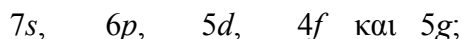


# ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

## ΘΕΜΑΤΑ

1. Ένας συμπληρωμένος με ηλεκτρόνια υποφλοιός ατόμου χαρακτηρίζεται από αυξημένη σταθερότητα.

(α) Με πόσα ηλεκτρόνια θεωρούνται συμπληρωμένοι οι υποφλοιοί



(β) Πόσους υποφλοιούς διαθέτει ο φλοιός ενός ατόμου με  $n = 4$ ; Πώς χαρακτηρίζεται ο καθένας από αυτούς;

**Σημείωση:** Απαιτείται **πλήρης** αιτιολόγηση. Ξερές απαντήσεις του τύπου «ο υποφλοιός  $2s$  θεωρείται συμπληρωμένος με 2 ηλεκτρόνια και ο  $3p$  με 6 ηλεκτρόνια», θεωρούνται ελλιπέστατες και δεν λαμβάνονται υπ' όψιν!

2. Το αντιμόνιο απαντάται στη φύση υπό μορφή δύο ισοτόπων. Το πρώτο έχει ατομική μάζα 120,9038 amu και το δεύτερο 122,9042 amu.

(α) Υπολογίστε την κλασματική αφθονία των δύο ισοτόπων του αντιμονίου.

(β) Γράψτε το σύμβολο για καθένα ισότοπο του αντιμονίου και βρείτε τον αριθμό των πρωτονίων και νετρονίων του πυρήνα καθενός ισότοπου.

3. Κατατάξτε τις χημικές οντότητες  $\text{Se}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{P}^{3-}$  και  $\text{Cl}$  κατά σειρά αυξανόμενου παραμαγνητισμού. Ποιες από αυτές δεν έλκονται (ή και απωθούνται ελαφρά) από ένα μαγνητικό πεδίο;

**Υπόδειξη:** Κατασκευάστε τα αντίστοιχα διαγράμματα ατομικών τροχιακών.

4. Βρείτε ποιο είναι το ισχυρότερο οξύ σε καθένα από τα παρακάτω ζεύγη:



5. (α) Ποια από τα παρακάτω μόρια, σε αέρια κατάσταση, αναμένεται να έχουν διπολική ροπή ίση με μηδέν;



(β) Σχεδιάστε για το μόριο  $\text{KrF}_2$  τις επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών, χρησιμοποιώντας τα σχετικά βέλη, και δικαιολογήστε τη συνολική διπολική ροπή που βρήκατε για το συγκεκριμένο μόριο.

6. Το αντιμόνιο καίγεται στον αέρα προς οξειδίο του αντιμονίου(III). Το οξειδίο αυτό, ως επαμφοτερίζον, διαλύεται τόσο σε ισχυρά οξέα, όσο και σε ισχυρές βάσεις.

(α) Διατυπώστε τις χημικές εξισώσεις για την καύση του αντιμονίου στον αέρα και την αντίδραση πλήρους εξουδετέρωσης του οξειδίου του αντιμονίου(III) σε υδροχλωρικό οξύ.

(β) Πόσα γραμμάρια αντιμονίου απαιτούνται για την παραγωγή 10,0 g οξειδίου του αντιμονίου(III);

7. Συμπληρώστε τον ακόλουθο πίνακα για τα διαλύματα (α), (β) και (γ) στους 25°C:

	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	pH	[OH <sup>-</sup> ]	pOH
(α)	$3,6 \times 10^{-5} M$			
(β)		4,90		
(γ)			$7,2 \times 10^{-9} M$	

Ποιο διάλυμα είναι περισσότερο όξινο;

8. Βρείτε ποια από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστή και ποια λάθος:

(α) Στα υδρίδια του αζώτου NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> και HN <sub>3</sub> , ο αριθμός οξειδώσεως του αζώτου είναι ο ίδιος.
(β) Το τυπικό βάρος του διυδρογονοφωσφορικού νατρίου είναι 131,0424 amu.
(γ) Τα οξείδια Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> είναι έγχρωμα, σε αντίθεση με το οξείδιο Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> που είναι άχρωμο.
(δ) Η αιθυλική αλκοόλη, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH, ζέει σε υψηλότερη θερμοκρασία από τη μεθυλική αλκοόλη, CH <sub>3</sub> OH.
(ε) Κατά τη μετατροπή των χρωμικών ιόντων σε διχρωμικά σε όξινο διάλυμα, ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου μεταβάλλεται.

9. Η ένωση σύνταξης εξακυανοσιδηρικό(II) κάλιο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του κυανού του Βερολίνου. Σχεδιάστε την κατανομή των *d* ηλεκτρονίων στο σύμπλοκο εξακυανοσιδηρικό(II) ιόν χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου.

Είναι το ιόν διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό;

10. Στην ετικέτα μιας αποθεματικής φιάλης διαλύματος θειικού οξέος αναγράφονται, μεταξύ των άλλων, και τα εξής στοιχεία:

$d = 1,650 \text{ g/mL}$ , Περιεκτικότητα 82% *m/m*, Μοριακό Βάρος 98,08 amu. Υπολογίστε τη molarity του διαλύματος.

Αναφέρετε τρία ακόμα **σημαντικά** δεδομένα που πρέπει να αναγράφονται πάνω στη συγκεκριμένη αποθεματική φιάλη.

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! Στις χημικές εξισώσεις, σημειώστε τις ενδείξεις φάσεων (s, g, aq κ.λπ.)

☺ Καλή επιτυχία.

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. (α) Ο αριθμός των τροχιακών ενός υποφλοιού δεδομένου  $\ell$  συμπίπτει με το σύνολο των τιμών που λαμβάνει ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός  $m_\ell$ , δηλαδή  $2\ell + 1$ . Εξάλλου, κάθε τροχιακό μπορεί να δεχθεί το πολύ 2 ηλεκτρόνια. Επίσης, για τους υποφλοιούς  $s, p, d, f$  και  $g$  οι τιμές του  $\ell$  είναι κατά σειρά 0, 1, 2, 3, 4. Έτσι έχουμε:

Υποφλοιός	$s$	$p$	$d$	$f$	$g$
τιμή του $\ell$	0	1	2	3	4
$2\ell + 1$	1	3	5	7	9
Μέγιστος αριθμός ηλεκτρονίων	2	6	10	14	18

(β) Ο αριθμός των υποφλοιών ενός φλοιού με κύριο κβαντικό αριθμό  $n$  ισούται με  $n$ , δηλαδή όσος και ο αριθμός των τιμών του  $\ell$ , που είναι 0, 1, 2, 3, ...  $n - 1$ . Άρα, ο φλοιός ενός ατόμου με  $n = 4$  διαθέτει τέσσερις υποφλοιούς, αφού οι τιμές του  $\ell$  είναι τέσσερις (0, 1, 2 και 3). Οι χαρακτηρισμοί των υποφλοιών προκύπτουν ως εξής:

Για  $n = 4$  και  $\ell = 0$  έχουμε τον υποφλοιό  $4s$ .

Για  $n = 4$  και  $\ell = 1$  έχουμε τον υποφλοιό  $4p$ .

Για  $n = 4$  και  $\ell = 2$  έχουμε τον υποφλοιό  $4d$ .

Για  $n = 4$  και  $\ell = 3$  έχουμε τον υποφλοιό  $4f$ .

2. (α) Από τον Π.Π. βρίσκουμε ότι το ατομικό βάρος του αντιμονίου είναι 121,760 amu. Αν  $x$  η ζητούμενη κλασματική αφθονία του πρώτου ισοτόπου, η κλασματική αφθονία του δεύτερου ισοτόπου θα είναι  $(1 - x)$  και θα ισχύει η εξίσωση

$$(120,9038x)\text{amu} + 122,9042(1 - x)\text{amu} = 121,760 \text{ amu}$$

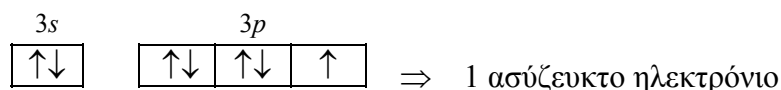
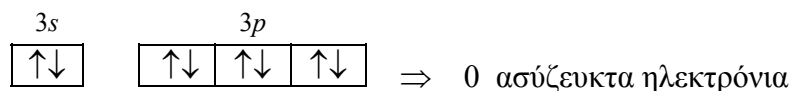
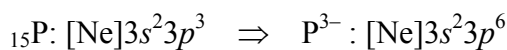
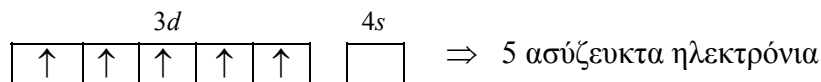
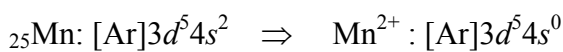
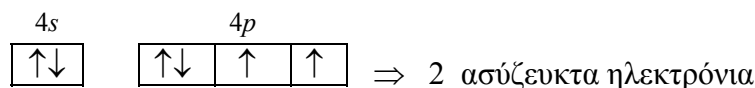
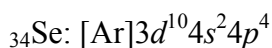
Λύνοντας ως προς  $x$  βρίσκουμε:  $x = 0,5719$  και  $(1 - x) = 0,4281$ .

Άρα, η κλασματική αφθονία του ισοτόπου του αντιμονίου με ατομική μάζα 120,9038 amu είναι 0,5719 ή 57,19% και του ισοτόπου με ατομική μάζα 122,9042 amu είναι 0,4281 ή 42,81%.

(β) Από τον Π.Π. βρίσκουμε επίσης ότι ο ατομικός αριθμός του αντιμονίου είναι 51. Εξάλλου, επειδή ο μαζικός αριθμός ενός νουκλιδίου αποτελεί μια ακέραιη προσέγγιση της ατομικής μάζας, ο μαζικός αριθμός  $A$  του πρώτου ισοτόπου είναι 121 και του δεύτερου 123. Έτσι, τα δύο ισότοπα είναι το  $^{121}_{51}\text{Sb}$  και  $^{123}_{51}\text{Sb}$ .

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 51 πρωτόνια και 70 νετρόνια, και στον πυρήνα του δεύτερου ισοτόπου υπάρχουν 51 πρωτόνια και 72 νετρόνια.

3. Ο παραμαγνητισμός αυξάνεται κατά την ίδια σειρά που αυξάνεται και ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων των χημικών οντοτήτων. Για να βρούμε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων μιας χημικής οντότητας, κατασκευάζουμε, με βάση την ηλεκτρονική της δομή, το αντίστοιχο διάγραμμα ατομικών τροχιακών του φλοιού σθένους. Θα είναι



$\Rightarrow$  Η ζητούμενη κατάταξη είναι  $\text{P}^{3-} < \text{Cl} < \text{Se} < \text{Mn}^{2+}$ .

Από το μαγνητικό πεδίο δεν έλκονται (ή και απωθούνται ελαφρά) οι διαμαγνητικές χημικές οντότητες, δηλαδή αυτές που δεν διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Εν προκειμένω, το ιόν  $\text{P}^{3-}$ .

4. (α) Πρόκειται για οξέα που ανήκουν στην κατηγορία των ομοιοπολικών δυαδικών υδριδίων. Η ισχύς αυτών των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα ( $X$ ) των ατόμων που συνδέονται με το H. Επίσης, αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα του Π.Π., παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων.

Το S και ο P ανήκουν στην ίδια περίοδο. Επειδή  $X_S > X_P$ , θα είναι  $\text{H}_2\text{S} > \text{PH}_3$ .

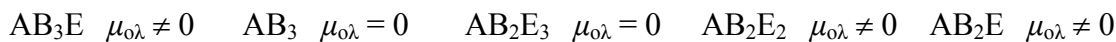
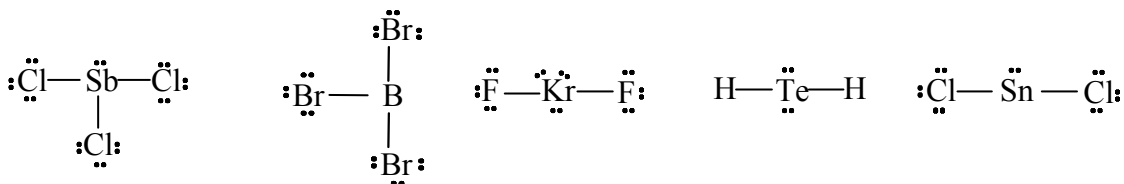
(β) Όπως στο (α) (δυαδικά υδρίδια): Το Se και το I ανήκουν σε διαφορετική ομάδα και διαφορετική περίοδο. Έτσι η σύγκριση των υδριδίων τους ως οξέων γίνεται έμμεσα. Δηλαδή, αφού  $\text{HBr} > \text{H}_2\text{Se}$  (ίδια περίοδος) και  $\text{HI} > \text{HBr}$  (ίδια ομάδα), κατά μείζονα λόγο θα είναι  $\text{HI} > \text{H}_2\text{Se}$ .

(γ) Εδώ έχουμε οξοοξέα του ίδιου κεντρικού στοιχείου (As), για τα οποία γνωρίζουμε ότι η όξινη ισχύς αυξάνεται παράλληλα με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το κεντρικό στοιχείο. Άρα,  $\text{H}_3\text{AsO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_3$ .

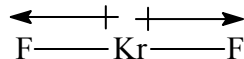
(δ) Πρόκειται για οξοοξέα διαφορετικών στοιχείων αλλά της ίδιας δομής, οπότε η όξινη ισχύς αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα ( $X$ ) του κεντρικού στοιχείου. Επειδή  $X_{\text{As}} > X_{\text{Sb}}$  (ίδια ομάδα), θα είναι  $\text{H}_3\text{AsO}_3 > \text{H}_3\text{SbO}_3$ .

5. (α) Γνωρίζουμε ότι τα μόρια του γενικού τύπου  $\text{AB}_n$  ( $n = 2 - 6$ ) είναι τελείως συμμετρικά και οι επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών αλληλοαναιρούνται, οπότε  $\mu_{\text{ολ}} = 0$ . Αντίθετα, μόρια του γενικού τύπου  $\text{AB}_n\text{E}_m$  (με εξαίρεση τα  $\text{AB}_2\text{E}_3$ , και  $\text{AB}_4\text{E}_2$ ) έχουν  $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$ . (E = μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων).

Γράφουμε τις δομές Lewis των μορίων και με τη βοήθεια της θεωρίας VSEPR βρίσκουμε τους γενικούς τους τύπους. Από τους γενικούς τύπους, με βάση τα παραπάνω που αναφέραμε, βρίσκουμε:

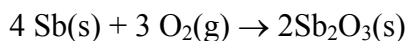


(β) Το  $\text{KrF}_2$ , ως μόριο του γενικού τύπου  $\text{AB}_2\text{E}_3$ , είναι γραμμικό. Επίσης, το F είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Kr  $\Rightarrow$

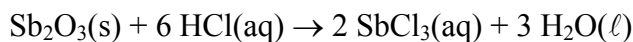


Επειδή οι επιμέρους διπολικές ροπές είναι ίσες και αντίθετες, δίνουν  $\mu_{\text{ολ}} = 0$ .

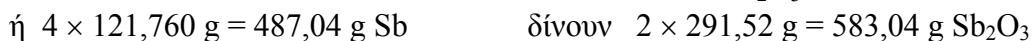
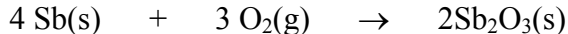
6. Σύμφωνα με τα δεδομένα θα έχουμε:



Ως επαμφοτερίζον οξειδίο, το  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  με οξέα θα αντιδρά όπως μια βάση ή ένα βασικό οξειδίο, δηλαδή θα δίνει άλας και νερό:



(β) Τα ατομικά βάρη των Sb και O είναι 121,760 και 15,9994, αντίστοιχα. Άρα, 1 mol Sb = 121,760 g και 1 mol  $\text{Sb}_2\text{O}_3 = [(2 \times 121,760) + (3 \times 15,9994)] \text{ g} = 291,52 \text{ g}$



Άρα,  $x = [(487,04 \text{ g Sb}) \times 10,0 \text{ g Sb}_2\text{O}_3] / 583,04 \text{ g Sb}_2\text{O}_3 = 8,35 \text{ g Sb}$

8. Οι σχέσεις που θα χρειασθούμε είναι:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}}$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14,00 \quad \text{και} \quad [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-14}$$

$$(\alpha) \text{pH} = -\log[3,6 \times 10^{-5}] = 5 - \log 3,6 = 4,44$$

$$[\text{OH}^-] = (1,0 \times 10^{-14}) / (3,6 \times 10^{-5}) = 2,8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 14,00 - \text{pH} = 14,00 - 4,44 = 9,56$$

$$(\beta) [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-4,90} = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = (1,0 \times 10^{-14}) / (1,3 \times 10^{-5}) = 7,7 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 14,00 - \text{pH} = 14,00 - 4,90 = 9,10$$

$$(\gamma) \text{pOH} = -\log[7,2 \times 10^{-9}] = 9 - \log 7,2 = 8,14$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = (1,0 \times 10^{-14}) / (7,2 \times 10^{-9}) = 1,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 14,00 - \text{pOH} = 14,00 - 8,14 = 5,86$$

	[H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> ]	pH	[OH <sup>-</sup> ]	pOH
(α)	$3,6 \times 10^{-5} M$	4,44	$2,8 \times 10^{-10} M$	9,56
(β)	$1,3 \times 10^{-5} M$	4,90	$7,7 \times 10^{-10} M$	9,10
(γ)	$1,4 \times 10^{-6} M$	5,86	$7,2 \times 10^{-9} M$	8,14

Πιο όξινο είναι το διάλυμα με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση ιόντων H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ή το χαμηλότερο pH, δηλαδή το διάλυμα (α).

9. (α) Λάθος. Το άζωτο είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H και άρα ο αριθμός οξείδωσης (α.ο.) του H είναι +1.

Ο α.ο. του N στην NH<sub>3</sub> υπολογίζεται από τη σχέση  $x + 3(+1) = 0 \Rightarrow x = -3$

Ο α.ο. του N στην N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> υπολογίζεται από τη σχέση  $2x + 4(+1) = 0 \Rightarrow x = -2$

Ο α.ο. του N στην HN<sub>3</sub> υπολογίζεται από τη σχέση  $1 + 3x = 0 \Rightarrow x = -1/3$

(β) Λάθος. Ο χημικός τύπος του διυδρογονοφωσφορικού νατρίου είναι NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Αθροίζουμε τις μάζες όλων των ατόμων που υπάρχουν στον τύπο NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Έτσι έχουμε: 1 Na (22,9898 amu), 2 H (2 × 1,00794 amu = 2,01588 amu), 1 P (30,9738 amu), 4 O (4 × 15,9994 amu = 63,9976 amu) ⇒ τυπική μάζα NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 119,9771 amu.

(γ) Σωστή. Το Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ένωση του Sc<sup>3+</sup>, ενώ το Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> είναι ενώσεις των Mn<sup>3+</sup> και Fe<sup>3+</sup>, αντίστοιχα. Το Sc<sup>3+</sup> δεν διαθέτει καθόλου *d* ηλεκτρόνια. Το Mn<sup>3+</sup> έχει τέσσερα *d* ηλεκτρόνια και ο Fe<sup>3+</sup> πέντε *d* ηλεκτρόνια. Το χρώμα των συμπλόκων των μεταβατικών μετάλλων οφείλεται κατά βάση στη μεταπήδηση ηλεκτρονίων μεταξύ *d* τροχιακών διαφορετικής ενέργειας. Αν δεν υπάρχουν *d* ηλεκτρόνια, αυτό δεν μπορεί να συμβεί και οι ενώσεις εμφανίζονται άχρωμες.

(δ) Σωστή. Τόσο η CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH όσο και η CH<sub>3</sub>OH, λόγω της ομάδας -OH, μπορούν να σχηματίσουν 2 δεσμούς υδρογόνου με δύο γειτονικά τους μόρια. Όμως στην αιθυλική αλκοόλη, εξαιτίας της μεγαλύτερης μοριακής της μάζας, οι δυνάμεις London είναι ισχυρότερες από ό,τι στη μεθυλική αλκοόλη. Ισχυρότερες διαμοριακές δυνάμεις σημαίνει και υψηλότερο σημείο ζέσεως.

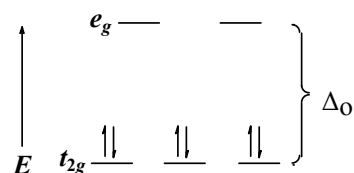
(ε) Λάθος. Βλ. Εργαστηριακή Άσκηση (Ισορροπία χρωμικών διχρωμικών). Στο χρωμικό ιόν, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου είναι  $x + 4(-2) = -2 \Rightarrow x = +6$ . Ομοίως και στο διχρωμικό ιόν, Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

9. Το εξακυανοσιδηρικό(II) ιόν έχει τον τύπο [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>. Κεντρικό μεταλλικό ιόν είναι το Fe<sup>2+</sup> με ηλεκτρονική δομή [Ar]3d<sup>6</sup>, δεδομένου ότι η ηλεκτρονική δομή του Fe είναι [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>.

Το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό, αφού ο αριθμός σύνταξης του Fe<sup>2+</sup> είναι 6.

Το ιόν CN<sup>-</sup>, ως υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό των *d* ενεργειακών επιπέδων ( $\Delta_o > P$ ).

Συνεπώς, η κατανομή των έξι *d* ηλεκτρονίων θα έχει ως εξής:



Παρατηρούμε ότι το σύμπλοκο [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup> δεν διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια και άρα είναι διαμαγνητικό.

10. (α) Ο πιο απλός τρόπος εν προκειμένω είναι η μέθοδος των συντελεστών μετατροπής. Με βάση τους ορισμούς της πυκνότητας, της περιεκτικότητας % *m/m* και της molarity θα έχουμε:

$$\frac{82 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{100 \text{ g διαλύματος}} \times \frac{1,650 \text{ g διαλύματος}}{1 \text{ mL}} \times \frac{1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4}{98,08 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1,00 \text{ L}}$$

= 13,8 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / L ή 14 M (2 σημαντικά ψηφία)

(β)

(1) Ονομασία και χημικός τύπος

(2) Σύμβολα κινδύνων (το πυκνό H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> είναι πολύ διαβρωτικό και προκαλεί εγκαύματα στο δέρμα)

(3) Ιδιότητες