

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

1. Γράψτε την τετράδα των κβαντικών αριθμών που χαρακτηρίζει τα ακόλουθα ηλεκτρόνια:

(α) Το εξώτατο ηλεκτρόνιο του ατόμου Rb.

(β) Το ηλεκτρόνιο που κερδίζει το ιόν S^- όταν γίνεται S^{2-} .

(γ) Το d ηλεκτρόνιο του σκανδίου.

(δ) Το ηλεκτρόνιο που χάνει το ιόν Fe^{2+} όταν οξειδώνεται προς Fe^{3+} .

(Συμβατικά, το σύμβολο \uparrow στις ηλεκτρονικές δομές σημαίνει spin ηλεκτρονίου θετικό, δηλαδή $+1/2$.)

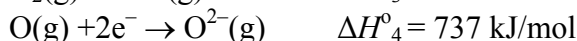
2. Τοποθετήστε τα ιόντα κάθε τριάδας κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους:

(α) Se^{2-} , Rb^+ , Br^- (β) Se^{2-} , S^{2-} , O^{2-} (γ) Te^{2-} , Cs^+ , I^- (δ) Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cs^+

3. Ποιο στοιχείο σε καθεμία από τις ακόλουθες τριάδες περιμένετε να έχει την υψηλότερη τιμή I_2 ;

(α) Mg, Al, Na (β) Na, K, Fe

4. Ενέργειες πλέγματος μπορούν να υπολογισθούν και για ομοιοπολικά στερεά μέσω κύκλων Born-Haber. Υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος του χαλαζία (SiO_2) από τα κάτωθι δεδομένα:



Η ΔH_f° του SiO_2 ισούται με -911 kJ/mol

5. Ποιος είναι ο υβριδισμός του χλωρίου στις παρακάτω χημικές οντότητες;

(α) ClO_2^- (β) ClO_3^- (γ) ClO_4^- (δ) ClO_2

6. Τοποθετήστε τις χημικές οντότητες CN^+ , CN και CN^- κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού και αυξανόμενης ενέργειας δεσμού. Ποια οντότητα έλκεται ισχυρότερα από ένα μαγνητικό πεδίο;

7. Το σεληνίδιο του ψευδαργύρου, $ZnSe$, κρυσταλλώνεται στο πλέγμα του σφαλερίτη, ZnS , και έχει πυκνότητα $5,42 \text{ g/cm}^3$.

(α) Πόσα ιόντα Zn^{2+} και Se^{2-} βρίσκονται σε κάθε στοιχειώδη κυψελίδα;

(β) Πόση είναι η μάζα μιας στοιχειώδους κυψελίδας;

(γ) Πόσος είναι ο όγκος μιας στοιχειώδους κυψελίδας;

8. Η ένωση $[Pt(NH_3)_2(SCN)_2]$ εμφανίζει δύο είδη ισομέρειας. Ποια είναι αυτά; Δώστε τις δομές και τα ονόματα των έξι δυνατών ισομερών.

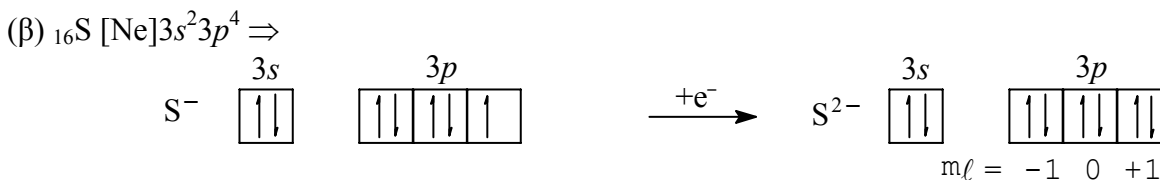
9. (α) Πόση είναι η διαλυτότητα του KClO_4 στους 25°C ;
 (β) Πόση είναι η διαλυτότητα του KClO_4 σε διάλυμα HClO_4 10% m/m και πυκνότητας $1,015 \text{ g/mL}$; Δίνεται: $K_{sp}(\text{KClO}_4) = 1,05 \times 10^{-2}$

10. Στην ετικέτα εμφιαλωμένου νερού αναγράφεται ότι η ολική σκληρότητα του νερού είναι 324 αμερικανικοί βαθμοί. Πόσα mL προτύπου διαλύματος EDTA $0,0100 \text{ M}$ θα πρέπει να καταναλώσουμε κατά τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός δείγματος $50,0 \text{ mL}$ αυτού του νερού, αν η αναγραφόμενη τιμή σκληρότητας είναι αληθής;

Όσα δεδομένα χρειάζεσθε, υπάρχουν στο βιβλίο σας. Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!! **Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.** Δώστε προσοχή στα σημαντικά ψηφία των αριθμητικών αποτελεσμάτων!
 ☺ Καλή επιτυχία.

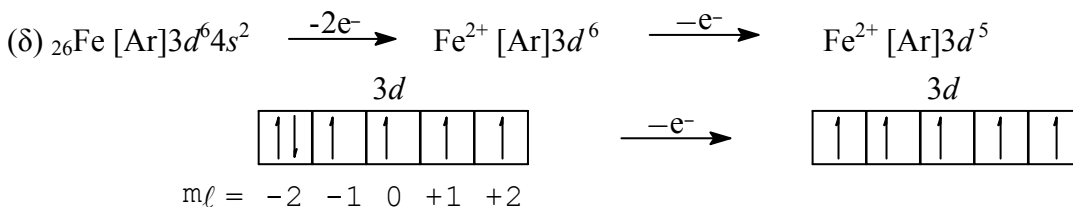
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Το ${}_{37}\text{Rb}$ έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Kr}]5s^1$. Άρα, το $5s^1$ έχει $n = 5$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ και $m_s = +1/2$



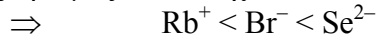
Άρα, για το τελευταίο προστιθέμενο ηλεκτρόνιο είναι $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = +1$ και $m_s = -1/2$

(γ) ${}_{21}\text{Sc} [\text{Ar}]3d^14s^2 \Rightarrow n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2$ και $m_s = +1/2$

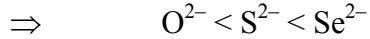


Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο έχει $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2$ και $m_s = -1/2$

2. (α) Τα ${}_{34}\text{Se}^{2-}$, ${}_{35}\text{Br}^-$ και ${}_{37}\text{Rb}^+$ είναι ισοηλεκτρονικά με το ${}_{36}\text{Kr}$. Στα ισοηλεκτρονικά χημικά είδη, το μέγεθος αυξάνεται καθώς μικραίνει το πυρηνικό φορτίο, δηλαδή ο ατομικός αριθμός του στοιχείου



(β) Μέσα σε μια ομάδα, για ιόντα του ίδιου φορτίου, το μέγεθος αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω



(γ) ${}_{52}\text{Te}$, ${}_{53}\text{I}^-$ και ${}_{55}\text{Cs}^+$ είναι ισοηλεκτρονικά με το ${}_{54}\text{Xe} \Rightarrow$ ίδια περίπτωση με το (α)
 $\Rightarrow \text{Cs}^+ < \text{I}^- < \text{Te}^{2-}$

(δ) $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ (ίδια ομάδα) και ${}_{55}\text{Cs}^+ > {}_{56}\text{Ba}^{2+}$ (ισοηλεκτρονικά) $\Rightarrow \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cs}^+$

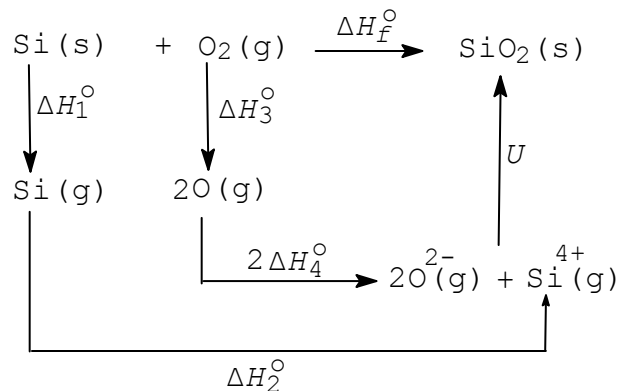
3. Το μεγάλο "άλμα" στις διαδοχικές ενέργειες ιονισμού ($I_1, I_2, I_3 \dots$) ενός στοιχείου παρατηρείται *μετά* την απομάκρυνση των ηλεκτρονίων σθένους, δηλαδή όταν πρόκειται να απομακρυνθεί ένα ηλεκτρόνιο κορμού (από μια σταθερή ηλεκτρονική δομή, όπως αυτή των ευγενών αερίων, ns^2np^6).

(α) Είναι το Na, επειδή αυτό διαθέτει ένα μόνο ηλεκτρόνιο σθένους και έτσι το επόμενο ηλεκτρόνιο θα πρέπει υποχρεωτικά να αποσπασθεί από την ιδιαίτερα σταθερή δομή [Ne], γεγονός που απαιτεί πολύ υψηλή I_2 .

(β) Τα Na και K (Ομάδα IA) έχουν υψηλότερη τιμή I_2 από το Fe (που διαθέτει 2 ηλεκτρόνια στο τροχιακό 4s). Από τα Na και K, υψηλότερη τιμή I_2 έχει το Na, αφού, σύμφωνα με το γενικό τύπο

$I = Z^*I(\text{H}) / n^{*2}$, η αύξηση του n^* που έχουμε κατεβαίνοντας σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα είναι ο καθοριστικός παράγοντας της τιμής I για στοιχεία της ίδιας ομάδας.

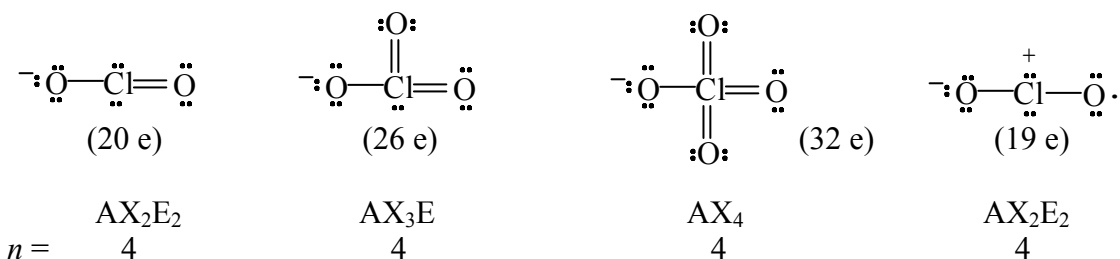
4. Ο αντίστοιχος κύκλος των Born και Haber θα έχει ως εξής:



Με εφαρμογή του νόμου του Hess λαμβάνουμε:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ &= \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + 2\Delta H_4^\circ - U \quad (\Delta H_f^\circ = -911 \text{ kJ/mol}) \\
 &= (454 + 9949 + 498 + 1474 - U) \text{ kJ/mol} \Rightarrow U = +13.286 \text{ kJ/mol}
 \end{aligned}$$

5. Οι δομές Lewis, οι γενικοί τύποι των μορίων βάση της θεωρίας VSEPR, ο προσανατολισμός των ηλεκτρονικών ζευγών (X + E) του κεντρικού ατόμου και ο συνεπαγόμενος υβριδισμός του κεντρικού ατόμου, θα έχουν ως εξής:



Ο προσανατολισμός των 4 ηλεκτρονικών ζευγών είναι σε όλες τις περιπτώσεις τετραεδρικός, άρα σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε sp^3 υβριδισμό.

6. Σύμφωνα με τη θεωρία, έχουμε:

$$\text{CN}^- (9 \text{ e}) : (\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^1 \Rightarrow \tau.\delta. = (7 - 2) / 2 = 2,5$$

$$\text{CN}^+ (8 \text{ e}) : (\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^0 \Rightarrow \tau.\delta. = (6 - 2) / 2 = 2,0$$

$$\text{CN}^- (10 \text{ e}) : (\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^2 \Rightarrow \tau.\delta. = (8 - 2) / 2 = 3,0$$

Όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού, τόσο μικρότερο το μήκος του και τόσο μεγαλύτερη η ενέργειά του. Άρα, κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού C–N, έχουμε $\text{CN}^- < \text{CN} < \text{CN}^+$ και κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας $\text{CN}^+ < \text{CN} < \text{CN}^-$. Παραμαγνητική είναι μόνο η χημική οντότητα CN (1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Άρα, μόνο αυτή έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο.

7. (α) Απαρίθμηση ιόντων στη στοιχειώδη κυψελίδα (βλ. Σχήμα 11.43, Σελ. 479)

Se^{2-} (μεγάλες σφαίρες) : 8 σε γωνίες ($8 \times 1/8 = 1$) και 6 στα κέντρα των εδρών ($6 \times 1/2 = 3$). Σύνολο 4 ιόντα Se^{2-}

Zn^{2+} (μικρές σφαίρες) : 4 ιόντα Zn^{2+} στο εσωτερικό της κυψελίδας.

(β) Μάζα στοιχειώδους κυψελίδας

Μια στοιχειώδης κυψελίδα αποτελείται από 4 μονάδες ZnSe (4 ιόντα Zn^{2+} και 4 ιόντα Se^{2-}).

A.B. (Zn) = 65,39 A.B. (Se) = 78,96 \Rightarrow γραμμομοριακή μάζα ZnSe = 144,35 g.

$$N_A (= 6,022 \times 10^{23}) \text{ μονάδες ZnSe έχουν μάζα } 144,35 \text{ g}$$

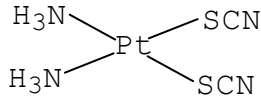
$$4 \text{ μονάδες ZnSe} \quad \text{έχουν μάζα } x$$

$$\Rightarrow x = \frac{144,35 \text{ g} \times 4}{6,022 \times 10^{23}} = 9,59 \times 10^{-22} \text{ g}$$

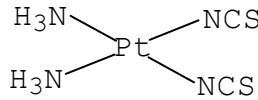
(γ) Όγκος στοιχειώδους κυψελίδας

$$d = \frac{m}{V} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{m}{d} = \frac{9,59 \times 10^{-22} \text{ g}}{5,42 \text{ g/cm}^3} = 1,77 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

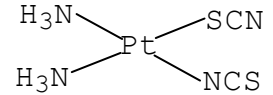
8. Ισομέρεια δομής (συνδέσεως) και γεωμετρική ισομέρεια (*cis* – *trans*)



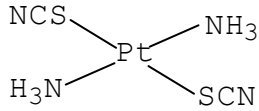
cis-διαμμινοδις(θειοκυανατο) λευκόχρυσος(II)



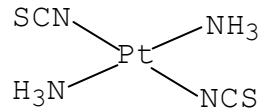
cis-διαμμινοδις(ισοθειοκυανατο) λευκόχρυσος(II)



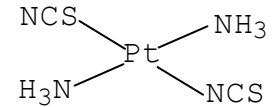
cis-διαμμινοθειοκυανατο-ισοθειοκυανατολευκόχρυσος(II)



trans-διαμμινοδις(θειοκυανατο) λευκόχρυσος(II)

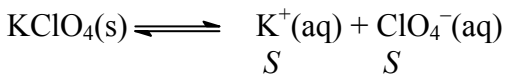


trans-διαμμινοδις(ισοθειοκυανατο) λευκόχρυσος(II)



trans-διαμμινοθειοκυανατο-ισοθειοκυανατολευκόχρυσος(II)

9. (α) Αν *S* η διαλυτότητα του KClO_4 , έχουμε:



$$K_{sp} = [\text{K}^+][\text{ClO}_4^-] = S^2$$

$$\Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,05 \times 10^{-2}} = 1,03 \times 10^{-1} \text{ M}$$

(β) 1 mol $\text{HClO}_4 = 100,5 \text{ g HClO}_4$

Τα 100 g διαλύματος HClO_4 έχουν όγκο $V = m / d = 100 \text{ g} / (1,015 \text{ g / mL}) = 98,5 \text{ mL}$

Στα 98,5 mL διαλύματος HClO_4 υπάρχουν 10,0 g HClO_4 ή $10,0 \text{ g} / (100,5 \text{ g / mol}) = 0,0995 \text{ mol HClO}_4$

στα 1000 mL διαλύματος HClO_4 υπάρχουν $x \text{ mol HClO}_4$

$$x = (0,0995 \text{ mol})1000 / 98,5 = 1,010 \text{ M}$$



$$K_{sp} = [\text{K}^+][\text{ClO}_4^-]$$

Επειδή $S \ll 1,010 \Rightarrow S + 1,010 \text{ M} = 1,010 \text{ M}$

$$\Rightarrow S(1,010) = K_{sp} = 1,05 \times 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad S = 1,05 \times 10^{-2} / 1,010 = 1,04 \times 10^{-2} \text{ M}$$

10. Αν M_1 , V_1 η molarity και ο όγκος του διαλύματος EDTA και M_2 , V_2 η molarity (σε CaCO_3) και ο όγκος του δείγματος του νερού, τότε θα ισχύει: $M_1V_1 = M_2V_2$ (1)

1 mol $\text{CaCO}_3 = 100 \text{ g CaCO}_3 \Rightarrow 1 \text{ mmol CaCO}_3 = 100 \text{ mg CaCO}_3$

1 αμερικανικός βαθμός σκληρότητας είναι 1 mg CaCO_3 / 1000 mL νερού \Rightarrow

324 αμερικανικοί βαθμοί σκληρότητας είναι 324 mg CaCO_3 / 1000 mL νερού

ή 324 mmol CaCO_3 / 1000 mL \Rightarrow συγκέντρωση $\text{CaCO}_3 = 3,24 \times 10^{-3} \text{ M}$

Έτσι έχουμε: $M_1 = 0,0100 \text{ M}$, $M_2 = 3,24 \times 10^{-3} \text{ M}$, $V_2 = 50,0 \text{ mL}$

$$(1) \Rightarrow V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1} = \frac{3,24 \times 10^{-3} \times 50,0 \text{ mL}}{0,0100} = 16,2 \text{ mL}$$