

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

1. Δίνονται τα ιόντα Mg^{2+} , O^{2-} , F^- , Na^+ και Al^{3+} και οι τιμές ιοντικών ακτίνων 136 pm, 95 pm, 50 pm, 140 pm και 65 pm. Βρείτε ποια ακτίνα ταιριάζει σε καθένα από τα ιόντα αυτά.

2. Ποια είναι η γεωμετρία των παρακάτω φθοροϊόντων;

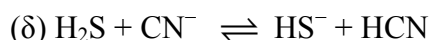
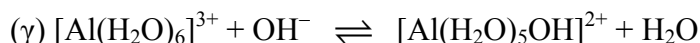
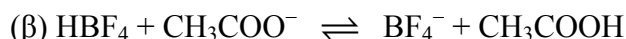
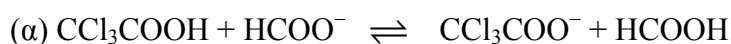


3. (α) Ο μη πολικός τετραχλωράνθρακας ζέει στους $76,5^\circ C$, ενώ το πολικό χλωροφόρμιο στους $61,7^\circ C$. Γιατί;

(β) Ποιο από τα αέρια CO_2 και SO_2 δείχνει μεγαλύτερη απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά;

4. Ένα διάλυμα που περιέχει 7,82 g $Al_2(SO_4)_3$ σε 700 g νερού πήζει στους $-0,255^\circ C$. Πόσος είναι ο συντελεστής van't Hoff i για το σημείο πήξεως αυτού του διαλύματος;

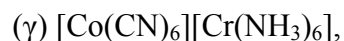
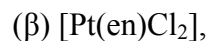
5. Καθεμιά από τις ακόλουθες αντιδράσεις είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Βρείτε ποιο οξύ και ποια βάση είναι ισχυρότερη σε κάθε περίπτωση:



6. Πόσα g ανθρακικού νατρίου πρέπει να προστεθούν σε 250 mL υδατικού διαλύματος υδρογονανθρακικού νατρίου συγκεντρώσεως 0,400 M, για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH 9,50; (Υποθέστε ότι ο όγκος του διαλύματος δεν μεταβάλλεται με την προσθήκη του ανθρακικού νατρίου).

7. Στο ιοντικό πλέγμα του $CsCl(s)$ κάθε κατιόν Cs^+ βρίσκεται στο κέντρο μιας κυβικής οπής που σχηματίζεται από ιόντα Cl^- . Αν η πυκνότητα του $CsCl(s)$ είναι $3,99 \text{ g/cm}^3$, υπολογίστε (α) το μήκος της ακμής της στοιχειώδους κυψελίδας του $CsCl(s)$ και (β) την ακτίνα του Cs^+ , όταν είναι γνωστό ότι η ακτίνα του Cl^- είναι 180 pm.

8. (Μόνο για Αετείς) Βρείτε ποια από τα παρακάτω σύμπλοκα εμφανίζουν ισομέρεια. Σημειώστε το είδος της ισομέρειας και τον τύπο του ισομερούς. Σχεδιάστε τα ισομερή σε περίπτωση στερεοϊσομέρειας:



(en=αιθυλενοδιαμίνη, $H_2NCH_2CH_2NH_2$)

8. (Μόνο για Βετείς, Γετείς κ.λπ.) Υπολογίστε την τάξη κάθε δεσμού E–O στα ιόντα

(α) HCO_2^- (ιόν μυρμηκικού οξέος) και (β) HSO_4^- (E = C, S).

Δεδομένα:

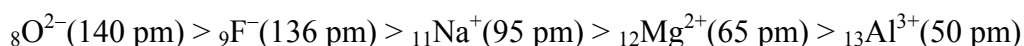
Κρυσκοπική σταθερά νερού: $-1,86^\circ C/m$ Σταθερά διαστάσεως H_2CO_3 , $K_2 = 4,8 \times 10^{-11}$
Σταθερά του Avogadro, $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Σχετικές ατομικές μάζες: Al = 27, C = 12, Cl = 35,5, Cs = 132,9, Na = 23, S = 32

!!! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες

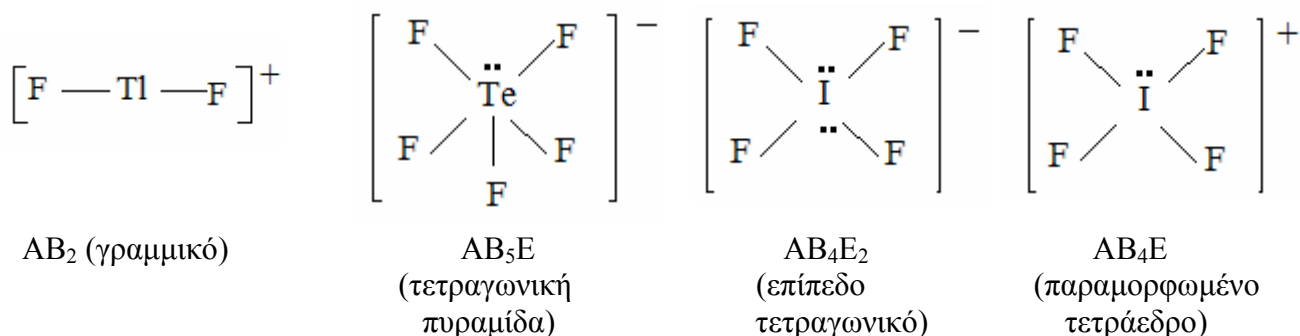
ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Τα ιόντα αυτά είναι ισοηλεκτρονικά μεταξύ τους (10 ηλεκτρόνια) και έχουν την ηλεκτρονική δομή του Ne. Η ιοντική ακτίνα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ατομικού αριθμού Z, δηλαδή όσο περισσότερα πρωτόνια (θετικά φορτία) έχει ο πυρήνας, τόσο ισχυρότερα θα έλκονται τα 10 ηλεκτρόνια και τόσο μικρότερη θα είναι η ιοντική ακτίνα \Rightarrow



2. Για να βρούμε τη γεωμετρία ενός μορίου βάσει της θεωρίας VSEPR γράφουμε τη δομή Lewis του μορίου και βρίσκουμε σε ποιο γενικό τύπο AB_nE_m ανήκει αυτό. Στον τύπο AB_nE_m , κεντρικό άτομο είναι το A, το οποίο συνδέεται με n υποκαταστάτες B και διαθέτει m ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων E.

Για τα δεδομένα μόρια έχουμε:



3. (α) Και τα δύο μόρια, CCl_4 και CHCl_3 , είναι τετραεδρικά (γενικός τύπος AB_4). Μεταξύ των μορίων του CHCl_3 επικρατούν δυνάμεις London και ασθενείς (λόγω μικρής πολικότητας) δυνάμεις διπόλου-διπόλου. Στον απολικό CCl_4 , οι μοναδικές διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις είναι οι δυνάμεις London. Αυτές όμως είναι ισχυρότερες (λόγω μεγαλύτερης μοριακής μάζας) από τις διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις που έχουμε στο CHCl_3 και γι' αυτό ο CCl_4 ζέει σε υψηλότερη θερμοκρασία από το CHCl_3 .

(β) Μεγαλύτερη απόκλιση θα δείχνει το αέριο, στο οποίο οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις θα είναι ισχυρότερες. Το CO_2 (γενικός τύπος AB_2) είναι γραμμικό και απολικό, ενώ το SO_2 (γενικός τύπος AB_2E) γωνιακό και συνεπώς πολικό. Επιπλέον, το SO_2 έχει και μεγαλύτερη μοριακή μάζα. Άρα, οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις θα είναι ισχυρότερες στο SO_2 και αυτό θα αποκλίνει περισσότερο από την ιδανική συμπεριφορά.

4. Ο συντελεστής van't Hoff i θα υπολογισθεί από τη σχέση:

$$\Delta T_f = i K_f m \Rightarrow i = \frac{\Delta T_f}{K_f m} \quad (1) \quad \text{Είναι: } \Delta T_f = -0,255^\circ\text{C} \quad \text{και} \quad K_f = -1,86^\circ\text{C}/m$$

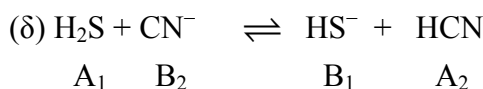
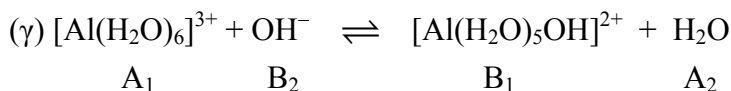
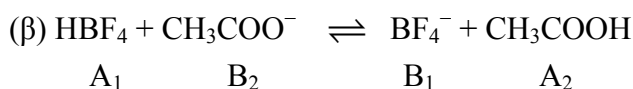
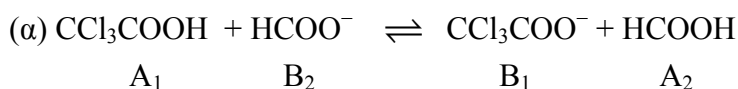
Η γραμμομοριακή μάζα του $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ είναι 342 g. Άρα, η molality m του διαλύματος είναι

$$\text{molality} = \frac{(7,82 \text{ g})(1000 \text{ g νερού})}{(342 \text{ g / mol})(700 \text{ g νερού})} \Rightarrow \text{molality} = 0,033 \text{ m}$$

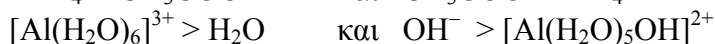
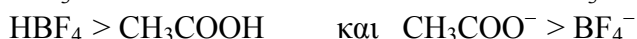
$$(1) \Rightarrow i = \frac{-0,255^\circ \text{C}}{(-1,86^\circ \text{C / m})(0,033 \text{ m})} \Rightarrow i = 4,15$$

5. Από τη θέση ισορροπίας της γενικής αντίδρασης $\text{οξύ}_1 + \text{βάση}_2 \rightleftharpoons \text{οξύ}_2 + \text{βάση}_1$

βρίσκουμε ποιο οξύ και ποια βάση είναι ισχυρότερα: Αν η θέση της ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά (όπως συμβαίνει εν προκειμένω), τότε το οξύ₁ είναι ισχυρότερο από το οξύ₂ και η βάση₂ ισχυρότερη από τη βάση₁. Το αντίθετο ισχύει, αν η θέση της ισορροπίας είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά. Επομένως θα έχουμε:



Άρα,



6. Πρόκειται για ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NaHCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ ή $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$. Χρησιμοποιούμε την εξίσωση Henderson-Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_{\text{αλατος}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad (1) \quad \text{Είναι } \text{p}K_a = -\log 4,8 \times 10^{-11} \Rightarrow \text{p}K_a = 10,32$$

$$(1) \Rightarrow \log \frac{C_{\text{αλατος}}}{C_{\text{οξέος}}} = \text{pH} - \text{p}K_a = 9,50 - 10,32 = -0,820 \Rightarrow \frac{C_{\text{αλατος}}}{C_{\text{οξέος}}} = 0,150 \quad \text{ή}$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 0,150. \quad \text{Επειδή } [\text{HCO}_3^-] = 0,400 \text{ M} \Rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = 0,150(0,400 \text{ M}) = 0,060 \text{ M}$$

Για 250 mL (= 1/4 L) διαλύματος απαιτούνται $0,060 \text{ mol}/4 = 0,015 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$

$1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 = 106 \text{ g} \Rightarrow \text{απαιτούμενο Na}_2\text{CO}_3 = 0,015 \text{ mol}(106 \text{ g/mol}) = 1,59 \text{ g}$

7. (α) Αν a το μήκος της ακμής της στοιχειώδους κυψελίδας, V ο όγκος της, m η μάζα της και d η πυκνότητα, θα ισχύει:

$$a^3 = V = m/d \quad (1)$$

Η στοιχειώδης κυψελίδα του CsCl(s) περιέχει 1 κατιόν Cs^+ και $(1/8)8 = 1$ ανιόν Cl^- , δηλαδή ένα «μόριο» ή καλύτερα μία μονάδα CsCl.

1 mol CsCl είναι $(132,9 + 35,5) \text{ g} = 168,4 \text{ g}$ και σ' αυτό περιέχονται $6,022 \times 10^{23}$ μονάδες CsCl
 \Rightarrow 1 μονάδα CsCl που περιέχεται σε μια κυψελίδα θα έχει μάζα

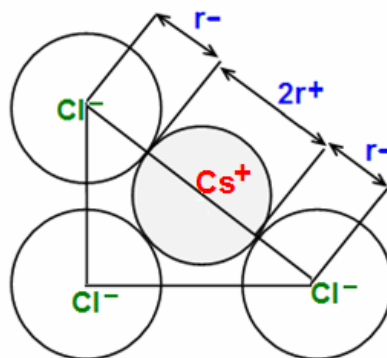
$$m = \frac{168,4 \text{ g/mol}}{6,022 \times 10^{23} / \text{mol}} = 2,796 \times 10^{-22} \text{ g} \quad (1) \Rightarrow V = \frac{2,796 \times 10^{-22} \text{ g}}{3,99 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}} = 7,01 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$a = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{7,01 \times 10^{-23} \text{ cm}^3} \Rightarrow a = 4,12 \times 10^{-8} \text{ cm} \quad \text{ή} \quad a = 412 \text{ pm}$$

(β) Επειδή τα ιόντα κατά μήκος της διαγωνίου δ του κύβου εφάπτονται μεταξύ τους (βλ. Σχήμα), θα έχουμε:

$$\delta = 2r^+ + 2r^- \quad (2) \quad \text{Όμως} \quad \delta = a\sqrt{3} = (412 \text{ pm})(1,73) = 714 \text{ pm} \quad \text{και} \quad r^- = 180 \text{ pm}$$

$$(2) \Rightarrow 2r^+ + 2(180 \text{ pm}) = 714 \text{ pm} \Rightarrow r^+ = 177 \text{ pm}$$



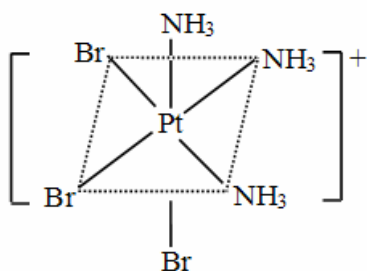
8. (α) $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{NCS})]$ ισοθεικουανατο-σύμπλοκο

$[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{SCN})]$ θειοκυανατο-σύμπλοκο \Rightarrow **ισομέρεια δομής (συνδέσεως)**

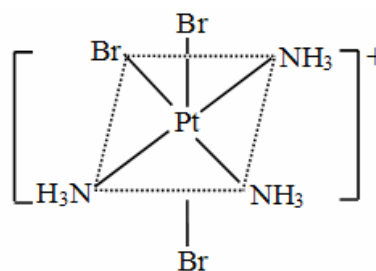
(β) Δεν εμφανίζει ισομέρεια, επειδή ο χηλικός υποκαταστάτης εν κατέχει μόνιμα δύο θέσεις *cis*.

(γ) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Cr}(\text{CN})_6]$ **ισομέρεια δομής (συντάξεως)**

(δ) Εμφανίζει **στερεοϊσομέρεια (cis - trans)**



cis (facial)

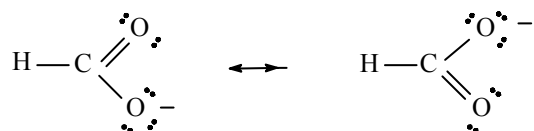


trans (meridional)

Στο *cis* ισομερές, τρεις όμοιοι υποκαταστάτες κατέχουν τις τρεις κορυφές μίας από τις οκτώ τριγωνικές έδρες του οκταέδρου (*facial*), ενώ στο *trans* ισομερές κατέχουν τρεις διαδοχικές θέσεις, έτσι ώστε οι δύο απ' αυτές να είναι *trans* (*meridional*).

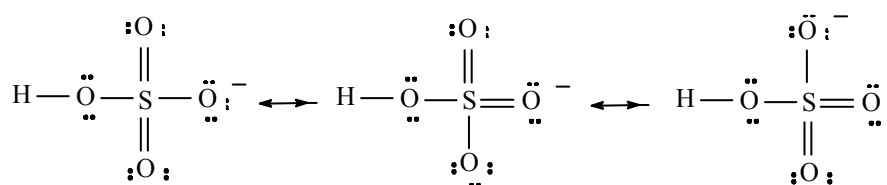
8. (Υπολογισμός της τάξεως δεσμού)

(α) Οι μεσομερείς δομές του HCO_2^- (18 ηλεκτρόνια σθένους) είναι:



Παρατηρούμε ότι πέραν των δύο σ δεσμών C–O υπάρχει και ένας μη εντοπισμένος π δεσμός, του οποίου η ηλεκτρονική πυκνότητα μοιράζεται εξίσου ανάμεσα στους δύο σ δεσμούς. Έτσι, ο κάθε δεσμός C–O αποτελείται από 1 σ δεσμό και $\frac{1}{2}$ π δεσμό. Άρα, η τάξη του δεσμού C–O είναι $1\frac{1}{2}$ ή 1,5.

(β) Με ανάλογο τρόπο, από τις μεσομερείς δομές του HSO_4^-



προκύπτει ότι η τάξη του δεσμού S–OH είναι 1,00 και του S–O $1\frac{2}{3} = 1,67$