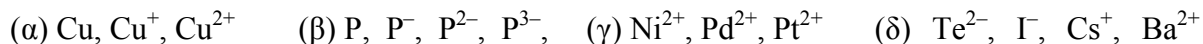


# ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

## ΘΕΜΑΤΑ

1. Για καθεμιά από τις ακόλουθες ομάδες, τοποθετήστε τα άτομα και / ή τα ιόντα κατά σειρά ελαττούμενου μεγέθους (από το μεγαλύτερο προς το μικρότερο)



2. Ποια από τις χημικές οντότητες CN και NO μπορεί να κερδίσει ευκολότερα ένα ηλεκτρόνιο; Εξηγήστε βάσει της θεωρίας των μοριακών τροχιακών.

3. (α) Σχεδιάστε όλους τους δυνατούς τύπους συντονισμού για το μόριο XeOF<sub>2</sub>

(β) Ποιος τύπος δείχνει την καλλίτερη κατανομή φορτίων στο μόριο;

(γ) Προβλέψτε τη γεωμετρία του μορίου.

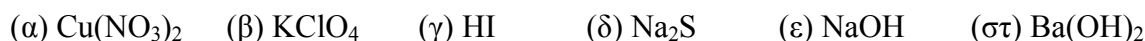
(δ) Τι είδους υβριδικά τροχιακά χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο;

4. Το μέταλλο τιτάνιο έχει μια ενδοκεντρωμένη κυβική μοναδιαία κυψελίδα. Η πυκνότητα του τιτανίου είναι 4,50 g/cm<sup>3</sup>. Υπολογίστε το μήκος της ακμής της μοναδιαίας κυψελίδας, καθώς και την ακτίνα του ατόμου του τιτανίου σε pm.

5. Αιτιολογήστε τις παρακάτω διαφορές σε φυσικές ιδιότητες που παρατηρούνται για τις ενώσεις CSe<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> και CO<sub>2</sub> :

	CSe <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
Φυσική κατάσταση	Υγρό	Υγρό	Αέριο
Σημείο ζέσεως (°C)	125	46,5	-57,6 / 5 atm
Σημείο τήξεως (°C)	-45,5	-111,6	εξαχνώνεται στους -78,5°C

6. Χωρίς να κάνετε εκτενείς αριθμητικούς υπολογισμούς, κατατάξτε τα ακόλουθα υδατικά διαλύματα, συγκεντρώσεως 0,10 M το καθένα, κατά σειρά ελαττούμενου pH (από το μεγαλύτερο pH προς το μικρότερο) :



7. Το σύμπλοκο PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> είναι διαμαγνητικό. Προβλέψτε τη γεωμετρία του.

8. Θέλετε να παρασκευάσετε 2,50 × 10<sup>2</sup> mL διαλύματος θειικού νατρίου συγκέντρωσης 2,40 M.

(α) Πόσα γραμμάρια θειικού νατρίου θα ζυγίσετε;

(β) Πόση είναι η molality του διαλύματος, αν η πυκνότητά του είναι 1,125 g/mL;

9. Πόσα moles υδροξειδίου του νατρίου πρέπει να προστεθούν σε 1,0 L διαλύματος οξικού οξέος 2,0 M για να προκύψει ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει pH = 5,00;

10. Αναμιγνύετε δύο δείγματα νερού, A και B. Το A έχει όγκο 250 mL και ολική σκληρότητα 340 αμερικανικούς βαθμούς και το B έχει όγκο 400 mL και ολική σκληρότητα 280 αμερικανικούς βαθμούς. (α) Πόση είναι η σκληρότητα του μίγματος σε Αμερικανικούς βαθμούς σκληρότητας;

(β) Πόσα mL διαλύματος EDTA 0,0100 M θα απαιτηθούν για τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός δείγματος νερού 50,0 mL από το παραπάνω μίγμα;

**Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!  
Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν. ☺ Καλή επιτυχία**

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

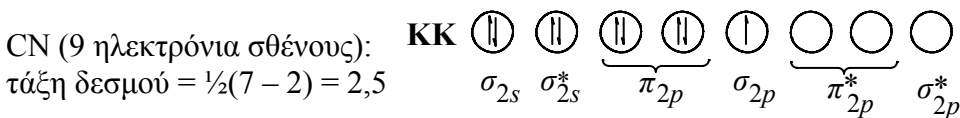
1. (α) Ένα κατιόν είναι μικρότερο από το ουδέτερο άτομο επειδή τα λιγότερα ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρότερα από το αμετάβλητο πυρηνικό φορτίο. Ανάλογα ισχύουν για ένα κατιόν με φορτίο +2 σε σχέση με ένα κατιόν με φορτίο +1. Άρα,  $\text{Cu} > \text{Cu}^+ > \text{Cu}^{2+}$ .

(β) Ένα ανιόν είναι μεγαλύτερο από το ουδέτερο άτομο. Όσο περισσότερα ηλεκτρόνια προστίθενται στο άτομο, τόσο λιγότερο ισχυρά έλκονται από το αμετάβλητο πυρηνικό φορτίο, ενώ ταυτόχρονα ενισχύονται και οι απώσεις. Έτσι το ανιόν διαστέλλεται. Άρα,  $\text{P}^{3-} > \text{P}^{2-} > \text{P}^- > \text{P}$ .

(γ) Μέσα σε μια ομάδα, οι ιοντικές ακτίνες αυξάνονται από πάνω προς τα κάτω λόγω της προσθήκης ηλεκτρονικών φλοιών (όπως οι ατομικές ακτίνες). Άρα,  $\text{Pt}^{2+} > \text{Pd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

(δ) Τα ιόντα αυτά είναι ισοηλεκτρονικά με δομή  $[\text{Xe}]$ . Άρα, οι ιοντικές ακτίνες ελαττώνονται, καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός  $\Rightarrow {}_{52}\text{Te}^{2-} > {}_{53}\text{I}^- > {}_{55}\text{Cs}^+ > {}_{56}\text{Ba}^{2+}$  (Σελ. 357, Ασκήσεις 9.5, 9.6 και 9.7).

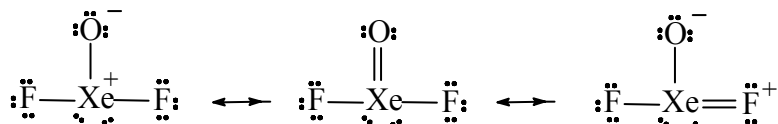
2. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.35 και το Παράδειγμα 10.8 (Σελ. 425), τα διαγράμματα τροχιακών και οι τάξεις δεσμών για τα CN και NO είναι



Για το  $\text{CN}^-$ , το επιπλέον ηλεκτρόνιο προστίθεται σε δεσμικό τροχιακό ( $\sigma_{2p}$ ) και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού =  $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$ .

Αντίθετα, για το  $\text{NO}^-$  το επιπλέον ηλεκτρόνιο προστίθεται σε αντιδεσμικό ( $\pi_{2p}^*$ ) τροχιακό και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού =  $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$ . Αυτό σημαίνει ότι ευνοείται ο σχηματισμός του  $\text{CN}^-$  (μεγαλύτερη τάξη δεσμού).

3. (α) Αρχικά εργαζόμαστε όπως στο Παράδειγμα 9.11 (Σελ. 375).  $\Rightarrow$



(β) Ο τρίτος τύπος είναι ελάχιστα πιθανός επειδή έχει θετικό τυπικό φορτίο στο F που είναι το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο (Σελ. 374).  $\Rightarrow$  Ο μεσαίος τύπος, χωρίς τυπικά φορτία, βρίσκεται πιο κοντά στην πραγματική ηλεκτρονική κατανομή (Παράδειγμα 9.11).

(γ) Γενικός τύπος  $\text{AX}_3\text{E}_2 \Rightarrow$  διευθέτηση ηλεκτρονικών ζευγών: τριγωνική διπυραμιδική  $\Rightarrow$  μοριακή γεωμετρία: σχήμα T (Σελ. 400)

(δ) Πίνακας 10.2 (Σελ. 411)  $\Rightarrow$  υβριδισμός  $sp^3d$

4. Θα χρησιμοποιήσουμε τον τύπο που βρήκαμε στην Άσκηση 11.12 (βλ. και Παράδειγμα 11.11).

$$d = \frac{n M}{N_A V} \Rightarrow V = \frac{n M}{N_A d}$$

Είναι  $n = 2$  άτομα (κυβική ενδοκεντρική κυψελίδα),  $d = 4,50 \text{ g/cm}^3$ ,  $M = 47,867 \text{ g/mol}$ ,  $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα / mol}$ ,  $V =$  ;

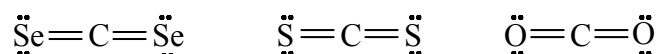
$$\Rightarrow V = \frac{n M}{N_A d} = \frac{(2 \text{ άτομα}) \times (47,867 \text{ g/mol})}{(6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα/mol}) \times (4,50 \text{ g/cm}^3)} = 3,53 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$V = l^3 \Rightarrow l = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{35,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3} = 3,28 \times 10^{-8} \text{ cm} = 328 \text{ pm}$$

Αν  $\delta$  η διαγώνιος της κυβικής κυψελίδας και  $r$  η ακτίνα του ατόμου Ti, θα ισχύει  $\delta^2 = 3 l^2$  και  $\delta = 4 r$ , αφού κατά μήκος μιας διαγωνίου του κύβου έχουμε μια ολόκληρη σφαίρα ( $2 r$ ) και δύο μισές (ακόμα  $2 r$ ) (Βλ. Σχήμα 11.33, Σελ. 472)  $\Rightarrow$

$$\delta^2 = 3l^2 \Rightarrow \delta = l\sqrt{3} = 4r \Rightarrow r = \frac{l\sqrt{3}}{4} = \frac{3,28 \times 10^{-8} \sqrt{3} \text{ cm}}{4} = 1,42 \times 10^{-8} \text{ cm} = 142 \text{ pm}$$

5. Σύμφωνα με το Παράδειγμα 11.6 και την Άσκηση 11.6 (Σελ. 460, 461), θα έχουμε: Οι τύποι Lewis των δεδομένων ενώσεων είναι



$\Rightarrow$  Γενικός τύπος  $\text{AB}_2\text{E}_2 \Rightarrow$  ευθύγραμμο, μη πολικά μόρια  $\Rightarrow$  δεν υπάρχουν δυνάμεις διπόλου – διπόλου παρά μόνον δυνάμεις London, οι οποίες αυξάνουν σε ισχύ με αυξανόμενο μοριακό βάρος, δηλαδή κατά τη σειρά  $\text{CO}_2 < \text{CS}_2 < \text{CSe}_2$ . Όταν αυξάνει η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων έχουμε μεταβολή στη φυσική κατάσταση: αέριο  $\Rightarrow$  υγρό  $\Rightarrow$  στερεό, ελάττωση στην τάση ατμών, άνοδο στα σημεία ζέσεως και σημεία τήξεως, αύξηση του ιξώδους κ.λπ.

6. (α)  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ : άλας προερχόμενο από εξουδετέρωση ασθενούς βάσεως,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , από ισχυρό οξύ,  $\text{HNO}_3$ . Γι' αυτό υδρολύεται το κατιόν ( $\text{Cu}^{2+}$ ) και έτσι το διάλυμα έχει  $\text{pH} < 7$  (Παράδειγμα 16.6, Σελ. 698).

(β)  $\text{KClO}_4$ : άλας προερχόμενο από εξουδετέρωση ισχυρής βάσεως,  $\text{KOH}$ , από ισχυρό οξύ,  $\text{HClO}_4$ . Γι' αυτό δεν υδρολύεται ούτε το κατιόν ( $\text{K}^+$ ) ούτε το ανιόν ( $\text{ClO}_4^-$ ) και έτσι το διάλυμα έχει  $\text{pH} = 7$ .

(γ)  $\text{HI}$ : πολύ ισχυρό οξύ  $\Rightarrow \text{pH} = 1,00$

(δ)  $\text{Na}_2\text{S}$ : άλας προερχόμενο από εξουδετέρωση ισχυρής βάσεως,  $\text{NaOH}$ , από ασθενές οξύ,  $\text{H}_2\text{S}$ . Γι' αυτό υδρολύεται το ανιόν ( $\text{S}^{2-}$ ):  $\text{S}^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HS}^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$  και το  $\text{pH}$  θα είναι βασικό.

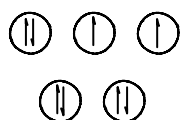
(ε)  $\text{NaOH}$ : πολύ ισχυρή βάση (πλήρης διάσταση)  $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 0,10 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 1,00 \Rightarrow \text{pH} = 13,00$

(στ)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ : πολύ ισχυρή βάση (πλήρης διάσταση)  $\Rightarrow [\text{OH}^-] = 0,20 \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} < 1,00 \Rightarrow$

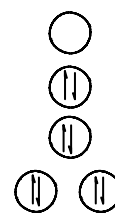
$\text{pH} > 13,00$ .

Η ζητούμενη κατάταξη είναι:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{Na}_2\text{S} > \text{KClO}_4 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 > \text{HI}$

7. Αφού το σύμπλοκο έχει αριθμό σύνταξης 4, η γεωμετρία του θα είναι είτε τετραεδρική είτε επίπεδη τετραγωνική. Η κατανομή των  $d$  ηλεκτρονίων στο ιόν  $\text{Pd}^{2+}$  (δομή  $d^8$ ) είναι



$\text{PdCl}_4^{2-}$  (τετραεδρικό)



$\text{PdCl}_4^{2-}$  (επίπεδο τετραγωνικό)

Επειδή το σύμπλοκο είναι διαμαγνητικό, η γεωμετρία του θα είναι επίπεδη τετραγωνική (κανένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Παράδειγμα 23.6, Σελ. 1026.

$$8. (\alpha) \quad 0,250 \text{ L} \times \frac{2,40 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L}} \times \frac{142,05 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} = 85,3 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

(β) 1,00 L διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  έχει μάζα 1125 g. Από αυτά, καθαρό  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  είναι  $2,40 \text{ mol} \times 142,05 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 / 1 \text{ mol} = 341 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ .

Το υπόλοιπο είναι νερό (διαλύτης):  $1125 \text{ g διαλύματος} - 341 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 784 \text{ g H}_2\text{O} = 0,784 \text{ kg H}_2\text{O}$   
 $\text{molality Na}_2\text{SO}_4 = \text{moles Na}_2\text{SO}_4 / \text{kg H}_2\text{O} = 2,40 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4 / 0,784 \text{ kg H}_2\text{O} = 3,06 \text{ m}$

9. Η αντίδραση που θα λάβει χώρα είναι  $\text{NaOH(aq)} + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

Από τα 2,0 mol  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  θα αντιδράσει ένα μέρος με το  $\text{NaOH}$  και το υπόλοιπο, μαζί με το  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  που θα σχηματισθεί, θα αποτελέσει το ρυθμιστικό διάλυμα. Αν υποθέσουμε ότι θα αντιδράσουν  $x$  moles  $\text{NaOH}$  με  $x$  moles  $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , θα προκύψουν και  $x$  moles  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση. Στη συνέχεια, θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση Henderson – Hasselbach (Σελ. 709).

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]} \quad (1)$$

Είναι  $\text{pH} = 5,00$  και  $\text{p}K_a = 4,77$  (αφού  $K_a$  οξικού οξέος =  $1,7 \times 10^{-5}$ , Σελ. 710)

$$(1) \Rightarrow \log \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]} = \text{pH} - \text{p}K_a = 5,00 - 4,77 = 0,23 \Rightarrow \frac{[\text{βαση}]}{[\text{οξύ}]} = 1,7$$

$$\Rightarrow \frac{x}{2 - x} = 1,7 \Rightarrow x = 1,3 \text{ mol}$$

10. (α)

A δείγμα

1 Αμερικανικός βαθμός σκληρότητας = 1 mg  $\text{CaCO}_3$  / 1 L νερού. Άρα,

$$\text{mg CaCO}_3 \text{ στα } 250 \text{ mL} = \frac{340 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 250 \text{ mL} = 85 \text{ mg CaCO}_3$$

B δείγμα

$$\text{mg CaCO}_3 \text{ στα } 400 \text{ mL} = \frac{280 \text{ mg CaCO}_3 / \text{L}}{1000 \text{ mL}} \times 400 \text{ mL} = 112 \text{ mg CaCO}_3$$

$\Rightarrow$  σε (250 mL + 400 mL) = 650 mL έχουμε (85 mg + 112 mg) = 197 mg  $\text{CaCO}_3$

Σε 1000 mL νερού έχουμε  $\frac{1000 \text{ mL}}{650 \text{ mL}} \times 197 \text{ mg CaCO}_3 = 304 \text{ mg CaCO}_3$

⇒ Η σκληρότητα του νερού, μετά την ανάμιξη, είναι 304 Αμερικανικοί βαθμοί σκληρότητας.

(β) Αν  $M_1$ ,  $V_1$  η molarity και ο όγκος του διαλύματος EDTA και  $M_2$ ,  $V_2$  η molarity (σε  $\text{CaCO}_3$ ) και ο όγκος του τελικού δείγματος του νερού, τότε θα ισχύει:  $M_1V_1 = M_2V_2$  (1)

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

1 αμερικανικός βαθμός σκληρότητας είναι 1 mg  $\text{CaCO}_3$  / 1000 mL νερού ⇒

304 αμερικανικοί βαθμοί σκληρότητας είναι 304 mg  $\text{CaCO}_3$  / 1000 mL νερού ή 0,304 g  $\text{CaCO}_3$  / 1L

⇒ η molarity σε  $\text{CaCO}_3$  είναι  $\frac{0,340 \text{ g CaCO}_3/\text{L}}{100 \text{ g CaCO}_3/\text{mol}} = 3,04 \times 10^{-3} M$

Έτσι έχουμε:  $M_1 = 0,0100 M$ ,  $M_2 = 3,04 \times 10^{-3} M$ ,  $V_2 = 50,0 \text{ mL}$

$$(1) \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1} = \frac{3,04 \times 10^{-3} \times 50,0 \text{ mL}}{0,0100} = 15,2 \text{ mL}$$