H ₂ O	Αιθέρας	HCl 5% w/v	NaHCO ₃ 5% w/v	Πυκνό H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄ 85% w/w	Ομάδα Διαλυτότητας
1							
2							
3							
4							

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΟΜΑΔΕΣ ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ

Οι οργανικές ενώσεις με βάση τους οργανικούς διαλύτες που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, ταξινομούνται σε ομάδες με την παρακάτω διαδικασία. Χρησιμοποιούνται 100 mg ουσίας που είναι καλά κονιοποιημένη και 3 ml διαλύτη.

Η πειραματική πορεία παρουσιάζεται διαγραμματικά στον πίνακα 10.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1



Ασκήσεις – Ερωτήσεις

1. Κατατάξετε τη διαλυτότητα του διφαινυλίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με αυξανόμενη σειρά στους διαλύτες: νερό, εξάνιο, βενζόλιο, τολουόλιο και ξυλόλιο.

2. Ποιες από τις παρακάτω ενώσεις περιμένετε να έχουν μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και ποιες σε CCl_4 στους 25°C ; (χωρίς αιτιολόγηση) Na_2CO_3 , HF , C_2H_6 , C_6H_{14} , C_6H_{12} , Βενζόλιο, CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, CH_3NH_2 , CH_3COONa

3. Γιατί η διαλυτότητα του MgSO_4 στο νερό είναι μεγαλύτερη από αυτή του BaSO_4 σε ίδια θερμοκρασία.

4. Γιατί η διαλυτότητα του $\text{Mg}(\text{OH})_2$ στο νερό είναι μικρότερη από αυτής του $\text{Ba}(\text{OH})_2$ σε ίδια θερμοκρασία.

5. Για τι η ακετόνη διαλύει το σύνολο σχεδόν των υγρών οργανικών ενώσεων στο 25°C .

6. Κορεσμένο υδατικό διάλυμα της δυσδιάλυτης βάσης $\text{A}(\text{OH})_2$ έχει $\text{pH}=10$ στους 25°C . Να βρεθεί η K_{sp} της βάσης. (Το ιόν A^{+2} δεν υδρολύεται).