

# ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

## ΘΕΜΑΤΑ

1. Διατάξτε τα τροχιακά  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  των ατόμων H και K κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.
2. Ένας όγκος αέρα που συλλέχθηκε στην επιφάνεια της Γης σε  $15^{\circ}\text{C}$  και  $1,00\text{ atm}$ , μεταφέρεται στην στρατόσφαιρα, όπου η θερμοκρασία είναι  $-20^{\circ}\text{C}$  και η πίεση  $1,00 \times 10^{-3}\text{ atm}$ . Κατά πόσο μεταβάλλεται ο όγκος του αέρα;
3. Περιγράψτε πώς θα παρασκευάζατε στο εργαστήριο  $2,50 \times 10^2\text{ mL}$  διαλύματος  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10\text{ M}$ . Πόσο θειικό νάτριο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (σε γραμμάρια) χρειάζεσθε;
4. Με βάση τα ακόλουθα δεδομένα υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος του  $\text{NaI(s)}$ :  
(α) Η ενθαλπία σχηματισμού  $\text{NaI(s)}$  είναι  $-272\text{ kJ/mol}$   
(β) Η ενέργεια εξάχνωσης του Na είναι  $108\text{ kJ/mol}$   
(γ) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Na είναι  $496\text{ kJ/mol}$   
(δ) Η ενέργεια εξάχνωσης του  $\text{I}_2(\text{s})$  είναι  $62\text{ kJ/mol}$   
(ε) Η ενέργεια διάσπασης του δεσμού I-I είναι  $151\text{ kJ/mol}$   
(στ) Η πρώτη ηλεκτρονική συγγένεια του ιωδίου είναι  $-295\text{ kJ/mol}$
5. Στο τετροξειδίο του διαζώτου, τα δύο άτομα αζώτου συνδέονται μεταξύ τους και καθένα είναι ενωμένο με δύο άτομα οξυγόνου. Η ένωση είναι συμμετρική και όλοι οι δεσμοί έχουν το ίδιο μήκος. Γράψετε όλες τις μεσομερείς δομές του τετροξειδίου του διαζώτου, σημειώνοντας τα τυπικά φορτία των ατόμων.
6. Από τα παρακάτω μήκη δεσμών να υπολογισθεί το μήκος του δεσμού Br-Cl:  
 $\text{I-Br } 247\text{ pm}, \quad \text{I-Cl } 232\text{ pm}, \quad \text{Br-Br } 228\text{ pm}$
7. Ποια από τα ιόντα  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PF}_4^+$  και  $\text{ClF}_4^+$  έχουν γωνίες δεσμών  $109,5^{\circ}$ ;
8. Δίνεται το σύμπλοκο  $[\text{Co(en)}_2\text{Br}_2]\text{Br}$  και ζητούνται:  
(α) Αριθμός οξειδωσης και αριθμός σύνταξης του κεντρικού μεταλλοϊόντος  
(β) Όνομα του συμπλόκου  
(γ) Πιθανή ισομέρεια και σχεδίαση των ισομερών  
(δ) Εμφάνιση παραμαγνητισμού ή όχι.
9. Το μεταλλικό κάλιο έχει μια ενδοκεντρωμένη κυβική δομή με όλα τα άτομα στα πλεγματικά σημεία. Η πυκνότητα του μετάλλου είναι  $0,856\text{ g/cm}^3$ . Υπολογίστε το μήκος της ακμής της μοναδιαίας κυψελίδας.
10. Βρείτε ποια από τις δύο αντιδράσεις είναι αντίδραση οξειδοαναγωγής και ισοσταθμίστε την με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:  
(α)  $\text{SO}_3(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s}) \rightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$       (β)  $\text{FeI}_3(\text{aq}) + \text{Mg}(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}(\text{s}) + \text{MgI}_2(\text{aq})$

Δεδομένα: A.B.: Na (22,9898), O (15,9994), S (32,066), K(39,0983).  
 Φασματοχημική σειρά:  $\Gamma < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$  (en = αιθυλενοδιαμίνη)  
 Αριθμός Avogadro:  $N_A = 6,022 \times 10^{23}$  άτομα / 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! ☺ Καλή επιτυχία.

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Στο άτομο του H, η ενέργεια των τροχιακών εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό  $n$ , δηλαδή τροχιακά με τον ίδιο  $n$  θα βρίσκονται στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο (εκφυλισμένα τροχιακά).

Στα πολυηλεκτρονικά άτομα, η ενέργεια των τροχιακών επηρεάζεται, εκτός από τον  $n$ , και από τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό  $\ell$ , δηλαδή για τον ίδιο  $n$  ισχύει:  $s < p < d < f$  (άρση του εκφυλισμού)

(Σελ. 284, Σχ. 7.10 και Σελ. 316, Σχ. 8.8). Άρα, θα έχουμε:

$$\text{H} : 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d$$

$$\text{K} : 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d$$

2. Επειδή η ποσότητα του αέρα είναι σταθερή ( $n = \text{σταθερό}$ ), θα εφαρμόσουμε τον συνδυαστικό νόμο των αερίων (Σελ. 191):

$$\frac{P_f V_f}{T_f} = \frac{P_i V_i}{T_i}$$

$$\begin{aligned} \text{Είναι: } P_f &= 1,00 \times 10^{-3} \text{ atm}, & V_f &= ; & T_f &= (273 - 20)\text{K} = 253 \text{ K}, \\ P_i &= 1,00 \text{ atm}, & V_i &= 1 \text{ όγκος} & T_i &= (273 + 15)\text{K} = 288 \text{ K} \end{aligned}$$

Λύνοντας ως προς  $V_f$  και αντικαθιστώντας τα δεδομένα, λαμβάνουμε τον σχετικό τελικό όγκο ή τον συντελεστή μεταβολής του όγκου:

$$V_f = V_i \times \frac{P_i}{P_f} \times \frac{T_f}{T_i} = 1 \text{ όγκος} \times \frac{1,00 \text{ atm}}{1,00 \times 10^{-3} \text{ atm}} \times \frac{253 \text{ K}}{288 \text{ K}} = 878,4 \text{ όγκοι ή } 878 \text{ όγκοι}$$

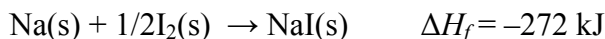
Δηλαδή, στη στρατόσφαιρα ο όγκος του αέρα αυξήθηκε κατά 878 φορές.

3. Πολλαπλασιάζουμε τον όγκο του διαλύματος επί τη molarity (μετατροπή σε moles) και επί τη γραμμομοριακή μάζα της διαλυμένης ουσίας (μετατροπή σε γραμμάρια).

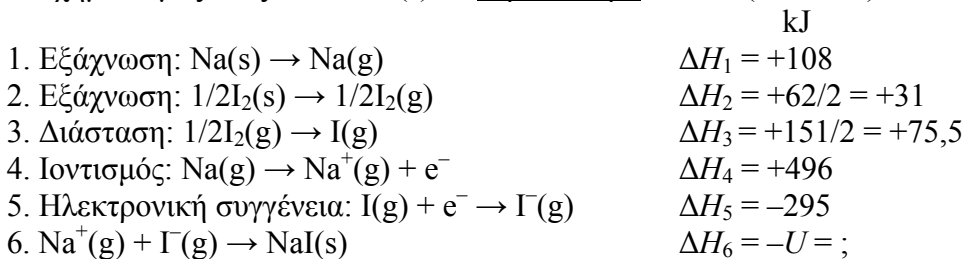
$$\begin{aligned} 0,250 \text{ L διαλύματος} &\times \frac{0,10 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ L διαλύματος}} \times \frac{142,05 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{1 \text{ mol Na}_2\text{SO}_4} \\ &= 3,551 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 = 3,6 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

Ζυγίζουμε 3,6 g καθαρού Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, τα εισάγουμε σε μια ογκομετρική φιάλη των 250 mL και προσθέτουμε νερό μέχρι τη χαραγή του λαιμού της φιάλης (Σελ. 159, Σχ. 4.16).

4. Ο σχηματισμός ενός mole NaI(s) σε ένα στάδιο:



Ο σχηματισμός ενός mole NaI(s) σε περισσότερα στάδια (Σελ. 352):

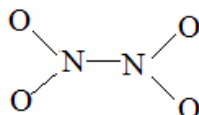


Νόμος του Hess ⇒ ΔH<sub>f</sub> = ΔH<sub>1</sub> + ΔH<sub>2</sub> + ΔH<sub>3</sub> + ΔH<sub>4</sub> + ΔH<sub>5</sub> + ΔH<sub>6</sub>

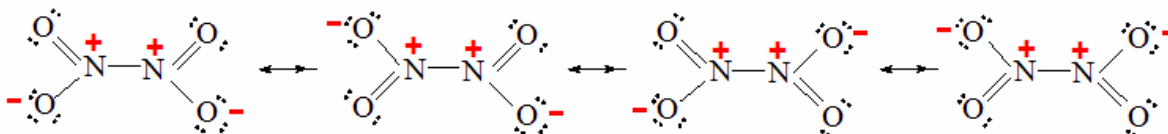
$$\Rightarrow \Delta H_6 = \Delta H_f - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5$$

$$= (-272 - 108 - 31 - 75,5 - 496 + 295) \text{ kJ} = -687,5 \text{ kJ} \Rightarrow U = +687,5 \text{ kJ/mol}$$

5. Το τετροξείδιο του διαζώτου, όπως δηλώνει το όνομά του, έχει μοριακό τύπο N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> και, σύμφωνα με τα δεδομένα, η σκελετική του δομή είναι



Το N έχει 5 e σθένους και το O 6 e σθένους, δηλαδή συνολικά έχουμε 34 e σθένους ή 17 HZ. Εφαρμόζουμε τα 4 βήματα για την αναγραφή ενός τύπου Lewis (Σελ. 365). Επειδή περιμένουμε όλοι οι δεσμοί N–O να είναι ισοδύναμοι, θα πρέπει να περιγράψουμε την ηλεκτρονική δομή με τύπους συντονισμού (Σελ. 369). Σε κάθε τύπο, υπολογίζουμε τα τυπικά φορτία σύμφωνα με τους σχετικούς κανόνες (Σελ. 374). Έτσι θα έχουμε:

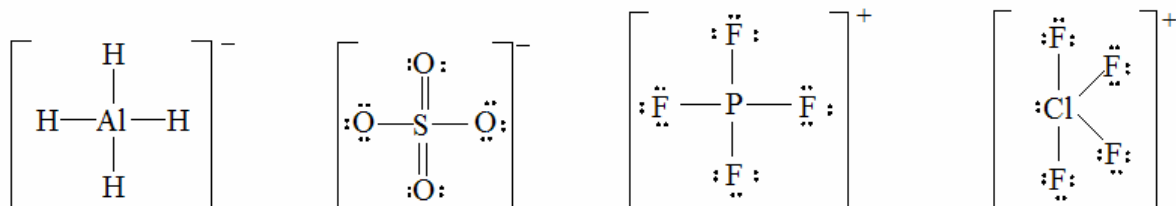


6. Τα μήκη δεσμών, για απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς, μπορούν να υπολογισθούν από τις ομοιοπολικές ακτίνες. Ομοιοπολική ακτίνα είναι το μισό της απόστασης μεταξύ δύο όμοιων ατόμων που είναι ενωμένα ομοιοπολικά με απλό δεσμό (Σελ. 377).

Για τον υπολογισμό του μήκους του δεσμού Br–Cl χρειαζόμαστε τις ομοιοπολικές ακτίνες του Br και του Cl. Η ομοιοπολική ακτίνα του Br είναι  $r(\text{Br}) = 228 \text{ pm} / 2 = 114 \text{ pm}$ . Από το μήκος του δεσμού I–Br υπολογίζουμε την ακτίνα του I :  $r(\text{I}) = 247 \text{ pm} - 114 \text{ pm} = 133 \text{ pm}$ . Η ακτίνα του ατόμου Cl θα υπολογισθεί από το μήκος του δεσμού I–

Cl :  $r(\text{Cl}) = 232 \text{ pm} - 133 \text{ pm} = 99 \text{ pm}$ . Άρα, το μήκος του δεσμού Br–Cl είναι :  $114 \text{ pm} + 99 \text{ pm} = 213 \text{ pm}$ .

7. Η γωνία δεσμών  $109,5^\circ$  υποδηλώνει τετραεδρική μοριακή γεωμετρία. Αυτή βρίσκεται με εφαρμογή της θεωρίας VSEPR, η οποία προϋποθέτει την αναγραφή των τύπων Lewis των χημικών οντοτήτων. Οι τύποι αυτοί είναι:



Παρατηρούμε ότι τα ιόντα  $\text{AlH}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  και  $\text{PF}_4^+$  ανήκουν στον γενικό τύπο  $\text{AB}_4$  και η γεωμετρία τους είναι κανονική τετραεδρική. Άρα, κάθε γωνία δεσμών θα είναι  $109,5^\circ$ . Να σημειώσουμε ότι στο  $\text{SO}_4^{2-}$  οι διπλοί δεσμοί είναι μη εντοπισμένοι και άρα ισοδύναμοι μεταξύ τους, οπότε όλες οι γωνίες O–S–O είναι ίσες μεταξύ τους.

Το ιόν  $\text{ClF}_4^+$  είναι του γενικού τύπου  $\text{AB}_4\text{E}$ . Ο προσανατολισμός των 5 ηλεκτρονικών ζευγών γύρω από το Cl είναι τριγωνικός διπυραμιδικός και η γεωμετρία του ιόντος είναι παραμορφωμένη τετραεδρική. Έτσι, οι γωνίες των δεσμών F–Cl–F θα είναι  $\neq 109,5^\circ$ .

8. (α) Αριθμός οξείδωσης Br = -1, αριθμός οξείδωσης en = 0

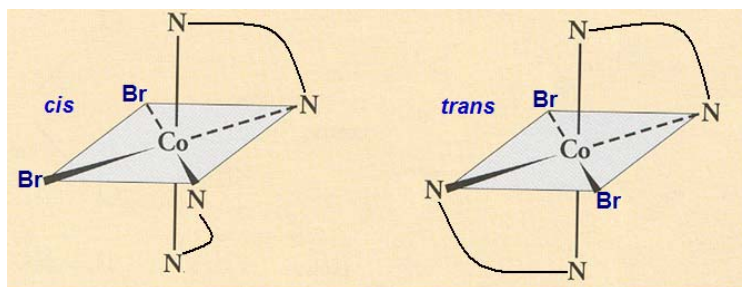
$\Rightarrow$  αριθμός οξείδωσης του Co:  $x + (2 \times 0) + 2(-1) + (-1) = 0 \Rightarrow x = +3$

en = διδοντικός υποκαταστάτης και  $\text{Br}^-$  μονοδοντικός  $\Rightarrow$  αριθμός σύνταξης  $\text{Co}^{3+} = (2 \times 2) + 2 = 6$

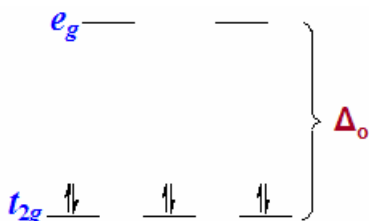
(β) Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας των ενώσεων σύνταξης (Σελ. 1009), το όνομα της ένωσης είναι βρωμίδιο του διβρωμοδισ(αιθυλενοδιαμίνη)-κοβαλτίου(III)

(γ) Αριθμός σύνταξης 6  $\Rightarrow$  συμπλοκο οκταεδρικό

Το συμπλοκο  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2^+$  είναι ανάλογο του συμπλόκου  $\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2^+$  (Σελ. 1016, Σχ. 23.14), το οποίο έχοντας δύο όμοιους υποκαταστάτες (Br) μπορεί να εμφανίσει γεωμετρική ισομέρεια (*cis* – *trans*), όπως ένα τετραγωνικό συμπλοκο:



(δ) Επειδή το Co ανήκει στην Ομάδα 9, θα έχει 9 ηλεκτρόνια στα 4s και 3d τροχιακά του. Άρα, το ιόν  $\text{Co}^{3+}$  θα έχει  $9 - 3 = 6$  ηλεκτρόνια στα 3d τροχιακά του. Επειδή η επ είναι υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, προκαλείται μεγάλος διαχωρισμός των d ενεργειακών επιπέδων ( $\Delta_o > P$ ) και το σύμπλοκο ιόν  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Br}_2^+$  θα είναι χαμηλού spin:



Άρα, το σύμπλοκο δεν διαθέτει κανένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο (διαμαγνητικό).

9. Χρησιμοποιούμε τον αριθμό του Ανογαδρο για να μετατρέψουμε τη γραμμομοριακή μάζα του καλίου σε γραμμάρια ανά άτομο (Σελ. 483).

$$\frac{39,0983 \text{ g K}}{1 \text{ mol K}} \times \frac{1 \text{ mol K}}{6,022 \times 10^{23} \text{ άτομα}} = \frac{6,4925 \times 10^{-23} \text{ g K}}{\text{άτομο}}$$

Επειδή υπάρχουν δύο άτομα K σε μια ενδοκεντρομένη κυβική κυψελίδα, η μάζα ανά μοναδιαία κυψελίδα είναι

$$\frac{6,4925 \times 10^{-23} \text{ g K}}{\text{άτομο}} \times \frac{2 \text{ άτομα}}{1 \text{ μοναδιαία κυψελίδα}} = \frac{1,2985 \times 10^{-22} \text{ g}}{1 \text{ μοναδιαία κυψελίδα}}$$

Ο όγκος  $V$  της μοναδιαίας κυψελίδας είναι

$$V = \frac{m}{d} = \frac{1,2985 \times 10^{-22} \text{ g}}{0,856 \text{ g/cm}^3} = 1,517 \times 10^{-22} \text{ cm}^3 \quad (1,517 \times 10^{-28} \text{ m}^3)$$

Αν  $\ell$  το μήκος της ακμής της μοναδιαίας κυψελίδας, τότε  $V = \ell^3$  και

$$\ell = \sqrt[3]{V} = \sqrt[3]{1,517 \times 10^{-28} \text{ m}^3} = 5,333 \times 10^{-10} \text{ m} = 5,33 \times 10^{-10} \text{ m} \quad (533 \text{ pm})$$

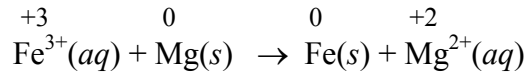
10. Για να έχουμε αντίδραση οξειδοαναγωγής θα πρέπει να υπάρχουν μεταβολές στους αριθμούς οξείδωσης (α.ο.) αντιδρώντων και προϊόντων (Σελ. 135 και 798).

(α)  $\text{SO}_3$  (ανυδρίτης οξέος) +  $\text{CaO}$  (ανυδρίτης βάσεως)  $\Rightarrow$  αντίδραση οξέος – βάσεως κατά Lewis (δεν υπάρχει μεταβολή α.ο.)

(β) Ο Fe και το Mg αλλάζουν α.ο.  $\Rightarrow$  αντίδραση οξειδοαναγωγής

Αρχικά ξεχωρίζουμε τις οντότητες που οξειδώνονται ή ανάγονται και σημειώνουμε την αντίστοιχη οξειδωτική τους βαθμίδα. Επειδή τα  $\text{FeI}_3$  και  $\text{MgI}_2$  είναι και

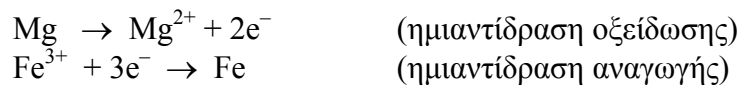
τα δύο ευδιάλυτες ιοντικές ενώσεις, το  $\Gamma^-$  είναι ιόν θεατής και μπορεί να διαγραφεί από την εξίσωση. Η προκύπτουσα ιοντική εξίσωση είναι



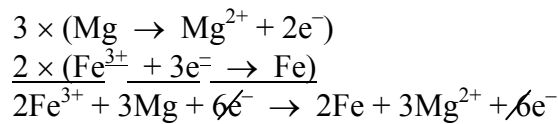
Στη συνέχεια γράφουμε τις ημιαντιδράσεις σε μη ισοσταθμισμένη μορφή.



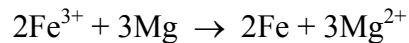
Τώρα εξισώνουμε το φορτίο σε κάθε εξίσωση προσθέτοντας ηλεκτρόνια στην πλευρά που είναι περισσότερο θετική. Έτσι δημιουργούμε ισοσταθμισμένες ημιαντιδράσεις.



Πολλαπλασιάζουμε κάθε ημιαντίδραση επί έναν κατάλληλο συντελεστή ώστε να απαλειφθούν τα ηλεκτρόνια.



Επομένως, η ισοσταθμισμένη εξίσωση οξειδωσης-αναγωγής είναι



Προσθέτουμε τώρα έξι ιόντα  $\Gamma^-$  σε κάθε πλευρά της εξίσωσης και σημειώνουμε τη φυσική κατάσταση καθεμιάς χημικής οντότητας για να λάβουμε την τελική εξίσωση οξειδωσης-αναγωγής.

