

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

1. Να ερμηνευθούν τα πειραματικά δεδομένα: (α) Η διπολική ροπή του F_2O είναι κατά πολύ μικρότερη από τη διπολική ροπή του H_2O , μολονότι οι γωνίες δεσμών στα δύο μόρια δεν διαφέρουν σημαντικά. (β) Το μόριο OCS έχει διπολική ροπή, ενώ το CS_2 δεν έχει.
2. Τα δύο φυσικά ισότοπα του αργύρου έχουν ατομικές μάζες 106,905 u και 108,905 u.
(α) Γράψτε το σύμβολο για καθένα ισότοπο του αργύρου και βρείτε πόσα πρωτόνια και πόσα νετρόνια υπάρχουν στον πυρήνα καθενός ισοτόπου.
(β) Υπολογίστε την εκατοστιαία φυσική αναλογία των δύο ισοτόπων του αργύρου.
3. Στο σεληνίδιο του υδρογόνου, H_2Se , ένα άχρωμο, εξαιρετικά δύσσομο και δηλητηριώδες αέριο, η γωνία δεσμών $H-Se-H$ είναι 91° . Πώς ερμηνεύεται ο σχηματισμός των δεσμών στο H_2Se βάσει της θεωρίας VB;
4. Το αέριο που φουσκώνει τους αερόσακους των αυτοκινήτων είναι άζωτο, το οποίο παράγεται κατά την ταχεία αντίδραση αζιδίου του νατρίου, NaN_3 , με Fe_2O_3 . Ποια είναι η κατάσταση υβριδισμού του κεντρικού ατόμου N στο ιόν αζιδίου, N_3^- ;
5. (α) Κατατάξτε τα μοριακά είδη Li_2 , Li_2^+ και Li_2^- κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.
(β) Σε ποια από αυτά εμφανίζεται παραμαγνητισμός;
6. Ταξινομήστε τις κατωτέρω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου όξινου χαρακτήρα:
(α) HBr , H_2Se , H_2S (β) $HBrO_2$, $HClO_2$, $HBrO$.
7. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λάθος; Γιατί;
(α) Ένα οξύ κατά Lewis πρέπει να διαθέτει κενό τροχιακό.
(β) Το $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ είναι βάση κατά Brønsted – Lowry.
(γ) Το H_2O είναι οξύ και βάση κατά Lewis.
(δ) Όλα τα οξέα κατά Brønsted – Lowry είναι και οξέα κατά Lewis.
(ε) Όλα τα οξέα κατά Lewis είναι και οξέα κατά Brønsted – Lowry.
(στ) Η NH_3 είναι βάση κατά Brønsted – Lowry και οξύ κατά Lewis.
(ζ) Το HI είναι ασθενές οξύ.
(η) Στην αντίδραση $CH_3COOH + H^+ \rightarrow CH_3COOH_2^+$, το CH_3COOH είναι οξύ.
(θ) Σε υγρή NH_3 , το ιόν NH_4^+ αντιστοιχεί στο H^+ σε υδατικό διάλυμα.
(ι) Το CO_2 είναι οξύ κατά Lewis.
8. Η στρυχνίνη ($C_{21}H_{22}N_2O_2$) που χρησιμοποιείται ως δηλητήριο για την εξόντωση των τρωκτικών, είναι μια ασθενής βάση με $K_b = 1,8 \times 10^{-6}$. Υπολογίστε το pH ενός κορεσμένου διαλύματος στρυχνίνης (16 mg / 100 mL).

9. Ποιο από τα διαλύματα (α) $\text{CuSO}_4(\text{aq})$, (β) $\text{MgCl}_2(\text{aq})$, (γ) $\text{NiCl}_2(\text{aq})$, (δ) $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ είναι έγχρωμο;

10. Ένα δείγμα 100,0 mL σκληρού νερού περνά από στήλη κατιονανταλλακτικής ρητίνης του γενικού τύπου H_2R . Το εξερχόμενο από τη στήλη νερό απαιτεί για την ογκομέτρησή του 15,17 mL $\text{NaOH}(\text{aq})$ 0,0265 M. Ποια είναι η σκληρότητα του νερού σε γερμανικούς και αμερικανικούς βαθμούς;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Στο μόριο H_2O οι δεσμοί H–O είναι πολύ περισσότερο πολωμένοι ($\Delta\chi = \chi_{\text{O}} - \chi_{\text{H}} = 1,4$) από ό,τι οι δεσμοί F–O στο F_2O ($\Delta\chi = \chi_{\text{F}} - \chi_{\text{O}} = 0,5$). Επιπλέον, η συμμετοχή των δύο μονήρων ηλεκτρονικών ζευγών που φέρει το κεντρικό άτομο O, στο μεν μόριο H_2O ενισχύει τη συνολική διπολική ροπή, στο δε μόριο F_2O την αποδυναμώνει. Για τους λόγους αυτούς (κυρίως για τον πρώτο) θα είναι $\mu(\text{F}_2\text{O}) < \mu(\text{H}_2\text{O})$.

(β) Και τα δύο μόρια είναι του τύπου AB_2 (γραμμικά). Στο μόριο $\text{S}=\text{C}=\text{S}$, οι επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών C–S είναι ίσες και αντίθετες και αλληλοαναιρούνται, οπότε $\mu_{\text{ολ}} = 0$. Στο $\text{O}=\text{C}=\text{S}$, οι δύο δεσμοί έχουν διαφορετικές πολικότητες και συνεπώς αθροιζόμενες ανυσματικά δίνουν $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$. Άρα το μόριο $\text{O}=\text{C}=\text{S}$ είναι δίπολο.

2. (α) Από τον Π.Π. βρίσκουμε ότι ο ατομικός αριθμός του Ag είναι 47. Επειδή ο μαζικός αριθμός ενός νουκλιδίου αποτελεί μια ακέραιη προσέγγιση της ατομικής μάζας, ο μαζικός αριθμός A του πρώτου ισοτόπου είναι 107 και του δευτέρου 109. Έτσι, τα δύο ισότοπα συμβολίζονται ως ${}_{47}^{107}\text{Ag}$ και ${}_{47}^{109}\text{Ag}$.

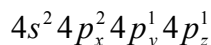
Ο αριθμός των πρωτονίων είναι ίσος με τον ατομικό αριθμό Z , ενώ ο αριθμός των νετρονίων N υπολογίζεται από τη σχέση $N = A - Z$. Άρα, στον πυρήνα του πρώτου ισοτόπου υπάρχουν 47 πρωτόνια και 60 νετρόνια, και στον πυρήνα του δευτέρου ισοτόπου υπάρχουν 47 πρωτόνια και 62 νετρόνια.

(β) Στον Π.Π. βλέπουμε ότι το ατομικό βάρος του αργύρου είναι 107,868. Αν x η ζητούμενη φυσική αναλογία του πρώτου ισοτόπου, η φυσική αναλογία του δευτέρου ισοτόπου θα είναι $(1 - x)$ και θα ισχύει η εξίσωση

$$(106,905x) \times 108,905(1 - x) = 107,868$$

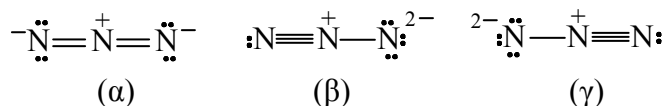
Λύνοντας ως προς x βρίσκουμε: $x = 0,5185$ και $(1 - x) = 0,4815$. Άρα, για το ισότοπο ${}_{47}^{107}\text{Ag}$ η εκατοστιαία φυσική αναλογία είναι 51,85% και για το ισότοπο ${}_{47}^{109}\text{Ag}$ 48,15%.

3. Το Se βρίσκεται ακριβώς κάτω από το S στον Π.Π. και συνεπώς η ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του Se είναι



Αυτό σημαίνει ότι οι δύο δεσμοί H–Se–H προκύπτουν από τις επικαλύψεις $1s-4p_y$ και $1s-4p_z$ και σύζευξη των μονήρων ηλεκτρονίων. Επειδή τα p τροχιακά είναι κάθετα μεταξύ τους, η θεωρία VB προβλέπει ότι η γωνία H–Se–H θα είναι 90° . Η τιμή αυτή βρίσκεται πολύ κοντά στην πειραματική τιμή των 91° .

4. Το ιόν του αζιδίου, N_3^- , αποδίδεται από τις ακόλουθες τρεις δομές συντονισμού.



Από τις δομές αυτές, η (α) με τα μικρότερα τυπικά φορτία είναι αυτή που συνεισφέρει περισσότερο στο υβρίδιο συντονισμού. Πάντως, και οι τρεις δομές υπάγονται, σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, στον γενικό τύπο AB_2 και συνεπώς το ιόν N_3^- είναι γραμμικό. Αυτό με τη σειρά του συνεπάγεται ότι ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου N είναι του τύπου sp .

5. Οι προβλέψεις των δεσμικών ιδιοτήτων σε μόρια γίνεται βάσει των αντίστοιχων διαγραμμάτων MO.

(α) Θα χρησιμοποιήσουμε το Σχήμα 10.33, σύμφωνα με το οποίο το μόριο Li_2 έχει ηλεκτρονική δομή σθένους $(\sigma_{2s})^2$. Άρα, το Li_2^+ , με ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο, θα έχει ηλεκτρονική δομή $(\sigma_{2s})^1$, ενώ το Li_2^- , με ένα ηλεκτρόνιο επιπλέον από το Li_2 , θα έχει δομή $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^1$. Έτσι, καθένα από τα μοριακά αυτά είδη έχει την εξής τάξη δεσμού:

$$Li_2: \text{τάξη δεσμού} = (2 - 0) : 2 = 1$$

$$Li_2^+: \text{τάξη δεσμού} = (1 - 0) : 2 = 0,5$$

$$Li_2^-: \text{τάξη δεσμού} = (2 - 1) : 2 = 0,5$$

Όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού, τόσο σταθερότερο είναι το μοριακό είδος. Άρα, η ζητούμενη σειρά είναι: $Li_2^+ = Li_2^- < Li_2$.

(β) Παραμαγνητισμό εμφανίζουν τα χημικά είδη που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τα ιόντα Li_2^+ και Li_2^- έχουν από ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και άρα θα είναι παραμαγνητικά, ενώ το Li_2 με δύο συζευγμένα ηλεκτρόνια θα είναι διαμαγνητικό.

6. (α) Το Se βρίσκεται κάτω από το S στην Ομάδα 6A του Π.Π. Επειδή μέσα σε μια ομάδα η ισχύς των υδριδίων H_nX ως οξέων αυξάνεται παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων, θα είναι $H_2Se > H_2S$. Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., η ισχύς των οξέων H_nX αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα (χ) των ατόμων X. Επειδή $\chi_{Br} > \chi_{Se}$, θα είναι $HBr > H_2Se$.

Η τελική σειρά λοιπόν είναι: $H_2S < H_2Se < HBr$.

(β) Οι ενώσεις αυτές, ως οξοοξέα του γενικού τύπου $(HO)_mEO_n$, γράφονται: $(HO)BrO$, $(HO)ClO$ και $HOBr$. Για τα δύο πρώτα, όπου έχουμε $n = 1$, η ισχύς τους αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού ατόμου. Επειδή $\chi_{Cl} > \chi_{Br}$, θα είναι $HClO_2 > HBrO_2$. Συγκρίνοντας το $(HO)BrO$ με το $HOBr$, βλέπουμε ότι για το $(HO)BrO$ είναι $n = 1$, ενώ για το $HOBr$ $n = 0$. Άρα, ως προς την ισχύ των δύο αυτών οξέων έχουμε $HBrO_2 > HOBr$. Τελικά είναι: $HBrO < HBrO_2 < HClO_2$.

7. (α) Σωστό, αφού στο κενό τροχιακό του φλοιού σθένους το οξύ Lewis θα δεχθεί το ζεύγος των ηλεκτρονίων από τη βάση.

(β) Λάθος. Το ιόν αυτό κατά τη διάσταση του στο νερό παρέχει πρωτόνια (ιόντα H_3O^+) και συνεπώς δρα ως οξύ κατά Brønsted – Lowry:



(γ) Λάθος. Το H_2O είναι *μόνο* βάση κατά Lewis αφού, μέσω του ατόμου O, μπορεί *μόνο* να δώσει ένα από τα δύο μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη που διαθέτει.

(δ) Σωστό. Όλα τα οξέα κατά Brønsted – Lowry είναι πρωτονιοδότες και το πρωτόνιο (H^+) είναι οξύ κατά Lewis, αφού μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

(ε) Λάθος. Η θεωρία του Lewis περί οξέων και βάσεων είναι πολύ ευρύτερη της θεωρίας των Brønsted – Lowry, αφού στα οξέα συμπεριλαμβάνει χημικά είδη (π.χ. κατιόντα και άτομα μετάλλων), τα οποία δεν είναι πρωτονιοδότες.

(στ) Λάθος. Η αμμωνία ως πρωτονιοδέκτης και ταυτόχρονα δότης ζεύγους ηλεκτρονίων είναι βάση και για τις δύο θεωρίες.

(ζ) Λάθος. Το HI είναι ένα πολύ ισχυρό οξύ, λόγω του μεγάλου μεγέθους του ιωδίου.

(η) Λάθος. Στην αντίδραση αυτή το CH_3COOH *δέχεται* ένα πρωτόνιο και άρα δρα ως βάση κατά Brønsted – Lowry.

(θ) Σωστό. Ο αυτοϊοντισμός της υγρής NH_3 δίνει ως κατιόν το NH_4^+ και ανιόν το NH_2^- . Ο αυτοϊοντισμός του νερού δίνει αντίστοιχα το κατιόν H^+ (ή H_3O^+) και το ανιόν OH^- .

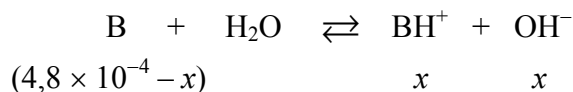
(ι) Σωστό. Το CO_2 με δύο διπλούς δεσμούς ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$), ανήκει στα μόρια που διαθέτουν όξινο κέντρο (μετά από μετακίνηση ενός π ηλεκτρονικού ζεύγους) και άρα είναι οξύ κατά Lewis.

8. Η συγκέντρωση της στρυχνίνης βρίσκεται ως εξής:

$$16 \text{ mg στρυχνίνης} / 100 \text{ mL} \Rightarrow 160 \text{ mg} / \text{L}$$

$$1 \text{ mol στρυχνίνης} = 334 \text{ g} \Rightarrow [\text{στρυχνίνη}] = \frac{0,160 \text{ g/L}}{334 \text{ g/mol}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Αν συμβολίσουμε με B τη στρυχνίνη, για τη διάστασή της θα έχουμε:



$$\text{και} \quad \frac{x^2}{4,8 \times 10^{-4} - x} = 1,8 \times 10^{-6}$$

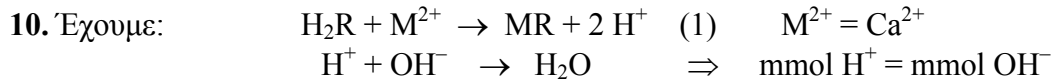
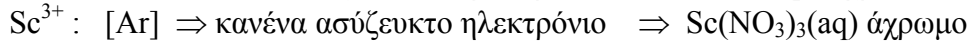
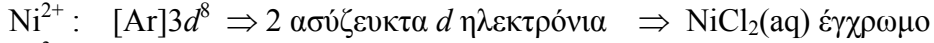
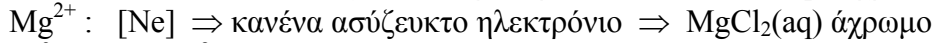
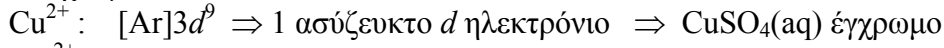
Λύνοντας τη δευτεροβάθμια αυτή εξίσωση βρίσκουμε $x = 2,85 \times 10^{-5} \Rightarrow$

$$[\text{OH}^-] = 2,85 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 5 - \log 2,85 = 4,54 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 4,54 = 9,46$$

9. Γνωρίζουμε ότι η εμφάνιση χρώματος σε τέτοιες περιπτώσεις συνδέεται με την ύπαρξη *μη συμπληρωμένων d τροχιακών* του μεταλλικού ιόντος. Στα σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων, τα d τροχιακά των μεταλλικών ιόντων, όπως αναπτύσσεται στην αντίστοιχη θεωρία, δεν έχουν όλα την ίδια ενέργεια. Έτσι είναι δυνατόν κάποια d

ηλεκτρόνια να απορροφήσουν από το λευκό φως ορισμένες συχνότητες, και να μεταπηδήσουν σε d τροχιακά υψηλότερης ενέργειας. Στην περίπτωση αυτή το χρώμα που θα εμφανίζει το σύμπλοκο θα είναι το *συμπληρωματικό* εκείνου που απορρόφησε.

Με βάση λοιπόν τις ηλεκτρονικές δομές των μεταλλικών ιόντων στις δεδομένες ενώσεις θα έχουμε:



$$\text{mmol OH}^- = (15,17 \text{ mL NaOH}) \frac{(0,0265 \text{ mmol OH}^-)}{\text{mL NaOH}} = 0,402 \text{ mmol}$$

$$(1) \quad \Rightarrow \text{mmol Ca}^{2+} = 0,402/2 \text{ mmol H}^+ \Rightarrow \text{mmol Ca}^{2+} = 0,201$$

$$\Rightarrow (0,201 \text{ mmol Ca}^{2+}) \left(\frac{56 \text{ mg CaO}}{\text{mmol Ca}^{2+}} \right) = 11,2 \text{ mg CaO} \Rightarrow 11,2 \text{ dH (γερμανικοί βαθμοί)}$$

$$\text{ή } (0,201 \text{ mol Ca}^{2+}) \left(\frac{100 \text{ mg CaCO}_3}{\text{mmol Ca}^{2+}} \right) \frac{1000 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} = 201 \text{ uH (αμερικανικοί βαθμοί)}$$