1. Η μορφίνη, ο μοριακός και ο συντακτικός τύπος της οποίας δίνεται στο διπλανό σχήμα, είναι ένα οπιοειδές αναλγητικό και ασκεί δοσο-εξαρτώμενη αναλγητική δράση για την αντιμετώπιση του έντονου πόνου. Ανάλογα με τη δόση και την κατάσταση του ασθενούς, έχει καταπραϋντική δράση ή προκαλεί διέγερση, αλλά η συνεχής χρήση ή η κατάχρηση προκαλεί σωματική και ψυχολογική εξάρτηση και γι΄ αυτό κατατάσσεται στην κατηγορία ναρκωτικές ουσίες.

1.1. Ο μέγιστος αριθμός δεσμών υδρογόνου στους οποίους μπορεί να μετέχει ένα μόριο μορφίνης είναι:

Α. 1

Β. 2

Γ. 3

Δ. 4

1.2. Από χημικής άποψης είναι μια ασθενής μονοπρωτική βάση (Β), της οποίας το συζυγές οξύ έχει pK_a=8,2. Η μορφίνη είναι εξαιρετικά δυσδιάλυτη στο νερό και το κορεσμένο διάλυμα της έχει στους 25° C pH=8,2. Η μέγιστη ποσότητα μορφίνης σε 1 L διαλύματος είναι ίση με:

Α. 0,904 mg/L

Β. 0,428 mg/L

Γ. 0,216 mg/L

Δ. 0,108 mg/L

LIVEWORKSHEETS

1.3. Εξαιτίας της μικρής της διαλυτότητας στο νερό, η μορφίνη (ασθενής μονοπρωτική βάση B) στα φαρμακευτικά δισκία υπάρχει συνήθως στην μορφή των θειικών αλάτων της. Αν είναι γνωστό ότι το H_2SO_4 έχει $K_{a1}>>1$ και $K_{a2}= 1,25\cdot10^{-2}$ $mol\cdot L^{-1}$, το διάλυμα που σχηματίζεται κατά την διάλυση 1 δισκίου μορφίνης σε νερό έχει στους 25° C:

A. pH=7

B. pH>7

Γ. pH<7

Δ. pH=1

1.4. Ένα φαρμακευτικό δισκίο μάζας 1 g περιέχει μορφίνη σε μορφή θειικού άλατος και αδρανή έκδοχα. Μία από τις πιο συνηθισμένες μεθόδους, που χρησιμοποιείται στη χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό του αζώτου σε σκευάσματα, όπως τρόφιμα ή φάρμακα είναι η μέθοδος Kjeldahl.

Η μέθοδος περιλαμβάνει τα ακόλουθα τρία στάδια:

1ο: Το δείγμα βράζει με πυκνό H_2SO_4 και υφίσταται οξειδωτική διάσπαση.

Στο στάδιο αυτό ο άνθρακας και το υδρογόνο μετατρέπονται σε CO_2 και H_2O, αντίστοιχα και το άζωτο μετατρέπεται σε όξινο θειικό αμμώνιο.

LIVEWORKSHEETS

2ο: Μετά την <u>ποσοτική</u> οξειδωτική διάσπαση του δείγματος, προστίθεται στο διάλυμα περίσσεια ισχυρής βάσης, συνήθως NaOH, οπότε όλο το άζωτο της ένωσης μετατρέπεται σε NH_3, η οποία παραλαμβάνεται με απόσταξη.

3ο: Η ποσότητα της NH_3 που έχει ληφθεί με την απόσταξη, διαλύεται σε γνωστή περίσσεια πρότυπου διαλύματος ισχυρού οξέος και η πλεονάζουσα ποσότητα του οξέος ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα NaOH.

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του συζυγούς οξέος της μορφίνης ένα δισκίο μάζας 1 g υφίσταται κατάλληλη επεξεργασία με την μέθοδο Kjeldahl και η παραγόμενη NH_3 ($K_{b,NH_3}=10^{-5}$) διαλύεται σε 50 mL διαλύματος HCℓ συγκέντρωσης 0,1 M.

Στη συνέχεια, <u>η περίσσεια</u> του HCℓ ογκομετρείται με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,1 M παρουσία κατάλληλου δείκτη.

Αν το δισκίο περιείχε αποκλειστικά μορφίνη, ο απαιτούμενος όγκος διαλύματος NaOH μέχρι το ισοδύναμο σημείο θα ήταν:

Α. 5 mL

Β. 15 mL

Γ. 25 mL

Δ. 35 mL

1.5. Για τον ποσοτικό προσδιορισμό του συζυγούς οξέος της μορφίνης ένα δισκίο μάζας 1 g υφίσταται κατάλληλη επεξεργασία με την μέθοδο Kjeldahl και η παραγόμενη NH_3 ($K_{b,NH_3}=10^{-5}$) διαλύεται σε 50 mL διαλύματος HCℓ συγκέντρωσης 0,1 M.

Στη συνέχεια, <u>η περίσσεια</u> του HCℓ ογκομετρείται με διάλυμα NaOH συγκέντρωσης 0,1 M, παρουσία κατάλληλου δείκτη.

Ο απαιτούμενος όγκος διαλύματος NaOH 0,1 M μέχρι το ισοδύναμο σημείο της ογκομέτρησης της περίσσειας του HCl είναι 49,5 mL.

Η w/w περιεκτικότητα του δισκίου στο συζυγές οξύ της μορφίνης είναι:

Α. 1,427%

Β. 1,432%

Γ. 1,526%

Δ. 14,520%

LIVEWORKSHEETS

1.6. Στο τελικό σημείο της ογκομέτρησης της περίσσειας του HCl του ερωτήματος 1.5., το διάλυμα θα έχει στους 25° C:

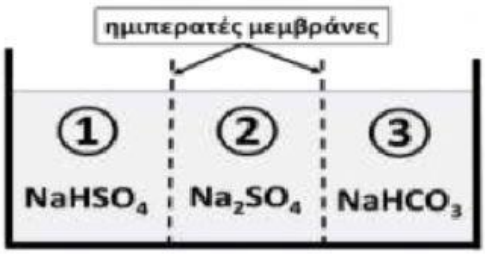
Α. pH=4,15

Β. pH =5,15

Γ. pH =6,15

Δ. pH=7,00

1.7. Τα υδατικά διαλύματα (Δ_1) $NaHSO_4$, (Δ_2) Na_2SO_4, (Δ_3) $NaHCO_3$ έχουν την ίδια συγκέντρωση και την ίδια θερμοκρασία. Τα τρία διαλύματα έρχονται σε επαφή μέσω σταθερών ημιπερατών μεμβρανών, όπως φαίνεται στο διπλανό σχήμα. Όταν αποκατασταθεί ισορροπία οι όγκοι των τριών διαλυμάτων θα έχουν μεταβληθεί ως εξής:



Α. $\downarrow V_1$, $\uparrow V_2$, $\downarrow V_3$

Β. $\uparrow V_1$, $\downarrow V_2$, $\uparrow V_3$

Γ. $\downarrow V_1$, $\downarrow V_2$, $\uparrow V_3$

Δ. $\uparrow V_1$, $\downarrow V_2$, $\downarrow V_3$

1.8. Για το H_2CO_3 δίνονται: $K_{a1}= 4,3\cdot10^{-7}$ και $K_{a2} = 5,6\cdot10^{-11}$. Το H_2SO_4 είναι ισχυρό στον 1° ιοντισμό και ασθενές στον 2° με $K_{a2} = 10^{-2}$.

Το pH των τριών διαλυμάτων θα μεταβληθεί ως εξής:

Α. $\downarrow pH_1$, $\uparrow pH_2$, $\downarrow pH_3$

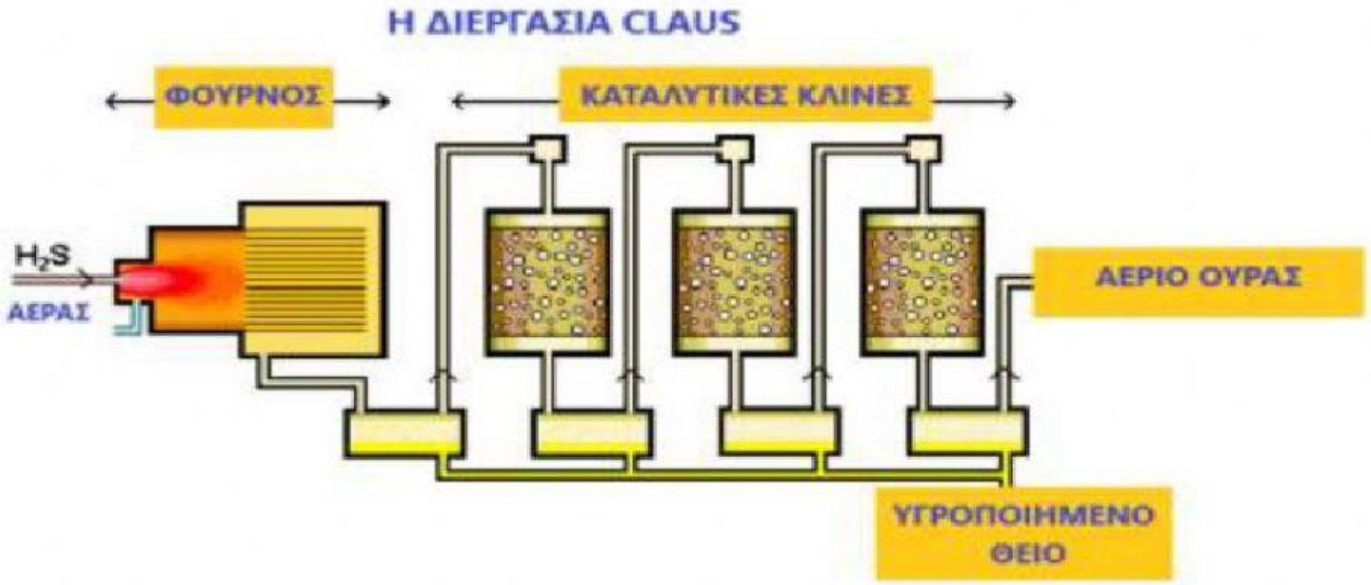
Β. $\uparrow pH_1$, $\downarrow pH_2$, $\uparrow pH_3$

Γ. $\downarrow pH_1$, $\uparrow pH_2$, $\downarrow pH_3$

Δ. $\downarrow pH_1$, $\downarrow pH_2$, $\uparrow pH_3$

Το θείο χρησιμοποιείται για την παραγωγή θειικού οξέος, φαρμάκων, καλλυντικών, λιπασμάτων και προϊόντων από καουτσούκ, μέσω της παραγωγής H_2SO_4. Το στοιχειακό θείο χρησιμοποιείται ως λίπασμα και στα φυτοφάρμακα. Η συντριπτική πλειονότητα των 64.000.000 τόνων θείου που παρήχθησαν παγκοσμίως το 2005 ήταν υποπροϊόν από διυλιστήρια και άλλες μονάδες επεξεργασίας υδρογονανθράκων με βάση την διαδικασία Claus, η οποία είναι η πιο σημαντική διαδικασία αποθείωσης αερίου.

LIVEWORKSHEETS



Η διεργασία πολλαπλών σταδίων Claus ανακτά θείο από το αέριο υδρόθειο (όξινο αέριο) που βρίσκεται στο ακατέργαστο φυσικό αέριο ή από τα αέρια παραπροϊόντα που προέρχονται από διύλιση αργού πετρελαίου και άλλες βιομηχανικές διεργασίες. 1000 μετρικοί τόνοι αργού πετρελαίου (1t=1000 kg) αποθειώνονται με την διεργασία Claus. Η διεργασία προχωρά σε δύο στάδια.

<u>Στο θερμικό στάδιο</u> τα αέρια Claus (όξινο αέριο) χωρίς περαιτέρω καύσιμα περιεχόμενα, εκτός από το H_2S, καίγονται σε λόγχες που περιβάλλουν ένα κεντρικό καυστήρα με την ακόλουθη χημική αντίδραση:

$$2\,H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2\,H_2O,\ \Delta H = -1020\ \text{kJ}\ (1)$$

Η αναλογία αέρα προς όξινο αέριο ελέγχεται έτσι, ώστε συνολικά το 1/3 όλου του υδρόθειου (H_2S) μετατρέπεται σε SO_2 και κατά την αντίδραση εκλύεται ποσότητα θερμότητας ίση με 986 MJ.

2.1. Η %w/w περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε H_2S είναι ίση με:

Α. $6{,}57 \cdot 10^{-3}$

Β. $9{,}85 \cdot 10^{-3}$

Γ. $19{,}72 \cdot 10^{-3}$

Δ. $39{,}40 \cdot 10^{-3}$

LIVEWORKSHEETS

2.2. Το διοξείδιο θείου που παράγεται από την προηγούμενη αντίδραση αντιδρά στη συνέχεια με το υπόλοιπο H_2S σε επόμενες αντιδράσεις, η πιο σημαντική από τις οποίες είναι η αντίδραση Claus:

$$2\ H_2S(g) + SO_2(g) \rightleftharpoons 3/z\ S_z(g) + 2\ H_2O(g)\ (2)$$

Σε αυτό το στάδιο της θερμικής διαδικασίας λαμβάνονται **435 mol S_z**, το οποίο αποτελεί το **60%** της θεωρητικής ποσότητας του στοιχειακού θείου που θα παραγόταν.

Οι απώλειες που οφείλονται σε παράπλευρες αντιδράσεις σχηματισμού καρβονυλοσουλφιδίου:

$$H_2S + CO_2 \rightarrow S{=}C{=}O + H_2O$$

ή δισουλφιδίου του άνθρακα:

$$CH_4 + 2\ S_2 \rightarrow S{=}C{=}S + 2\ H_2S,$$

θεωρούνται αμελητέες.

Το παραγόμενο θείο βρίσκεται στην αλλοτροπική μορφή:

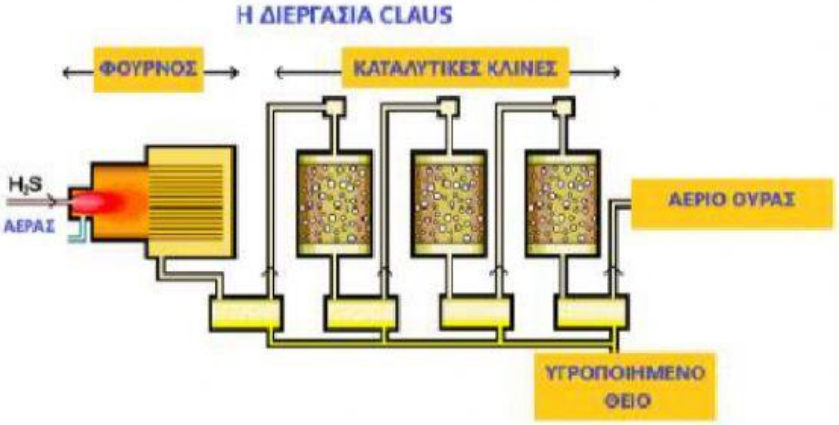
Α. S

Β. S_2

Γ. S_6

Δ. S_8

2.3. Καταλυτικό βήμα



Η αντίδραση Claus συνεχίζεται στο καταλυτικό στάδιο με καταλύτη ενεργοποιημένο οξείδιο αργιλίου (III) ή τιτανίου (IV) και χρησιμεύει στην ενίσχυση της απόδοσης παραγωγής θείου. Από το αέριο μείγμα της ισορροπίας της αντίδρασης (2) απομακρύνεται το στοιχειακό θείο, όπως φαίνεται στο σχήμα και το υπόλοιπο αέριο εισάγεται διαδοχικά στις καταλυτικές κλίνες οπότε περισσότερο υδρόθειο (H_2S) αντιδρά με το SO_2 σύμφωνα με την αντίδραση Claus, και οδηγεί σε αέριο, στοιχειακό θείο.

$$2\ H_2S + SO_2 \rightleftharpoons 3/zS_z + 2\ H_2O,\quad (2)$$

Η καταλυτική ανάκτηση του θείου αποτελείται από τρία στάδια: θέρμανση, καταλυτική αντίδραση και ψύξη και συμπύκνωση.

Αυτά τα τρία βήματα επαναλαμβάνονται κανονικά το πολύ τρεις φορές.

LIVEWORKSHEETS

Αν το αέριο ουράς μετά το πέρας της διεργασίας περιέχει 59,3 mol SO_2, η συνολική απόδοση της διεργασίας Claus είναι:

Α. 60,0%

Β. 88,2%

Γ. 96,9%

Δ. 99,2%

2.4. Η χρήση των καταλυτών στο 2° στάδιο της διεργασίας είναι απαραίτητη γιατί:

Α. αυξάνουν την απόδοση της αντίδρασης

Β. αυξάνουν την κινητική ενέργεια των μορίων των αερίων αντιδρώντων

Γ. μετατοπίζουν την ισορροπία προς τα προϊόντα

Δ. σε κάθε στάδιο οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων ελαττώνονται με αποτέλεσμα η ταχύτητα αντίδρασης να ελαττώνεται

2.5. Το SO_2 το οποίο παραμένει στο αέριο ουράς (59,3 mol SO_2) αναμειγνύεται με ισομοριακή ποσότητα O_2 σε δοχείο όγκου 100 L και οξειδώνεται σύμφωνα με την αμφίδρομη αντίδραση (3):

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad (3)$$

Το τριοξείδιο του θείου που παράγεται απορροφάται σε ποσοστό 97,7% σύμφωνα με την εξίσωση (4) για σχηματισμό ελαίου ($H_2S_2O_7$), το οποίο αραιώνεται στη συνέχεια με νερό για να σχηματιστεί διάλυμα Δ1 θειικού οξέος όγκου 58 L (5).

$$H_2SO_4 + SO_3 \rightarrow H_2S_2O_7 \quad (4)$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 \quad (5)$$

10 mL από το διάλυμα Δ1 που σχηματίζεται ογκομετρούνται με πρότυπο διάλυμα NaOH 1 M και η καμπύλη ογκομέτρησης δίνεται στο ακόλουθο διάγραμμα.

Η σταθερά χημικής ισορροπίας της αντίδρασης (3) είναι ίση με:

Α. 0,023

LIVEWORKSHEETS

Β. 0,230

Γ. 1,300

Δ. 2,300

2.6. Για το H_2SO_4 ισχύει ότι είναι ισχυρό στον 1° ιοντισμό και έχει $K_{a,2}=10^{-2}$.

Το pH του διαλύματος που παράγεται από την ογκομέτρηση του Δ1 στο ισοδύναμο σημείο, σε θερμοκρασία 25° C, είναι:

Α. 1,23

Β. 5,77

Γ. 7,77

Δ. 8,00

LIVEWORKSHEETS