

10. Στο Εργαστήριο προσδιορίσατε ογκομετρικά τα ιόντα $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα KMnO_4 . (α) Αναφέρετε όλες τις χημικές ενώσεις που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό αυτό, καθώς και το ρόλο που έπαιξαν. (β) Βρείτε τους συντελεστές της συνολικής αντίδρασης οξειδοαναγωγής με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων. (γ) Πώς αναγνωρίσατε το τελικό σημείο της παραπάνω ογκομέτρησης;

Δεδομένα Σταθερά διαστάσεως $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,2 \times 10^{-8}$ Σχετική ατομική μάζα φωσφόρου: 31,0	Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!! Δώστε σημασία στα σημαντικά ψηφία των αριθμητικών αποτελεσμάτων! ☺ Καλή επιτυχία.
--	--

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

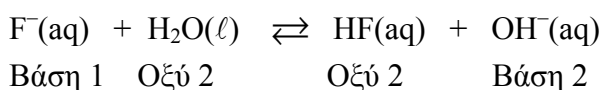
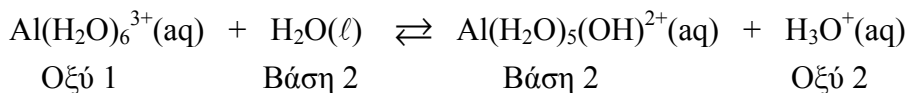
1. Η ηλεκτρονική δομή $[Ar]3d^{10}4s^24p^1$ υποδηλώνει ότι το ζητούμενο στοιχείο ανήκει στον τομέα p , επειδή έχουμε το τελευταίο ηλεκτρόνιο σε υποφλοιό p και στην 4η Περίοδο, επειδή ο κύριος κβαντικός αριθμός του υποφλοιού p είναι 4. Επίσης, ανήκει στην Ομάδα 3A, επειδή διαθέτει 3 ηλεκτρόνια σθένους (2 ε στον υποφλοιό $4s$ και 1 ε στον υποφλοιό $4p$).

Άρα, πρόκειται για το στοιχείο που βρίσκεται κάτω από το Al, δηλαδή είναι το γάλλιο, Ga.

2. Τα στοιχεία K, Ca και Br ανήκουν στην ίδια περίοδο (4η). Γνωρίζουμε ότι μέσα μια περίοδο, γενικά, η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Άρα, για τις ατομικές ακτίνες αυτών των τριών στοιχείων θα ισχύει: $Br < Ca < K$. Τα στοιχεία K και Rb ανήκουν στην ίδια ομάδα (1A) και το Rb βρίσκεται κάτω από το K. Μέσα σε μια ομάδα και από επάνω προς τα κάτω οι ατομικές ακτίνες αυξάνονται και συνεπώς $K < Rb$. Συνολικά λοιπόν έχουμε: $Br < Ca < K < Rb$. Η ζητούμενη αντιστοίχιση είναι:

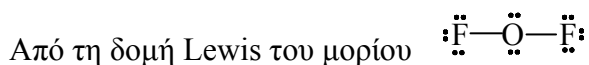
$$r(\text{Br}) = 114 \text{ pm} \quad r(\text{Ca}) = 197 \text{ pm} \quad r(\text{K}) = 227 \text{ pm} \quad r(\text{Rb}) = 248 \text{ pm}$$

3. Τα ιόντα Cl^- και Ba^{2+} δεν υδρολύονται διότι, θεωρητικά προέρχονται, το πρώτο από ισχυρό οξύ (HCl) και το δεύτερο από ισχυρή βάση $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$. Τα ιόντα Al^{3+} και F^- υδρολύονται, ως προερχόμενα από ασθενείς ηλεκτρολύτες (Σελ. 697). Συγκεκριμένα, το Al^{3+} προέρχεται θεωρητικά από την ασθενή βάση $\text{Al}(\text{OH})_3$ και το F^- από το ασθενές οξύ HF. Στο νερό, το ιόν Al^{3+} βρίσκεται υπό τη μορφή του ιόντος $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}(\text{aq})$. Τα συζυγή ζεύγη διαφέρουν στην απώλεια ή στο κέρδος ενός ηλεκτρονίου (Σελ. 654). Έτσι, Οι αντίστοιχες εξισώσεις υδρολύσεως και τα ζητούμενα συζυγή ζεύγη είναι:



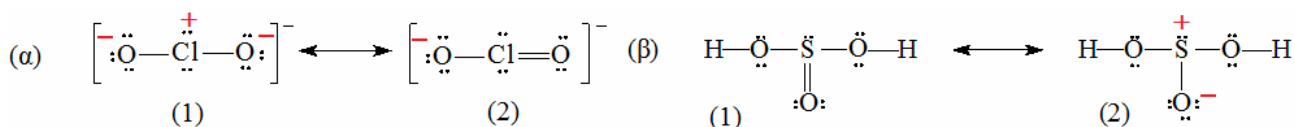
4. Αν μια ένωση αποτελείται από μονοατομικά ιόντα, όπως π.χ. το NaCl, ο αριθμός οξειδωσης συμπίπτει με το πραγματικό φορτίο των ιόντων (π.χ. Na +1, Cl -1). Αν η ένωση είναι ομοιοπολική, τότε ο αριθμός οξειδωσης ενός στοιχείου είναι το υποθετικό φορτίο που θα είχε το άτομο αν τα ηλεκτρόνια από κάθε δεσμό στον οποίον συμμετέχει το άτομο αυτό εθεωρούντο ότι ανήκουν εξ ολοκλήρου στο πιο ηλεκτραρνητικότερο άτομο του δεσμού.

Επειδή το μοναδικό στοιχείο που έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα (X) από το οξυγόνο είναι το φθόριο, η ζητούμενη ένωση θα είναι με αυτό το στοιχείο. Επειδή εξάλλου το O διαθέτει δύο μονήρη ηλεκτρόνια και το φθόριο ένα, θα πρόκειται για την ένωση OF_2 . Το F έχει πάντοτε αριθμό οξειδωσης -1, οπότε ο αριθμός οξειδωσης του O είναι $2(-1) + x = 0 \Rightarrow x = +2$.



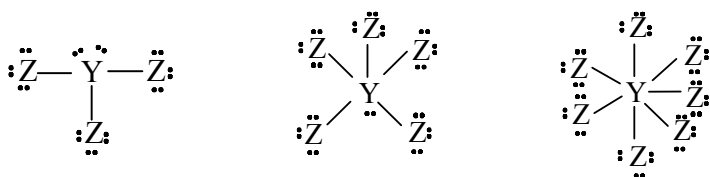
συμπεραίνουμε ότι το μόριο είναι του γενικού τύπου AB_2E_2 με διευθέτηση ηλεκτρονικών ζευγών τετραεδρική αλλά μοριακή γεωμετρία κεκαμμένη (Σχήμα 10.4, Σελ. 395). Η τετραεδρική διευθέτηση υποδηλώνει sp^3 υβριδισμό για το O. Όμως η γωνία δεσμών F-O-F θα είναι μικρότερη από τη γωνία του κανονικού τετραέδρου των $109,5^\circ$, όπως και στο μόριο του νερού.

5. Τα τυπικά φορτία που υπολογίζουμε σύμφωνα με τον τύπο που δίνεται στη Σελ. 374 έχουν ως εξής:



Τη χαμηλότερη ενέργεια έχει η δομή στην οποία υπάρχει αποκέντρωση και όχι συγκέντρωση φορτίων (λιγότερα τυπικά φορτία, Σελ. 374). Έτσι, από το (α) επιλέγουμε ως πλέον εύλογη τη δομή (2) και από το (β) τη δομή (1) με μηδενικά φορτία σε όλα τα άτομα.

6. Τα αλογόνα ανήκουν στην Ομάδα 7Α και άρα διαθέτουν από 7 ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, οι δομές Lewis των μορίων YZ_3 , YZ_5 και YZ_7 είναι οι ακόλουθες:



Συνοπτικά, έχουμε:

Μόριο	Γενικός τύπος	Γεωμετρία	Γωνίες δεσμών ($^\circ$)	Πολικότητα
YZ	AB	Y-Z γραμμική	180	ΝΑΙ
YZ_3	AB_3E_2	T-μορφή	Περίπου 90	ΝΑΙ
YZ_5	AB_5E	Τετραγωνική πυραμίδα	Περίπου 90	ΝΑΙ
YZ_7	AB_7	Πενταγωνική διπυραμίδα	Αξονικά 90, στο επίπεδο του πενταγώνου $360/5 = 72$	ΟΧΙ

7. Τα μόρια :NH_3 και :PH_3 , είναι του γενικού τύπου AB_3E και συνεπώς η γεωμετρία τους είναι τριγωνική πυραμιδική. Επειδή η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ N και H είναι σχετικά μεγάλη, το μόριο NH_3 είναι πολικό. Αντίθετα, το μόριο PH_3 , λόγω της πολύ μικρής διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας, είναι σχεδόν μη πολικό. Έτσι, οι διαμοριακές δυνάμεις διπόλου – διπόλου που επικρατούν μεταξύ των μορίων NH_3 είναι σημαντικά ανώτερες των διαμοριακών δυνάμεων London που κυριαρχούν μεταξύ των μορίων $\text{PH}_3 \Rightarrow \sigma.\zeta. \text{NH}_3 > \sigma.\zeta. \text{PH}_3$

8. Στο ρυθμιστικό διάλυμα, το NaH_2PO_4 είναι το ασθενές οξύ και το Na_2HPO_4 είναι το άλας του. Θα εφαρμόσουμε την εξίσωση Henderson – Hasselbach:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \quad (1)$$

$$K_a = 6,2 \times 10^{-8} \Rightarrow \text{p}K_a = 8 - \log 6,2 = 7,21$$

$$(1) \Rightarrow 7,40 = 7,21 + \log [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,5$$

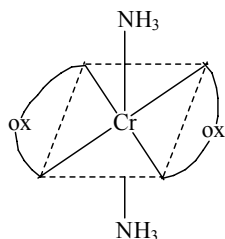
$$\text{Επειδή } [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,10 \text{ M, θα είναι } [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,5 \times 0,10 \text{ M} = 0,15 \text{ M}$$

$$\Rightarrow \text{στα } 500 \text{ mL, δηλαδή στο } \frac{1}{2} \text{ L, θα έχουμε } 0,15 \text{ mol} / 2 = 0,075 \text{ mol HPO}_4^{2-} \text{ ή Na}_2\text{HPO}_4$$

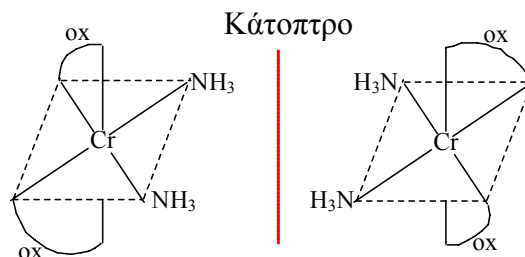
Η γραμμομοριακή μάζα του Na_2HPO_4 είναι 142,0 g και επομένως η απαιτούμενη ποσότητα του Na_2HPO_4 είναι

$$(142,0 \text{ g/mol}) \times 0,075 \text{ mol} = 1,1 \times 10 \text{ g Na}_2\text{HPO}_4$$

9. Η NH_3 είναι μονοδοντικός υποκαταστάτης και το οξαλικό ιόν είναι διδοντικός. Άρα, ο αριθμός σύνταξης του συμπλόκου είναι $2 \times 2 + 2 = 6$ και η γεωμετρία του οκταεδρική. Οι σχετικές θέσεις στη σφαίρα συντάξεως δεν είναι όλες ισοδύναμες μεταξύ τους, αφού υπάρχουν γειτονικές και διαγώνιες θέσεις. Επίσης υπάρχουν δύο τουλάχιστον υποκαταστάτες διαφορετικοί από τους υπόλοιπους. Επομένως, το σύμπλοκο αυτό πληροί τους όρους για εμφάνιση γεωμετρικής ισομέρειας *cis* – *trans*. Επιπλέον, το *cis*-ισομερές εμφανίζει και οπτική ισομέρεια:



trans-διαμμινodioξαλατοχρωμικό(III) ιόν



Τα δύο οπτικά ισομερή του *cis*-διαμμινodioξαλατοχρωμικού(III) ιόντος

10. (α) FeSO_4 : αναγωγικό μέσο, ογκομετρούμενη ουσία

KMnO_4 : οξειδωτικό μέσο, πρότυπο διάλυμα

H_2SO_4 : για τη δημιουργία ισχυρά όξινου διαλύματος

H_3PO_4 : για τη δέσμευση των ιόντων Fe^{3+} που σχηματίζονται κατά την αντίδραση προς άχρωμο σύμπλοκο, προκειμένου να διευκολυνθεί η παρατήρηση της χρωματικής αλλαγής στο τελικό σημείο.

(β) (1) Ημιαντιδράσεις οξείδωσης – αναγωγής



(2) Ισοστάθμιση ατόμων O



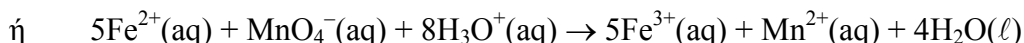
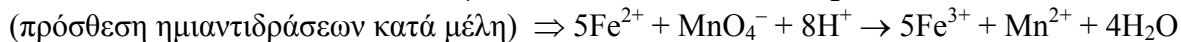
(3) Ισοστάθμιση ατόμων H



(4) Ισοστάθμιση φορτίων



(5) Διαγραφή ηλεκτρονίων



(γ) Το τελικό σημείο αναγνωρίζεται από το ελαφρά ρόδινο χρώμα που προσδίδει στο διάλυμα του FeSO_4 η ελάχιστη περίσσεια KMnO_4 (Το KMnO_4 λειτουργεί ταυτόχρονα και ως δείκτης).