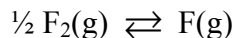


# ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

## ΘΕΜΑΤΑ

1. Στην ένωση  $\text{XF}_3$  το κεντρικό άτομο X φέρει δύο μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους, ενώ στην ένωση  $\text{YF}_2$  το κεντρικό άτομο Y φέρει τρία μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους. Γράψτε τους τύπους Lewis για τις ενώσεις  $\text{XF}_3$  και  $\text{YF}_2$  και βρείτε ποια στοιχεία αντιπροσωπεύει το X και ποια το Y.
2. Το pH διαλύματος υποβρωμιώδους οξέος  $0,040 \text{ M}$  είναι  $5,05$ . Πόση είναι η τιμή της  $K_a$  του υποβρωμιώδους οξέος;
3. Ο ανθρακικός άργυρος,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ , είναι ένα δυσδιάλυτο άλας. Πώς εξηγούνται οι ακόλουθες μεταβολές στη διαλυτότητα του  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ;  
(α) Ελάττωση της διαλυτότητας με προσθήκη  $\text{AgNO}_3$   
(β) Αύξηση της διαλυτότητας με προσθήκη  $\text{HNO}_3$   
(γ) Ελάττωση της διαλυτότητας με προσθήκη  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   
(δ) Αύξηση της διαλυτότητας με προσθήκη  $\text{NH}_3$
4. Εξηγήστε γιατί η τάξη δεσμού στο  $\text{N}_2$  είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στο  $\text{N}_2^+$ , ενώ η τάξη δεσμού στο  $\text{O}_2$  είναι μικρότερη απ' ό,τι στο  $\text{O}_2^+$ .
5. Εξηγήστε γιατί οι ουσίες  $\text{Br}_2$  και  $\text{ICl}$ , ενώ έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων, η πρώτη τήκεται στους  $-7,2^\circ \text{C}$  και η δεύτερη στους  $27,2^\circ \text{C}$ .
6. Σχεδιάστε τη δομή του οξαλικού συμπλόκου του σιδήρου  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ . Περιγράψτε τη γεωμετρία του ιόντος, βρείτε τους χηλικούς δακτυλίους (αν υπάρχουν), καθώς και τον αριθμό σύνταξης και τον αριθμό οξείδωσης του κεντρικού μεταλλικού ιόντος. Δεδομένου ότι το οξαλικό ιόν είναι υποκαταστάτης ασθενούς σύνδεσης, πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια διαθέτει το σύμπλοκο ιόν;
7. (i) Ποια από τις ακόλουθες χημικές οντότητες δεν μπορεί να έχει κανονική τετραεδρική γεωμετρία;  
(α)  $\text{SiBr}_4$ ,      (β)  $\text{NF}_4^+$ ,      (γ)  $\text{BeCl}_4^{2-}$ ,      (δ)  $\text{BF}_4^-$ ,      (ε)  $\text{SF}_4$ ,      (στ)  $\text{AlCl}_4^-$   
(ii) Ποιος είναι ο τύπος υβριδισμού αυτής της χημικής οντότητας;
8. Ποια είναι σωστή και ποια λάθος από τις παρακάτω προτάσεις;  
(α) Από τα ανιόντα  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  και  $\text{ClO}_4^-$ , ισχυρότερη βάση είναι το  $\text{ClO}_2^-$ .  
(β) Η συνολική συγκέντρωση των ιόντων αμμωνίου και φωσφορικών ενός διαλύματος φωσφορικού αμμωνίου  $0,750 \text{ M}$  είναι ίση με  $3,00 \text{ M}$ .  
(γ) Η ενέργεια πλέγματος του  $\text{NaCl}$  είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια πλέγματος του  $\text{CsI}$ .  
(δ) Αν η ενέργεια ιοντισμού του ατόμου  $\text{X}(\text{g})$  είναι  $408 \text{ kJ/mol}$ , η ηλεκτρονική συγγένεια του  $\text{X}^+(\text{g})$  είναι  $-408 \text{ kJ/mol}$ .  
(ε) Στην αντίδραση  $\text{BeCl}_2 + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{BeCl}_4^{2-}$  το ιόν χλωριδίου συμπεριφέρεται ως βάση κατά Lewis.
9. Η αναγωγή του  $\text{HNO}_3$  από  $\text{KI}$  είναι αντίδραση αυτοκατάλυσης. Διατυπώστε την αντίστοιχη χημική εξίσωση και προτείνετε τρόπους διαπίστωσης της ουσίας που αποτελεί τον καταλύτη.

10. Εντός κλειστού δοχείου, το αέριο φθόριο θερμαινόμενο διασπάται σε άτομα φθορίου:

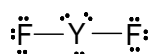
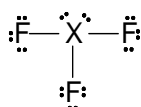


Αν η τιμή της  $K_p$  στους  $842^\circ\text{C}$  είναι  $7,55 \times 10^{-2}$ , πόση είναι η τιμή της  $K_c$  σε αυτή τη θερμοκρασία;

Δίνεται  $R = 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ . 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. Σύμφωνα με τα δεδομένα, οι τύποι Lewis των δύο ενώσεων είναι



Η ένωση  $\text{XF}_3$  έχει συνολικά 28 ηλεκτρόνια σθένους (14 ηλεκτρονικά ζεύγη). Επειδή τα  $3 \times 7 = 21$  ηλεκτρόνια προέρχονται από τα 3 άτομα F, το άτομο X διαθέτει  $28 - 21 = 7$  ηλεκτρόνια σθένους και άρα ανήκει στην Ομάδα 7A  $\Rightarrow X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  ή At (το F αποκλείεται επειδή γι' αυτό ισχύει αυστηρά ο κανόνας της οκτάδας).

Η ένωση  $\text{XF}_2$  έχει συνολικά 22 ηλεκτρόνια σθένους (11 ηλεκτρονικά ζεύγη). Επειδή τα  $2 \times 7 = 14$  ηλεκτρόνια προέρχονται από τα 2 άτομα F, το άτομο Y διαθέτει  $22 - 14 = 8$  ηλεκτρόνια σθένους και άρα ανήκει στην Ομάδα 8A (ευγενή αέρια)  $\Rightarrow Y = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$  ή Rn (τα ευγενή αέρια He και Ne δεν σχηματίζουν ενώσεις).

**Παρατήρηση:** Πρέπει να αποδείξουμε ότι το στοιχείο X ανήκει στην Ομάδα 7A και όχι να το πάρουμε από κάποιο παράδειγμα του βιβλίου. Το ίδιο ισχύει και για το στοιχείο Y.

2. Διάσταση υποβρωμιώδους οξέος:  $\text{HBrO}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{BrO}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

|                            |           |    |    |
|----------------------------|-----------|----|----|
| Αρχικές συγκεντρώσεις (M): | 0,040     | 0  | 0  |
| Μεταβολές:                 | -x        | +x | +x |
| Ισοροπία:                  | 0,040 - x | x  | x  |

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,05} = 8,9 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OBr}^-]}{[\text{HOBr}]} = \frac{x^2}{0,040 - x} = \frac{(8,9 \times 10^{-6})^2}{0,040} = 1,984 \times 10^{-9} = 2,0 \times 10^{-9}$$

(Επειδή το  $\text{HBrO}$  είναι πολύ ασθενές οξύ, υποθέσαμε ότι  $0,040 - 8,9 \times 10^{-6} \approx 0,040$ )



Βάσει της αρχής Le Chatelier έχουμε:

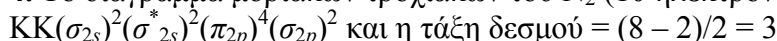
(α) Ο νιτρικός άργυρος,  $\text{AgNO}_3$ , ως ευδιάλυτο άλας, παρέχει ιόντα  $\text{Ag}^+$  στο σύστημα και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά (ελάττωση διαλυτότητας).

(β) Το  $\text{HNO}_3$ , αντιδρά με τα ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), το σύστημα χάνει ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αύξηση διαλυτότητας).

(γ) Το  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ως ευδιάλυτο άλας, παρέχει ιόντα  $\text{CO}_3^{2-}$  στο σύστημα και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα αριστερά (ελάττωση διαλυτότητας).

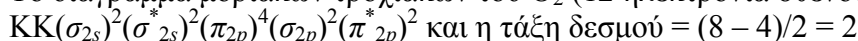
(δ) Η  $\text{NH}_3$ , αντιδρά με τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  [ $\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ], το σύστημα χάνει ιόντα  $\text{Ag}^+$  και η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά (αύξηση διαλυτότητας).

4. Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του  $\text{N}_2$  (10 ηλεκτρόνια σθένους) είναι



Το ιόν  $\text{N}_2^+$  έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο από το **δεσμικό** τροχιακό  $\sigma_{2p}$  και η τάξη του δεσμού N–N **ελαττώνεται**: τ.δ. =  $(7 - 2)/2 = 2,5$ , δηλαδή μικρότερη από αυτή του  $\text{N}_2$

Το διάγραμμα μοριακών τροχιακών του  $\text{O}_2$  (12 ηλεκτρόνια σθένους) είναι

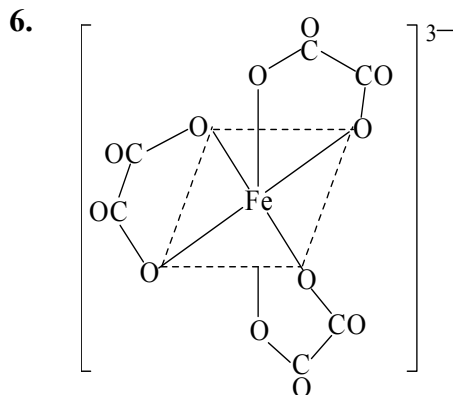


Το ιόν  $\text{O}_2^+$  έχει χάσει ένα ηλεκτρόνιο από το **αντιδεσμικό** τροχιακό  $\pi_{2p}^*$  και η τάξη του δεσμού O–O **αυξάνεται**: τ.δ. =  $(8 - 3)/2 = 2,5$ , δηλαδή μεγαλύτερη από αυτή του  $\text{O}_2$

**Παρατήρηση:** Προσοχή! εδώ η άσκηση λέει «εξηγήστε» και όχι «αποδείξτε» γιατί η τ.δ. κ.λπ. Η κατασκευή των διαγραμμάτων MO γίνεται κυρίως για να δείξουμε τον τύπο τροχιακών (δεσμικά ή αντιδεσμικά) από τα οποία απομακρύνθηκαν τα e για τον σχηματισμό των ιόντων.

5. Το βρώμιο (Br–Br) είναι ένωση μη πολική (ίδια άτομα) και άρα οι μοναδικές διαμοριακές έλξεις είναι οι δυνάμεις London.

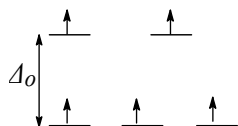
Στο χλωρίδιο του ιωδίου (I–Cl), οι δυνάμεις London είναι πρακτικά της ίδιας ισχύος με εκείνες του  $\text{Br}_2$ , επειδή οι δύο ενώσεις έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων. Όμως, το I–Cl είναι ένωση πολική, επειδή το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το I ( $\delta^+\text{I}-\text{Cl}\delta^-$ ). Έτσι, οι επιπλέον δυνάμεις διπόλου – διπόλου που ασκούνται μεταξύ των μορίων του I–Cl φέρνουν τα μόρια πιο κοντά μεταξύ τους ανεβάζοντας έτσι το σημείο τήξεως της ένωσης.



Το οξαλικό ιόν,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , έχει φορτίο  $-2$ . Αν  $x$  ο αριθμός οξείδωσης του Fe, θα ισχύει  $x + 3(-2) = -3 \Rightarrow x = +3$ .

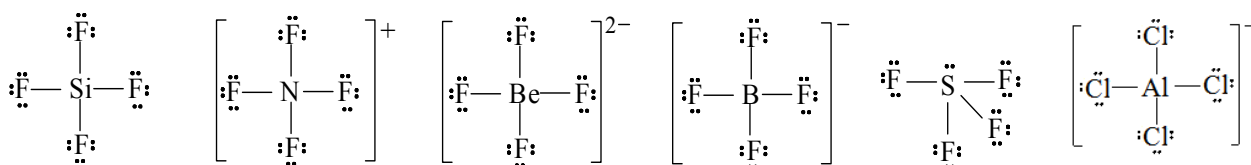
Ο υποκαταστάτης  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  είναι δίδοντικός και έτσι το άτομο Fe σχηματίζει 6 δεσμούς με τα τρία ιόντα  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \Rightarrow$  αριθμός σύνταξης  $\text{Fe}^{3+} = 6 \Rightarrow$  γεωμετρία οκταεδρική. Με δίδοντικούς υποκαταστάτες σχηματίζονται χηλικοί δακτύλιοι. Εδώ υπάρχουν τρεις πενταμελείς χηλικοί δακτύλιοι.

Η ηλεκτρονική δομή του  $\text{Fe}^{3+}$  είναι  $[\text{Ar}]3d^5$ . Επειδή το  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  είναι υποκαταστάτης ασθενούς σύνδεσης, προκαλεί μικρό διαχωρισμό του κρυσταλλικού πεδίου και το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin.



Από την κατανομή των  $d$  ηλεκτρονίων βλέπουμε ότι υπάρχουν πέντε ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

7. (i) Γράφουμε τις δομές Lewis των χημικών οντοτήτων



Παρατηρούμε ότι στην (α) το κεντρικό άτομο (Si) έχει γύρω του 4 δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και κανένα μονήρες  $\Rightarrow$  γεωμετρία κανονική τετραεδρική. Το ίδιο ισχύει και για τις (β), (γ), (δ) και (στ). Στην (ε), το κεντρικό άτομο (S) έχει γύρω του 4 δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα μονήρες  $\Rightarrow$  γεωμετρία **παραμορφωμένη** τετραεδρική (Σχήματα 10.4 και 10.9)

(ii) Σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR, τα πέντε ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από το S έχουν τριγωνικό διπυραμιδικό προσανατολισμό. Άρα, ο τύπος υβριδισμού του S είναι  $sp^3d$  (Πίνακας 10.2)

8. (α) Σωστό: Τα ανιόντα  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$  και  $\text{ClO}_4^-$  είναι οι συζυγείς βάσεις των οξέων  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  και  $\text{HClO}_4$ , από τα οποία ασθενέστερο είναι το  $\text{HClO}_2$ , επειδή διαθέτει τα λιγότερα άτομα O συνδεδεμένα με το κεντρικό άτομο Cl. Όμως, το ασθενέστερο οξύ έχει την ισχυρότερη συζυγή βάση.

(β) Λάθος: Διάσταση του  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ :  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4(\text{aq}) \rightarrow 3\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

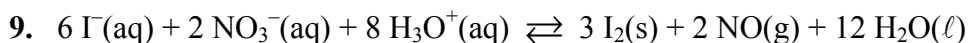
Όμως, τόσο τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$  όσο και τα ιόντα  $\text{PO}_4^{3-}$  **υδρολύονται** [π.χ.  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$ ], με αποτέλεσμα η συνολική συγκέντρωση των ιόντων  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{PO}_4^{3-}$  να είναι μικρότερη από  $4 \times 0,750 \text{ M} = 3,00 \text{ M}$  που δίνει η διάσταση του  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  χωρίς την υδρόλυση.

(γ) Σωστό: Βάσει του τύπου  $E = kQ_1Q_2/r$  (Σελίδα 350). Τα ιόντα  $\text{Na}^+$  και  $\text{Cl}^-$  είναι μικρότερα από τα ιόντα  $\text{Cs}^+$  και  $\text{I}^-$ , αντίστοιχα [ $\text{Na}^+$  και  $\text{Cs}^+$  ίδια ομάδα (1A),  $\text{Cl}^-$  και  $\text{I}^-$  ίδια ομάδα (7A)]. Έτσι, έχουμε:  $r(\text{NaCl}) < r(\text{CsI})$ . Στον παραπάνω τύπο, μικρότερος παρονομαστής σημαίνει μεγαλύτερη ενέργεια  $E$ . (Ο αριθμητής είναι ο ίδιος).

(δ) Σωστό: Ενέργεια ιοντισμού του X:  $\text{X}(\text{g}) \rightarrow \text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^- \quad I_1 = +408 \text{ kJ/mol}$

Ηλεκτρονική συγγένεια το  $\text{X}^+$ :  $\text{X}^+(\text{g}) + \text{e}^- \rightarrow \text{X}(\text{g}) \quad EA = -408 \text{ kJ/mol}$  (επειδή προκύπτει με αντιστροφή πρώτης)

(ε) Σωστό: Στην αντίδραση  $\text{BeCl}_2 + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{BeCl}_4^{2-}$ , κάθε ιόν χλωριδίου ( $\text{Cl}^-$ ) περιβάλλεται από 4 μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων και εκχωρεί ένα ζεύγος στο  $\text{BeCl}_2$ . Έτσι, το  $\text{Cl}^-$  συμπεριφέρεται ως βάση κατά Lewis και το  $\text{BeCl}_2$  ως οξύ κατά Lewis.



Η μόνη ουσία που μπορεί να δράσει ως καταλύτης στην αυτοκαταλυόμενη αυτή αντίδραση είναι το  $\text{NO}(\text{g})$ .

Για διαπίστωση  $\Rightarrow$  διαβίβαση αερίου  $\text{NO}$  στην αρχή και έλεγχος της ταχύτητας αντιδράσεως

10. Θα χρησιμοποιήσουμε τη σχέση που συνδέει τις σταθερές  $K_c$  και  $K_p$ :

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \Rightarrow K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}$$

Το  $\Delta n$  είναι το άθροισμα των συντελεστών των αερίων προϊόντων στη χημική εξίσωση μείον το άθροισμα των συντελεστών των αερίων αντιδρώντων. Εν προκειμένω είναι  $\Delta n = 1 - 0,5 = 0,5$  και

$$T = 842 + 273,15 = 1115 \text{ K.}$$

Επειδή οι μερικές πιέσεις των αερίων δίνονται σε atm, θα πρέπει η έκφραση της σταθεράς  $R$  να εμπεριέχει atm, δηλαδή να έχουμε τη μορφή  $R = 0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{K}\cdot\text{mol})$

Συνεπώς,

$$K_c = \frac{7,55 \times 10^{-2}}{(0,0821 \times 1115)^{0,5}} = \frac{7,55 \times 10^{-2}}{9,568} = 7,891 \times 10^{-3} = 7,89 \times 10^{-3}$$