

10. Στην ετικέτα εμφιαλωμένου νερού αναγράφεται ότι η ολική σκληρότητα του νερού είναι 324 αμερικανικοί βαθμοί. Πόσα mL προτύπου διαλύματος EDTA 0,0100 M θα πρέπει να καταναλώσουμε κατά τον προσδιορισμό της σκληρότητας ενός δείγματος 50,0 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 Se βρίσκεται κάτω από το S στην Ομάδα 6A του Π.Π. Επειδή μέσα σε μια ομάδα η ισχύς των υδριδίων H_nX ως οξέων αυξάνεται παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων, θα είναι $H_2Se > H_2S$. Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., η ισχύς των οξέων H_nX αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα (χ) των ατόμων X.

Επειδή $\chi_{Br} > \chi_{Se}$, θα είναι $HBr > H_2Se$. Η τελική σειρά λοιπόν είναι: $H_2S < H_2Se < HBr$.

(β) Οι ενώσεις αυτές, ως οξοοξέα του γενικού τύπου $(HO)_mYO_n$, γράφονται: $(HO)BrO$, $(HO)ClO$ και $HOBr$. Για τα δύο πρώτα, όπου έχουμε $n = 1$, η ισχύς τους αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού ατόμου. Επειδή $\chi_{Cl} > \chi_{Br}$, θα είναι $HClO_2 > HBrO_2$. Συγκρίνοντας το $(HO)BrO$ με το $HOBr$, βλέπουμε ότι για το $(HO)BrO$ είναι $n = 1$, ενώ για το $HOBr$ $n = 0$. Άρα, ως προς την ισχύ των δύο αυτών οξέων έχουμε $HBrO_2 > HOBr$.

Τελικά είναι: $HBrO < HBrO_2 < HClO_2$.

2. (α) Σωστό, αφού στο κενό τροχιακό του φλοιού σθένους θα δεχθεί το ζεύγος των ηλεκτρονίων από τη βάση.

(β) Λάθος. Το ιόν αυτό κατά τη διάσταση του στο νερό παρέχει πρωτόνια (ιόντα H_3O^+) και συνεπώς δρα ως οξύ κατά Brønsted – Lowry:



(γ) Λάθος. Το H_2O είναι μόνο βάση κατά Lewis αφού, μέσω του ατόμου O, μπορεί μόνο να δώσει ένα από τα δύο μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη που διαθέτει.

(δ) Σωστό. Όλα τα οξέα κατά Brønsted – Lowry είναι πρωτονιοδότες και το πρωτόνιο (H^+) είναι οξύ κατά Lewis, αφού μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

(ε) Λάθος. Η θεωρία του Lewis περί οξέων και βάσεων είναι πολύ ευρύτερη της θεωρίας των Brønsted – Lowry, αφού στα οξέα συμπεριλαμβάνει χημικά είδη (π.χ. κατιόντα και άτομα μετάλλων), τα οποία δεν είναι πρωτονιοδότες.

(στ) Λάθος. Η αμμωνία ως πρωτονιοδέκτης και ταυτόχρονα δότης ζεύγους ηλεκτρονίων είναι βάση και για τις δύο θεωρίες.

(ζ) Λάθος. Το HI είναι ένα πολύ ισχυρό οξύ, λόγω του μεγάλου μεγέθους του ιωδίου.

(η) Λάθος. Στην αντίδραση αυτή το CH_3COOH δέχεται ένα πρωτόνιο και άρα δρα ως βάση κατά Brønsted – Lowry.

(θ) Σωστό. Ο αυτοϊόντισμός της υγρής NH_3 δίνει ως κατιόν το NH_4^+ και ανιόν το NH_2^- . Ο αυτοϊόντισμός του νερού δίνει αντίστοιχα το κατιόν H^+ (ή H_3O^+) και το ανιόν OH^- .

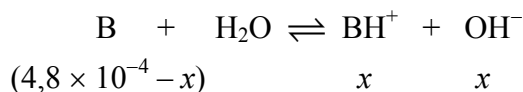
(ι) Σωστό. Το CO_2 με δύο διπλούς δεσμούς ($O=C=O$), ανήκει στα μόρια που διαθέτουν όξινο κέντρο (μετά από μετακίνηση ενός π ηλεκτρονικού ζεύγους) και άρα είναι οξύ κατά Lewis.

3. Η συγκέντρωση της στρυχνίνης βρίσκεται ως εξής:

$$16 \text{ mg στρυχνίνης} / 100 \text{ mL} \Rightarrow 160 \text{ mg} / \text{L}$$

$$1 \text{ mol στρυχνίνης} = 334 \text{ g} \Rightarrow [\text{στρυχνίνη}] = \frac{0,160 \text{ g/L}}{334 \text{ g/mol}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Αν συμβολίσουμε με B τη στρυχνίνη, για τη διάστασή της θα έχουμε:

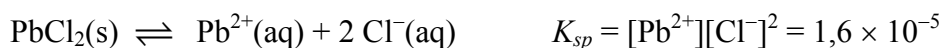


$$\text{και} \quad \frac{x^2}{4,8 \times 10^{-4} - x} = 1,8 \times 10^{-6}$$

Λύνοντας τη δευτεροβάθμια αυτή εξίσωση βρίσκουμε $x = 2,85 \times 10^{-5}$

$$\Rightarrow [\text{OH}^-] = 2,85 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pOH} = 5 - \log 2,85 = 4,54 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 4,54 = 9,46$$

4. Η εξίσωση ισορροπίας και η K_{sp} του PbCl_2 είναι



Εφαρμόζοντας τη σχέση $M_1V_1 = M_2V_2$ για το $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, βρίσκουμε

$$M_2 = \frac{M_1V_1}{V_2} = \frac{(0,030\text{M})(10\text{mL})}{30 \text{ mL}} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Ομοίως, για το NaCl , βρίσκουμε $M_2 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Άρα, το γινόμενο ιόντων είναι $Q = (1,0 \times 10^{-2})(4,0 \times 10^{-3})^2 = 1,6 \times 10^{-7}$

Επειδή $Q < K_{sp}$, δεν θα σχηματισθεί ίζημα PbCl_2 .

5. Επειδή το πλέγμα είναι κυβικό επιπεδοκεντρωμένο, στη στοιχειώδη κυψελίδα του ιριδίου όγκου

$$V = \ell^3 \text{ περιέχονται } 4 \text{ άτομα. Θα είναι } V = \ell^3 = (3,839 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 5,6579 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$$

$$\text{Μάζα στοιχειώδους κυψελίδας} = d V = (22,42 \text{ g/cm}^3)(5,6579 \times 10^{-23} \text{ cm}^3) = 1,2685 \times 10^{-21} \text{ g}$$

(α) Αφού η στοιχειώδης κυψελίδα έχει 4 άτομα, η μάζα ενός ατόμου Ir θα είναι

$$\text{Μάζα 1 ατόμου Ir} = \frac{1}{4}(\text{μάζας κυψελίδας}) = (1,2685 \times 10^{-21} \text{ g})/4 = 3,171 \times 10^{-22} \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{(β) Γραμμομοριακή μάζα του Ir} &= (3,1712 \times 10^{-22} \text{ g} / \text{άτομο Ir})(6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα Ir} / \text{mol}) \\ &= 190,96 \text{ g/mol} = 191,0 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{Το ατομικό βάρος του Ir είναι } 191,0. \end{aligned}$$

Παρατήρηση: Η υπογράμμιση των αριθμών γίνεται για να θυμηθούμε στο τέλος ποιο είναι το τελευταίο σημαντικό ψηφίο που πρέπει να κρατήσουμε.

6. Και τα δύο σύμπλοκα περιέχουν το ιόν Ni^{2+} (ιόν d^8). Επειδή έχουμε 4 υποκαταστάτες τα σύμπλοκα θα είναι ή τετραεδρικά ή επίπεδα τετραγωνικά. Σύμφωνα με το Σχήμα 23.26 (Σελ. 1026), ένα ιόν d^8 με αριθμό συντάξεως 4 δίνει υψηλού spin σύμπλοκα σε τετραεδρικό πεδίο και χαμηλού spin σε επίπεδο τετραγωνικό πεδίο. Άρα, το παραμαγνητικό σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ είναι τετραεδρικό και η κατανομή των d ηλεκτρονίων είναι $(d_{x^2-y^2})^2(d_z)^2(d_{xy})^2(d_{xz})^1(d_{yz})^1$.

Το διαμαγνητικό σύμπλοκο $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και η κατανομή των d ηλεκτρονίων είναι $(d_{xz})^2(d_{yz})^2(d_{z^2})^2(d_{xy})^2$.

7. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.35 (Σελ. 425), έχουμε:

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

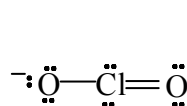
$$\text{CN}^+ (8 e) : (\sigma_s^b)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_{x,y}^b)^4 (\sigma_z^b)^0 \Rightarrow \tau.δ. = (6 - 2) / 2 = 2,0$$

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

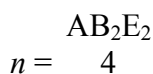
Όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού, τόσο μικρότερο το μήκος του και τόσο μεγαλύτερη η ενέργειά του. Άρα, κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού C–N, έχουμε $\text{CN}^- < \text{CN} < \text{CN}^+$ και κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας $\text{CN}^+ < \text{CN} < \text{CN}^-$

Παραμαγνητική είναι μόνο η χημική οντότητα CN (1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Άρα, μόνο αυτή έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο.

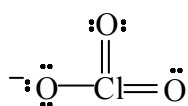
8. Οι δομές Lewis, οι γενικοί τύποι των μορίων βάση της θεωρίας VSEPR, ο προσανατολισμός των ηλεκτρονικών ζευγών (B + E) του κεντρικού ατόμου και ο συνεπαγόμενος υβριδισμός του κεντρικού ατόμου, θα έχουν ως εξής:



(20 e)



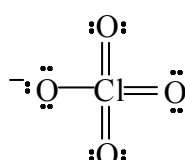
$$n = 4$$



(26 e)



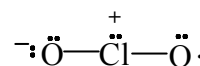
$$4$$



(32 e)



$$4$$



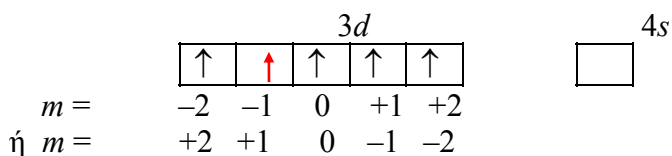
(19 e)



$$4$$

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

9. (α) $3d$ τροχιακό $\Rightarrow n = 3, l = 2 \Rightarrow m = -2, -1, 0, +1, +2 \Rightarrow$



\Rightarrow κβαντικοί αριθμοί για το ηλεκτρόνιο : $n = 3, l = 2, m = -1$ ή $+1, s = +1/2$ ή $-1/2$

(β) Ασυμπλήρωτο $3d$ τροχιακό \Rightarrow πρόκειται για μεταβατικό μέταλλο τής Περιόδου 4.

$4s$ κενό \Rightarrow πρόκειται για θετικό ιόν (κατιόν) M^+, M^{2+} ή M^{3+}

Αν είναι M^+ , τότε η ηλεκτρονική δομή τού ουδέτερου ατόμου θα είναι $[\text{Ar}]3d^54s$

$\Rightarrow M^+ = \text{Cr}^+$ (Το ιόν Cr^+ δεν απαντάται σε χημικές αντιδράσεις)

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

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