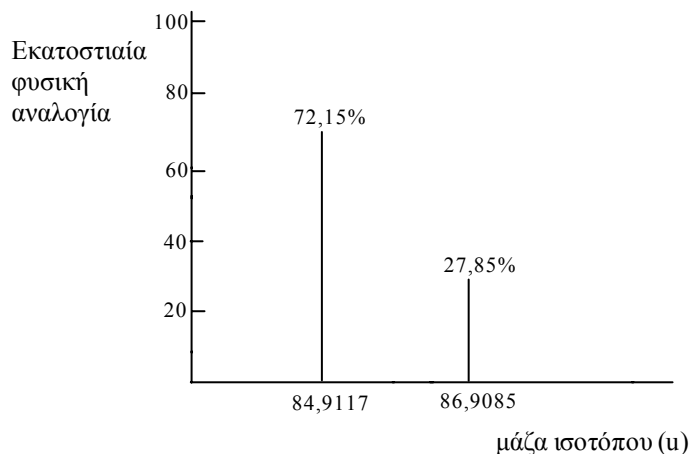


# ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

## ΘΕΜΑΤΑ

1. Το σχήμα που ακολουθεί είναι το φάσμα μάζας ενός κατιόντος  $A^+$ . Υπολογίστε το ατομικό βάρος του στοιχείου A και βρείτε για ποιο στοιχείο πρόκειται.



2. Κατά τη φωτοσύνθεση, η πράσινη χρωστική των φύλλων, η χλωροφύλλη  $a$ , απορροφά φως μήκους κύματος 440 nm και εκπέμπει φως μήκους κύματος 670 nm. Πόση ενέργεια διατίθεται για τη φωτοσύνθεση από την απορρόφηση – εκπομπή ενός mole φωτονίων;

3. Με βάση τα ακόλουθα δεδομένα υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος του NaI(s).

(α) Η ενθαλπία σχηματισμού NaI(s) είναι  $-272 \text{ kJ/mol}$ .

(β) Η ενέργεια εξάχνωσης του Na είναι  $108 \text{ kJ/mol}$ .

(γ) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Na είναι  $496 \text{ kJ/mol}$ .

(δ) Η ενέργεια εξάχνωσης του  $I_2(s)$  είναι  $62 \text{ kJ/mol}$ .

(ε) Η ενέργεια διάστασης του  $I_2(g)$  είναι  $151 \text{ kJ/mol}$ .

(στ) Η πρώτη ηλεκτρονική συγγένεια του ιωδίου είναι  $-295 \text{ kJ/mol}$ .

4. Το μόριο  $HN=NH$  εμφανίζεται ως βραχύβια ένωση σε ορισμένες αντιδράσεις. Περιγράψτε το μόριο αυτό με τη βοήθεια της θεωρίας του δεσμού σθένους.

5. Ποια είναι σωστή και ποια λάθος από τις παρακάτω προτάσεις:

Πρόταση	Σωστό	Λάθος
(α) Στο νιτρώδες οξύ, $HNO_2$ , υπάρχουν 3 $\sigma$ δεσμοί και ένας $\pi$ δεσμός		
(β) Στο ιόν $NO^+$ ο δεσμός N–O είναι ισχυρότερος από ό,τι στο ουδέτερο μόριο NO.		
(γ) Μερικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, γίνονται υπεραγωγοί σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν (0 K). Την ίδια συμπεριφορά μπορεί να δείξει και το γερμάνιο.		
(δ) Από τα μόρια $H_2S$ , $HCN$ , $Cl_2O$ και $NF_3$ κανένα δεν έχει τάξη δεσμού μεγαλύτερη από δύο.		
(ε) Κατά την αντίδραση $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$ ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου δεν αλλάζει.		

6. Εφαρμόζοντας τη θεωρία μοριακών τροχιακών, προσδιορίστε την ηλεκτρονική δομή της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης του  $N_2$ . Ποιες διαφορές αναμένονται στις ιδιότητες της διεγερμένης κατάστασης του  $N_2$  σε σχέση με τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης;

7. Θα καταβυθισθεί ίζημα  $PbCl_2$ , όταν 10 mL διαλύματος  $Pb(NO_3)_2$  0,030 M αναμιχθούν με 20 mL διαλύματος  $NaCl$  0,0060 M;

8. Το μεταλλικό ιρίδιο κρυσταλλώνεται σε ένα κυβικό εδροκεντρωμένο πλέγμα. Το μήκος της ακμής της στοιχειώδους κυψελίδας βρέθηκε με περίθλαση ακτίνων X ότι είναι 383,9 pm. Η πυκνότητα του ιριδίου είναι  $22,42 \text{ g/cm}^3$ .

(α) Υπολογίστε τη μάζα ενός ατόμου ιριδίου, (β) Υπολογίστε το ατομικό βάρος του ιριδίου.

9. Σχεδιάστε την κατανομή των  $d$  ηλεκτρονίων των συμπλόκων  $Ni(NH_3)_4^{2+}$  και  $Ni(CN)_4^{2-}$  σύμφωνα με τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Δίνεται ότι το πρώτο είναι παραμαγνητικό και το δεύτερο διαμαγνητικό.

10. Προσθέτετε 1,5 mL  $HCl(aq)$  1 M σε καθένα από τα ακόλουθα διαλύματα. Χωρίς να κάνετε αριθμητικούς υπολογισμούς, βρείτε ποιο από αυτά τα διαλύματα θα δείξει τη μικρότερη μεταβολή pH;

(α) 15 mL  $NaOH$  0,1 M

(β) 15 mL  $CH_3COOH$  0,1 M

(γ) 30 mL  $NaOH$  0,1 M και 30 mL  $CH_3COOH$  0,1 M

(δ) 30 mL  $NaOH$  0,1 M και 60 mL  $CH_3COOH$  0,1 M

(ε) 30 mL  $NaOH$  1,0 M και 60 mL  $CH_3COOH$  1,0 M

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Το στοιχείο A έχει δύο ισότοπα με μαζικούς αριθμούς 85 και 87 (πλησιέστεροι ακέραιοι των αριθμών 84,9117 και 86,9085 αντίστοιχα). Εξ ορισμού έχουμε

$$\begin{aligned} \text{Ατομικό βάρος του A} &= (0,7215)(84,9117 \text{ u}) + (0,2785)(86,9085 \text{ u}) \\ &= 61,26 \text{ u} + 24,20 \text{ u} = 85,47 \text{ u} \end{aligned}$$

Με τη βοήθεια του Π.Π. βρίσκουμε ότι το στοιχείο A αντιστοιχεί στο ρουβίδιο (Rb).

2. Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση  $E = h \nu = h c / \lambda$ .

(  $h$  η σταθερά δράσεως του Planck ( $= 6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ),  $c$  η ταχύτητα του φωτός ( $= 3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ ) και  $\lambda$  το μήκος κύματος).

Είναι  $\lambda = 440 \text{ nm} = 4,40 \times 10^{-7} \text{ m}$ . Άρα, η ενέργεια που απορροφάται ανά φωτόνιο είναι

$$E_1 = \frac{(6,63 \times 10^{-34} \text{ J s})(3,00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{4,40 \times 10^{-7} \text{ m}} = 4,52 \times 10^{-19} \text{ J (ανά φωτόνιο)}$$

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι η ενέργεια που εκπέμπεται μετά τη φωτοσύνθεση είναι

$$E_2 = 2,97 \times 10^{-19} \text{ J / φωτόνιο}$$

Άρα, η ενέργεια που δεσμεύεται για φωτοσύνθεση είναι

$$E = E_1 - E_2 = 4,52 \times 10^{-19} \text{ J / φωτόνιο} - 2,97 \times 10^{-19} \text{ J / φωτόνιο} = 1,55 \times 10^{-19} \text{ J / φωτόνιο}$$

$$\text{ή } E = (1,55 \times 10^{-19} \text{ J / φωτόνιο}) \times (6,02 \times 10^{23} \text{ φωτόνια / mol}) = 9,33 \times 10^4 \text{ J / mol}$$

$$\text{ή } E = 93,3 \text{ kJ / mol}$$

3. Όπως στο παράδειγμα σχηματισμού του NaCl(s) (σελ. 152), θα έχουμε:

1. Na(s) → Na(g)	εξάχνωση Na(s)	$\Delta H_1 = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$
2. Na(g) → Na <sup>+</sup> (g)	1ος ιονισμός Na	$\Delta H_2 = 496 \text{ "}$
3. $\frac{1}{2}$ I <sub>2</sub> (s) → $\frac{1}{2}$ I <sub>2</sub> (g)	εξάχνωση I <sub>2</sub> (s)	$\Delta H_3 = 31 \text{ "}$
4. $\frac{1}{2}$ I <sub>2</sub> (g) → I(g)	διάσταση I <sub>2</sub> (g)	$\Delta H_4 = 75,5 \text{ "}$
5. I(g) → I <sup>-</sup> (g)	1η ηλεκτρονική συγγένεια	$\Delta H_5 = -295 \text{ "}$
6. Na <sup>+</sup> (g) + I <sup>-</sup> (g) → NaI(s)	-ενέργεια πλέγματος NaI(s)	$-U = ;$

---

7. Na(s) + $\frac{1}{2}$ I <sub>2</sub> (s) → NaI(s)	σχηματισμός NaI(s)	$\Delta H_f = -272 \text{ kJ mol}^{-1}$
--	--------------------	---

Σύμφωνα με το νόμο του Hess μπορούμε να γράψουμε ότι

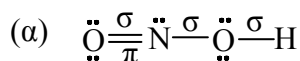
$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 - U \Rightarrow U = +687,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Παρατήρηση. Σε σχέση με ανάλογα παραδείγματα, η άσκηση αυτή έχει ένα επιπλέον στάδιο, την εξάχνωση του στερεού ιωδίου.

4. Η περίπτωση είναι ανάλογη του αιθυλενίου, με τη διαφορά ότι, αντί δύο ατόμων υδρογόνου με τα οποία συνδέεται κάθε άτομο C στο αιθυλένιο, κάθε άτομο N στο HN=NH συνδέεται με ένα άτομο υδρογόνου και διαθέτει και ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Άρα, ο υβριδισμός των ατόμων N θα είναι  $sp^2$ . Οι δεσμοί N-H είναι  $\sigma$  (επικάλυψη  $sp^2-s$ ), όπως και ο ένας από τους δύο δεσμούς N-N (επικάλυψη  $sp^2-sp^2$ ). Ο δεύτερος δεσμός N-N είναι του τύπου  $\pi$  και σχηματίζεται με επικάλυψη των ανυβριδοποίητων ατομικών τροχιακών  $2p$  (ένα από κάθε άτομο N). Το μόριο είναι επίπεδο με γωνίες δεσμών περίπου  $120^\circ$ .

5.

Πρόταση	Σωστό	Λάθος
(α) Στο νιτρώδες οξύ, HNO <sub>2</sub> , υπάρχουν 3 $\sigma$ δεσμοί και ένας $\pi$ δεσμός	✓	
(β) Στο ιόν NO <sup>+</sup> ο δεσμός N-O είναι ισχυρότερος από ό,τι στο ουδέτερο μόριο NO.	✓	
(γ) Μερικά μέταλλα, όπως ο υδράργυρος, γίνονται υπεραγωγοί σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν (0 K). Την ίδια συμπεριφορά μπορεί να δείξει και το γερμάνιο.		✓
(δ) Από τα μόρια H <sub>2</sub> S, HCN, Cl <sub>2</sub> O και NF <sub>3</sub> κανένα δεν έχει τάξη δεσμού μεγαλύτερη από δύο.		✓
(ε) Κατά την αντίδραση NH <sub>3</sub> + H <sup>+</sup> → NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου δεν αλλάζει.	✓	



(β) NO τάξη δεσμού = 2,5     NO<sup>+</sup> τάξη δεσμού = 3

(γ) Το γερμάνιο ανήκει στους ημιαγωγούς, των οποίων η ηλεκτρική αγωγιμότητα μεγαλώνει με άνοδο της θερμοκρασίας και όχι με ταπείνωση της θερμοκρασίας. (Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που υπερπηδούν το χάσμα ταινιών ελαττώνεται, καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία.)

(δ) H-C≡N : Η τάξη του δεσμού C-N είναι 3.

(ε) Ο τύπος υβριδισμού του κεντρικού ατόμου (N) είναι sp<sup>3</sup>, τόσο στο μόριο NH<sub>3</sub>, όσο και στο ιόν NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

6. Η εξωτερική ηλεκτρονική δομή του N<sub>2</sub> είναι (σ<sub>s</sub><sup>b</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>x,y</sub><sup>b</sup>)<sup>4</sup>(σ<sub>z</sub><sup>b</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>x,y</sub><sup>\*</sup>)<sup>0</sup>. Για να σχηματίσουμε την πρώτη διεγερμένη κατάσταση του N<sub>2</sub> θα πρέπει ένα ηλεκτρόνιο σ<sub>z</sub> να προωθηθεί στο αμέσως ανώτερο τροχιακό π<sub>x</sub> (ή π<sub>y</sub>), οπότε η νέα ηλεκτρονική δομή θα είναι (σ<sub>s</sub><sup>b</sup>)<sup>2</sup>(σ<sub>s</sub><sup>\*</sup>)<sup>2</sup>(π<sub>x,y</sub><sup>b</sup>)<sup>4</sup>(σ<sub>z</sub><sup>b</sup>)<sup>1</sup>(π<sub>x,y</sub><sup>\*</sup>)<sup>1</sup>. Διαφορές στις ιδιότητες:

(α) Η θεμελιώδης κατάσταση είναι διαμαγνητική (όλα τα ηλεκτρόνια συζευγμένα), ενώ η διεγερμένη κατάσταση είναι παραμαγνητική (2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια).

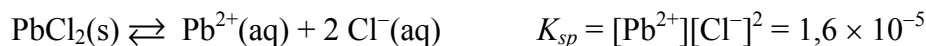
(β) Τάξη δεσμού: θεμελιώδης κατάσταση τ.δ. = 1/2(8 - 2) = 3

διεγερμένη κατάσταση τ.δ. = 1/2(7 - 3) = 2

(γ) Ενέργεια δεσμού: Λόγω της διαφοράς στην τάξη δεσμού, η ενέργεια δεσμού στη θεμελιώδη κατάσταση αναμένεται μεγαλύτερη.

(δ) Μήκος δεσμού: Ο τριπλός δεσμός στη θεμελιώδη κατάσταση έχει μικρότερο μήκος από τον διπλό δεσμό στη διεγερμένη κατάσταση.

7. Η εξίσωση ισορροπίας και η K<sub>sp</sub> του PbCl<sub>2</sub> είναι



Εφαρμόζοντας τη σχέση M<sub>1</sub>V<sub>1</sub> = M<sub>2</sub>V<sub>2</sub> για το Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, βρίσκουμε

$$M_2 = \frac{M_1 V_1}{V_2} = \frac{(0,030M)(10\text{mL})}{30 \text{ mL}} = 1,0 \times 10^{-2} M$$

Ομοίως, για το NaCl, βρίσκουμε M<sub>2</sub> = 4,0 × 10<sup>-3</sup> M.

Άρα, το γινόμενο ιόντων είναι Q = (1,0 × 10<sup>-2</sup>)(4,0 × 10<sup>-3</sup>)<sup>2</sup> = 1,6 × 10<sup>-7</sup>.

Επειδή Q < K<sub>sp</sub>, δεν θα σχηματισθεί ίζημα PbCl<sub>2</sub>.

8. Επειδή το πλέγμα είναι κυβικό ολοεδρικά κεντρωμένο, στη στοιχειώδη κυψελίδα του ιριδίου όγκου V = ℓ<sup>3</sup> περιέχονται 4 άτομα.

$$\Theta \alpha \text{ είναι } V = \ell^3 = (3,839 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 5,6579 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{Μάζα στοιχειώδους κυψελίδας} = d V = (22,42 \text{ g/cm}^3)(5,6579 \times 10^{-23} \text{ cm}^3) = 1,2685 \times 10^{-21} \text{ g}$$

(α) Αφού η στοιχειώδης κυψελίδα έχει 4 άτομα, η μάζα ενός ατόμου Ir θα είναι

$$\text{Μάζα 1 ατόμου Ir} = \frac{1}{4}(\text{μάζας κυψελίδας}) = (1,2685 \times 10^{-21} \text{ g})/4 = 3,171 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{(β) Γραμμομοριακή μάζα του Ir} &= (3,1712 \times 10^{-22} \text{ g / άτομο Ir})(6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα Ir / mol}) \\ &= 190,96 \text{ g/mol} = 191,0 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Το ατομικό βάρος του Ir είναι 191,0.} \end{aligned}$$

Παρατήρηση: Η υπογράμμιση των αριθμών γίνεται για να θυμηθούμε στο τέλος ποιο είναι το τελευταίο σημαντικό ψηφίο που πρέπει να κρατήσουμε.

**9.** Και τα δύο σύμπλοκα περιέχουν το ιόν  $\text{Ni}^{2+}$  (ιόν  $d^8$ ). Επειδή έχουμε 4 υποκαταστάτες τα σύμπλοκα θα είναι ή τετραεδρικά ή επίπεδα τετραγωνικά. Σύμφωνα με θεωρία, ένα ιόν  $d^8$  με αριθμό συντάξεως 4 δίνει υψηλού spin σύμπλοκα σε τετραεδρικό πεδίο και χαμηλού spin σε επίπεδο τετραγωνικό πεδίο. Άρα, το παραμαγνητικό σύμπλοκο  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  είναι τετραεδρικό και η κατανομή των  $d$  ηλεκτρονίων είναι  $(d_{x^2-y^2})^2(d_z)^2(d_{xy})^2(d_{xz})^1(d_{yz})^1$ . Το διαμαγνητικό σύμπλοκο  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και η κατανομή των  $d$  ηλεκτρονίων είναι  $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$ .

**10.** Για να έχουμε τη μικρότερη δυνατή μεταβολή pH, θα πρέπει το διάλυμα να είναι **ρυθμιστικό**. Το διάλυμα (α) είναι διάλυμα ισχυρής βάσεως και όχι ρυθμιστικό. Το διάλυμα (β) είναι διάλυμα ασθενούς οξέος και επίσης μη ρυθμιστικό. Ομοίως, και το διάλυμα (γ) δεν είναι ρυθμιστικό, αφού στην πραγματικότητα πρόκειται για διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Το διάλυμα (δ) είναι ρυθμιστικό, αφού η μισή ποσότητα του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  εξουδετερώνεται από το  $\text{NaOH}$  προς  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , το οποίο μαζί με την άλλη μισή ποσότητα του  $\text{CH}_3\text{COOH}$  μας δίνει ένα ρυθμιστικό διάλυμα, όπου μάλιστα έχουμε  $C_{\text{οξέος}} = C_{\text{άλατος}}$  (πολύ καλή ρυθμιστική δράση). Όμως, ακόμα καλλίτερη είναι η ρυθμιστική δράση του διαλύματος (ε), το οποίον σε σχέση με το (δ) είναι και πυκνότερο. Άρα, τη μικρότερη (ανεπαίσθητη) μεταβολή pH θα παρουσιάσει το διάλυμα (ε).