

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

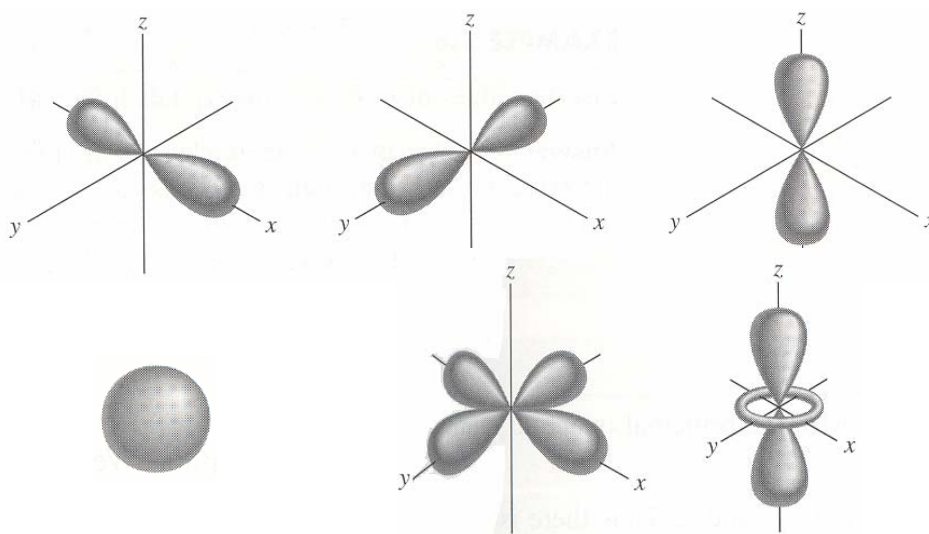
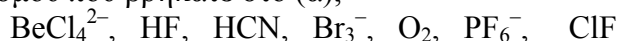
1. Το κατιόν A^{2+} ενός ατόμου A στη θεμελιώδη κατάσταση έχει δύο ηλεκτρόνια με $n = 1$, οκτώ ηλεκτρόνια με $n = 2$, δεκαοκτώ ηλεκτρόνια με $n = 3$ και οκτώ ηλεκτρόνια με $n = 4$.

- (α) Ποιος είναι ο ατομικός αριθμός του στοιχείου;
(β) Πόσα s , πόσα p και πόσα d ηλεκτρόνια διαθέτει το άτομο A.
(γ) Πρόκειται για μέταλλο, αμέταλλο ή μεταλλοειδές;
(δ) Ποιος είναι ο τύπος της ένωσης του A με οξυγόνο και ποιος με χλώριο;
(ε) Ο δεσμός στις ενώσεις του A με O και Cl είναι ιοντικός ή ομοιοπολικός;

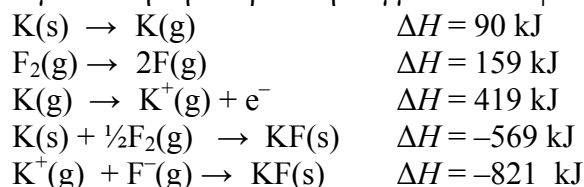
2. Υπολογίστε τη συγκέντρωση $[OH^-]$, το pH και το βαθμό ιοντισμού ενός υδατικού διαλύματος αμμωνίας 0,20 M.

3. (α) Χαρακτηρίστε τα εικονιζόμενα ατομικά τροχιακά και δώστε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών που προκύπτουν από κάθε δυνατό συνδυασμό των τροχιακών αυτών.

(β) Σε ποια από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα το κεντρικό άτομο εμφανίζει κάποιον από τους τύπους υβριδισμού που βρήκατε στο (α);



4. Χρησιμοποιήστε τον κύκλο των Born – Haber και τα ακόλουθα δεδομένα για το KF προκειμένου να υπολογίσετε την ηλεκτρονική συγγένεια του φθορίου:



5. Ποια είναι η ισχυρότερη βάση σε κάθε ζεύγος;

- (α) HSO_3^- ή HSO_4^- (β) Br^- ή F^-

6. Για καθένα από τα παρακάτω αποφανθείτε αν το pH είναι μεγαλύτερο του 7, μικρότερο του 7 ή ίσο με 7:

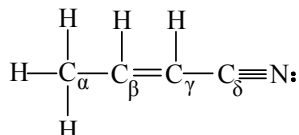
(α) Αναμιγνύονται ίσοι όγκοι οξικού οξέος 0,10 M και υδροξειδίου του καλίου 0,10 M.

(β) 25 mL διαλύματος αμμωνίας 0,015 M αναμιγνύονται με 25 mL διαλύματος υδροχλωρικού οξέος 0,015 M.

7. (α) Ποιον τύπο υβριδικών τροχιακών χρησιμοποιεί καθένα από τα άτομα άνθρακα α, β, γ και δ στην παρακάτω ένωση;

(β) Ποιες είναι κατά προσέγγιση οι τιμές των γωνιών $C_\alpha C_\beta C_\gamma$, $C_\beta C_\gamma C_\delta$ και $C_\gamma C_\delta N$;

(γ) Πόσοι σ και πόσοι π δεσμοί υπάρχουν στην ένωση;



8. Συγκρίνετε τα μήκη των δεσμών C–O στο μυρμηκικό ιόν, HCO_2^- , στη μεθανόλη, CH_3OH , και στο ανθρακικό ιόν CO_3^{2-} . Σε ποια περίπτωση το μήκος του δεσμού C–O προβλέπεται να είναι μεγαλύτερο; Σε ποια μικρότερο;

Υπόδειξη: Χρησιμοποιείτε δομές Lewis

9. Δώστε το είδος της ισομέρειας και σχεδιάστε όλα τα δυνατά ισομερή που μπορεί να δώσει το επίπεδο τετραγωνικό σύμπλοκο $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})\text{Br}]$

10. Στο Εργαστήριο προσδιορίσατε ογκομετρικά τα ιόντα $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ σε 20,0 mL διαλύματος, χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα KMnO_4 0,1000 N.

(α) Αναφέρετε όλες τις χημικές ενώσεις που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό αυτό, καθώς και το ρόλο που έπαιξαν.

(β) Διατυπώστε την τελική ιοντική εξίσωση και, από αυτή, βρείτε την μοριακή εξίσωση για την αντίδραση που λαμβάνει χώρα.

(γ) Πώς αναγνωρίσατε το τελικό σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης;

(δ) Αν κατά μέσον όρο καταναλώσατε 18,4 mL διαλύματος KMnO_4 , πόσα mg Fe περιείχε το δείγμα σας;

Όσα δεδομένα χρειάζεστε, 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 κατιόν A^{2+} διαθέτει 36 ηλεκτρόνια. Άρα, το άτομο A έχει 38 ηλεκτρόνια. Επειδή ο ατομικός αριθμός συμπίπτει με τον αριθμό ηλεκτρονίων του ουδέτερου ατόμου, θα είναι $Z = 38$ (στρόντιο Sr)

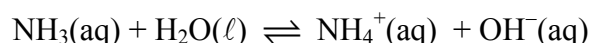
(β) Η ηλεκτρονική δομή του Sr είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 5s^2 \Rightarrow 10 s$ ηλεκτρόνια, $18 p$ ηλεκτρόνια και $10 d$ ηλεκτρόνια.

(γ) Το Sr, ως στοιχείο της Ομάδας ΙΙΑ, είναι μέταλλο (αλκαλική γαία)

(δ) Τα στοιχεία ΙΙΑ έχουν μοναδικό αριθμό οξείδωσης το +2 \Rightarrow η ένωση με οξυγόνο έχει τύπο AO (SrO) και η ένωση με Cl, ACl_2 (SrCl₂).

(ε) Επειδή η ηλεκτραρνητικότητα του A είναι πολύ χαμηλή, σε αντίθεση με την υψηλή ηλεκτραρνητικότητα του O και του Cl, οι δεσμοί του A με O και Cl θα είναι ιοντικοί.

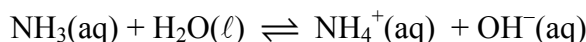
2. Γράφουμε την εξίσωση για την ισορροπία



Γράφουμε την έκφραση για τη σταθερά K_b

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Θέτουμε τη συγκέντρωση $[OH^-]$ στη θέση ισορροπίας ίση με $x M$, οπότε έχουμε:



Αρχικές συγκεντρώσεις	0,20 M	0	0
Μεταβολές λόγω διάστασης	-x M	+x M	+x M
Συγκεντρώσεις ισορροπίας	(0,20 - x) M	x M	x M

Αντικαθιστούμε τις συγκεντρώσεις στην έκφραση της K_b :

$$K_b = \frac{x \cdot x}{0,20 - x} = 1,8 \times 10^{-5}$$

Επειδή $C/K_b > 100$, χρησιμοποιούμε την προσέγγιση $0,20 - x \approx 0,20$ και λύνουμε την εξίσωση $x^2 = 0,20(1,8 \times 10^{-5}) \Rightarrow x = 1,9 \times 10^{-3} M$ (η αρνητική ρίζα απορρίπτεται)

Άρα: $[OH^-] = 1,9 \times 10^{-3} M \Rightarrow pOH = 3,00 - \log 1,9 = 2,72 \Rightarrow pH = 14,00 - 2,72 = 11,28$

Εξ ορισμού, ο βαθμός ιοντισμού ισούται με $x /$ αρχική συγκέντρωση \Rightarrow

$$\text{βαθμός ιοντισμού} = 1,9 \times 10^{-3} / 0,20 = 0,0095 = 0,95\%$$

3. (α) Βάσει του σχήματος και των αξόνων x, y, z , τα εικονιζόμενα τροχιακά χαρακτηρίζονται κατά σειρά ως εξής: $p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ και s .

Από τους συνδυασμούς αυτών των τροχιακών μπορούν να προκύψουν τα ακόλουθα υβριδικά τροχιακά: $sp, sp^2, sp^3, dsp^2, sp^3d, sp^3d^2$.

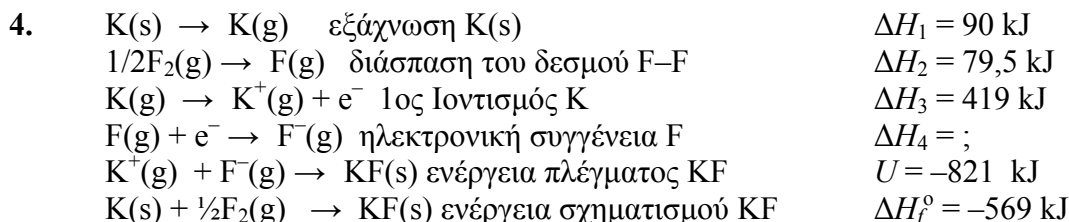
(β) Τα μόρια HF, O₂ και ClF είναι γραμμικά και ο σχηματισμός τους δεν απαιτεί ερμηνεία βάσει υβριδισμού.

BeCl_4^{2-} (Στη δομή Lewis, το Be περιβάλλεται από 4 δεσμικά ζεύγη $e \Rightarrow$ γενικός τύπος $\text{AB}_4 \Rightarrow sp^3$ υβριδισμός)

HCN (Στη δομή Lewis $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$, ο C συνδέεται με 2 άτομα \Rightarrow γενικός τύπος $\text{AB}_2 \Rightarrow sp$ υβριδισμός)

Br_3^- (Στη δομή Lewis, το κεντρικό άτομο Br περιβάλλεται από 5 ζεύγη e (2 δεσμικά και 3 μονήρη) \Rightarrow γενικός τύπος $\text{AB}_2\text{E}_3 \Rightarrow sp^3d$ υβριδισμός)

PF_6^- (Στη δομή Lewis, ο P περιβάλλεται από 6 δεσμικά ζεύγη $e \Rightarrow$ γενικός τύπος $\text{AB}_6 \Rightarrow sp^3d^2$ υβριδισμός)



Σύμφωνα με το νόμο του Hess, θα ισχύει:

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + U$$

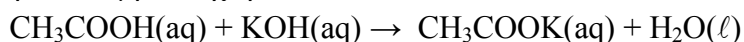
$$\Rightarrow -569 \text{ kJ} = (90 + 79,5 + 419 + \Delta H_4 - 821) \text{ kJ} \Rightarrow \Delta H_4 = -336 \text{ kJ}$$

5. Σύμφωνα με τη θεωρία των Brønsted – Lowry, όσο πιο ισχυρό είναι ένα οξύ, τόσο πιο ασθενής είναι η συζυγής του βάση. Επομένως, για να δώσουμε την απάντηση, θα συγκρίνουμε τα αντίστοιχα οξέα κάθε ζεύγους.

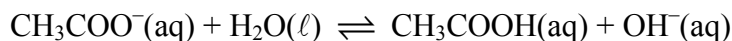
(α) Τα H_2SO_3 και H_2SO_4 είναι διπρωτικά και, σύμφωνα με τον γενικό τύπο των οξοοξέων, $(\text{HO})_m\text{YO}_n$, γράφονται ως εξής: $(\text{HO})_2\text{SO}$ και $(\text{HO})_2\text{SO}_2$. Επειδή το H_2SO_4 έχει ένα επιπλέον άτομο O είναι ισχυρότερο, δηλαδή $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{HSO}_3^- > \text{HSO}_4^-$.

(β) HBr και HF είναι δυαδικά οξέα του γενικού τύπου H-X . Η ισχύς αυτών των οξέων, όταν τα άτομα X είναι στοιχεία της ίδιας ομάδας, αυξάνεται ανάλογα με το μέγεθος του X . Επειδή $\text{Br} > \text{F}$, θα είναι $\text{HBr} > \text{HF}$ και $\text{F}^- > \text{Br}^-$.

6. (α) Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι

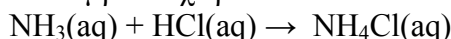


Επειδή έχουμε ίσους όγκους, ίδιες συγκεντρώσεις διαλυμάτων και η αναλογία αντιδρώντων είναι 1 : 1, στο τέλος της αντίδρασης υπάρχει μόνο CH_3COOK . Το οξικό ανιόν, CH_3COO^- υδρολύεται:

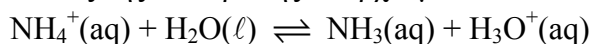


Επειδή παράγονται ιόντα OH^- (ισχυρή βάση), το διάλυμα θα είναι βασικό $\Rightarrow \text{pH} > 7$.

(β) Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι



Επειδή έχουμε ίσους όγκους, ίδιες συγκεντρώσεις διαλυμάτων και η αναλογία αντιδρώντων είναι 1 : 1, στο τέλος της αντίδρασης υπάρχει μόνο NH_4Cl . Το ιόν αμμωνίου, NH_4^+ υδρολύεται:



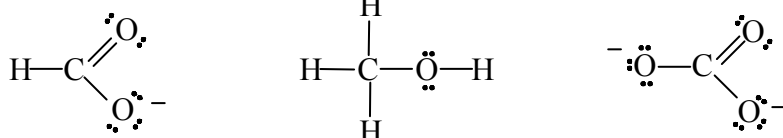
Επειδή παράγονται ιόντα H_3O^+ (ισχυρό οξύ), το διάλυμα θα είναι όξινο $\Rightarrow \text{pH} < 7$.

7. (α) Το άτομο C_α συνδέεται με τέσσερα άλλα άτομα και επομένως είναι του γενικού τύπου $AB_4 \Rightarrow$ υβριδισμός sp^3 . Το άτομο C_β συνδέεται με τρία άλλα άτομα και επομένως είναι του γενικού τύπου $AB_3 \Rightarrow$ υβριδισμός sp^2 . Ομοίως και το C_γ . Το άτομο C_δ συνδέεται με δύο άλλα άτομα και επομένως είναι του γενικού τύπου $AB_2 \Rightarrow$ υβριδισμός sp .

(β) Οι γωνίες $C_\alpha C_\beta C_\gamma$ και $C_\beta C_\gamma C_\delta$, λόγω sp^2 υβριδισμού των ατόμων C_β και C_γ , θα είναι περίπου 120° . Η γωνία $C_\gamma C_\delta N$, θα είναι πρακτικά 180° , λόγω του sp υβριδισμού του ατόμου C_δ .

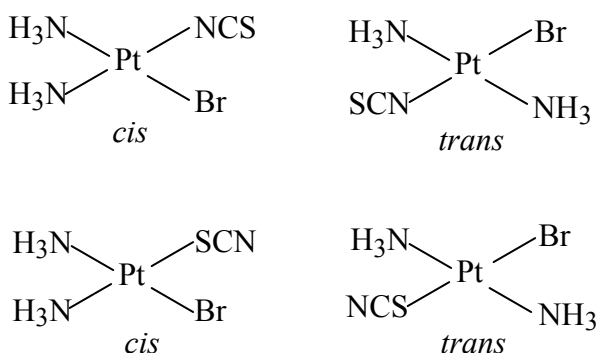
(γ) Κάθε απλός δεσμός είναι ένας σ δεσμός. Κάθε διπλός δεσμός αποτελείται από έναν σ και έναν π δεσμό και κάθε τριπλός δεσμός αποτελείται από έναν σ και δύο π δεσμούς. Έτσι, συνολικά έχουμε: 9 σ δεσμούς και 3 π δεσμούς.

8. Οι δομές Lewis των δεδομένων ενώσεων είναι



Για το ιόν HCO_2^- υπάρχει ακόμα μία δομή συντονισμού με αποτέλεσμα η τάξη των δεσμών C–O να είναι 1,5 (1 σ δεσμός C–O και 0,5 π δεσμός). Στη μεθανόλη, CH_3OH , ο δεσμός C–O είναι ένας απλός σ δεσμός (τάξη δεσμού = 1). Στο ανθρακικό ιόν CO_3^{2-} υπάρχουν ακόμα δύο δομές συντονισμού με αποτέλεσμα η τάξη των δεσμών C–O να είναι 4/3 (1 σ δεσμός C–O και 1/3 π δεσμός). Επειδή όσο μεγαλύτερη είναι η τάξη ενός δεσμού, τόσο μικρότερος είναι ο δεσμός σε μήκος, μεγαλύτερο μήκος θα έχει ο δεσμός C–O στη μεθανόλη και μικρότερο στο μυρμηκικό ιόν.

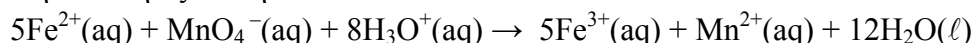
9. Το σύμπλοκο αυτό, όπως και το $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, θα εμφανίζει κατ' αρχήν γεωμετρική ισομέρεια (*cis* – *trans*). Επειδή ο υποκαταστάτης NCS^- μπορεί να συνδέεται με το κεντρικό μέταλλο τόσο από πλευράς N όσο και από πλευράς S, το δεδομένο σύμπλοκο θα εμφανίζει και ισομέρεια σύνδεσης. Έτσι θα έχουμε τα ακόλουθα τέσσερα ισομερή



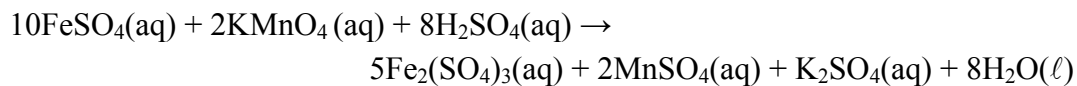
10. Το αναγωγικό μέσο (ογκομετρούμενη ουσία) ήταν ένα διάλυμα $FeSO_4$.

(α) $KMnO_4$ (οξειδωτικό, πρότυπο διάλυμα), H_2SO_4 (για τη δημιουργία ισχυρά όξινου διαλύματος), H_3PO_4 (για τη δέσμευση των ιόντων Fe^{3+} που σχηματίζονται κατά την αντίδραση προς άχρωμο σύμπλοκο, προκειμένου να διευκολυνθεί η παρατήρηση της χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο: $Fe^{3+}(aq) + 2PO_4^{3-}(aq) \rightarrow [Fe(PO_4)_2]^{3-}$ (άχρωμο)).

(β) Τελική ιοντική εξίσωση



Μοριακή εξίσωση



(γ) Το τελικό σημείο αναγνωρίζεται από το ελαφρό ρόδινο χρώμα που προσδίδει στο διάλυμα του FeSO_4 η ελάχιστη περίσσεια KMnO_4 (το KMnO_4 λειτουργεί ταυτόχρονα και ως δείκτης).

$$(\delta) \text{KMnO}_4 : N = n M \Rightarrow 0,1000 N = 0,02000 M$$

Όγκος KMnO_4 που καταναλώθηκε 18,4 mL

Όγκος FeSO_4 : 20,0 mL = 0,020 L

$$0,0184 \text{ L KMnO}_4 \times \frac{0,0200 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L KMnO}_4} \times \frac{5 \text{ mol FeSO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,00184 \text{ mol FeSO}_4$$

$$0,00184 \text{ mol FeSO}_4 \equiv 0,00184 \text{ mol Fe}$$

$$\Rightarrow 0,00184 \text{ mol Fe} \times 55,8 \text{ g / mol} = 0,102672 \text{ g Fe} = 0,103 \text{ g Fe}$$