

## ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

### ΘΕΜΑΤΑ

1. Στην ετικέτα φιάλης νερού Λουτρακίου (Natural Mineral Water) αναγράφεται η τιμή ολικής σκληρότητας 389 αμερικανικοί βαθμοί σκληρότητας. Πόσα mL προτύπου διαλύματος EDTA 0,0100 M θα δαπανήσετε για την ογκομέτρηση 50,0 mL δείγματος από αυτό το νερό, αν η αναγραφόμενη τιμή σκληρότητας είναι αληθής;

2. Σε ποια από τις παρακάτω χημικές οντότητες απαντώνται **ταυτόχρονα** ιοντικός και ομοιοπολικός δεσμός;

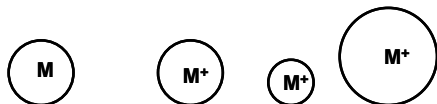
- (α) BaO      (β) BaCO<sub>3</sub>,      (γ) MgCl<sub>2</sub>,      (δ) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,      (ε) H<sub>2</sub>S

3. Ποια από τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές αντιπροσωπεύει την ηλεκτρονική δομή του ιόντος C<sup>3-</sup> στη θεμελιώδη κατάσταση;

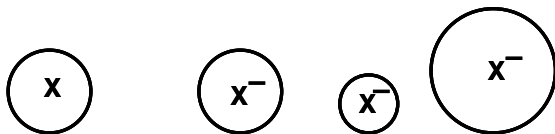
- (α) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>4</sup>      (β) [He]2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>      (γ) [He]2s<sup>1</sup>      (δ) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>      (ε) 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>1</sup>

4. Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού για το ιόν νιτρονίου, NO<sub>2</sub><sup>+</sup> και το ιόν αζιδίου, N<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ποια δομή συντονισμού περιγράφει καλύτερα καθένα από τα δύο αυτά ιόντα;

5. (α) Στο ακόλουθο σχήμα, το M παριστάνει ένα μέταλλο, το οποίο σχηματίζει εύκολα το κατιόν M<sup>+</sup>. Ποια από τις τρεις σφαίρες, δεξιά του M, θα μπορούσε να αντιστοιχεί στον κατιόν M<sup>+</sup>;



(β) Θεωρήστε ότι το αμέταλλο στοιχείο X σχηματίζει εύκολα το ανιόν X<sup>-</sup>. Ποια από τις τρεις σφαίρες, δεξιά του X, θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο ανιόν X<sup>-</sup>;



(γ) Σύμφωνα με τα δεδομένα σχήματα, θα μπορούσε το λίθιο να παριστάνει το στοιχείο M και το F το στοιχείο X;

6. Βρείτε τη σωστή απάντηση. Σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR, η γωνία δεσμών H-P-H στο μόριο της φωσφίνης, PH<sub>3</sub>, είναι

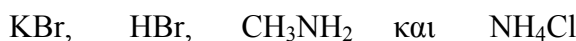
- (α) 120°,      (β) 109,5°,      (γ) 90°,      (δ) Λίγο μικρότερη από 120°,      (ε) Μικρότερη από 109,5°

7. Ποιο από τα παρακάτω μόρια είναι πολικό;

- (α) CO<sub>2</sub>,      (β) H<sub>2</sub>S,      (γ) CF<sub>4</sub>,      (δ) SF<sub>6</sub>      (ε) BeF<sub>2</sub>

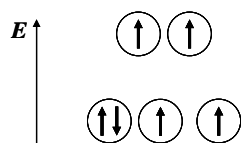
8. Προβλέψτε την ύπαρξη της χημικής οντότητας BN, καθώς και τις πιθανές μαγνητικές της ιδιότητες.

9. Έχετε τα ακόλουθα διαλύματα της ίδιας γραμμομοριακής συγκέντρωσης:



Κατατάξτε τα διαλύματα αυτά κατά σειρά αυξανόμενης συγκέντρωσης ιόντων υδροξειδίου (από τη μικρότερη προς τη μεγαλύτερη συγκέντρωση).

10. Σε ποιο από τα σύμπλοκα  $[\text{MF}_6]^{3-}$ ,  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{MF}_6]^{4-}$  και  $[\text{M}(\text{CN})_6]^{4-}$  αντιστοιχεί το παρακάτω ενεργειακό διάγραμμα  $d$  τροχιακών;



Δίνεται ότι το μεταλλικό άτομο  $M$  είναι παντού το ίδιο και έχει στη θεμελιώδη του κατάσταση την ηλεκτρονική δομή  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ .

Δεδομένα: A.B. Ca (40,0)

Φασματοχημική σειρά:  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{en} < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}$  (en = αιθυλενοδιαμίνη)

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!

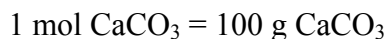
Ελέγξτε πόσο λογικό είναι το αποτέλεσμα που βρήκατε ☺ Καλή επιτυχία.

## ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Γνωρίζουμε ότι 1 αμερικανικός βαθμός σκληρότητας είναι 1 mg CaCO<sub>3</sub> / 1000 mL νερού.

Αν  $M_1$ ,  $V_1$  η molarity και ο όγκος του διαλύματος EDTA και  $M_2$ ,  $V_2$  η molarity (σε CaCO<sub>3</sub>) και ο όγκος του δείγματος του νερού, τότε θα ισχύει:  $M_1V_1 = M_2V_2$  (1)

Από τα ατομικά βάρη των C (12,0 amu), O (16,0 amu) και Ca (40,0 amu) βρίσκουμε ότι



Αφού 1 αμερικανικός βαθμός σκληρότητας είναι 1 mg CaCO<sub>3</sub> / 1000 mL νερού,

οι 389 αμερικανικοί βαθμοί σκληρότητας θα είναι 389 mg CaCO<sub>3</sub> /1000 mL νερού ή 0,389 g CaCO<sub>3</sub>/1L

$$\Rightarrow \text{η molarity σε CaCO}_3 \text{ είναι } \frac{0,389 \text{ g CaCO}_3/\text{L}}{100 \text{ g CaCO}_3/\text{mol}} = 3,89 \times 10^{-3} M$$

Έτσι έχουμε:  $M_1 = 0,0100 M$ ,  $M_2 = 3,89 \times 10^{-3} M$ ,  $V_2 = 50,0 \text{ mL}$

$$(1) \quad \Rightarrow \quad V_1 = \frac{M_2V_2}{M_1} = \frac{3,89 \times 10^{-3} \times 50,0 \text{ mL}}{0,0100} = 19,5 \text{ mL}$$

2. Ο ιοντικός δεσμός σχηματίζεται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων (**μεταφορά** ηλεκτρονίων σθένους). Έτσι, ιοντικό δεσμό έχουμε, γενικά, όταν ένα μέταλλο ενώνεται με ένα αμέταλλο ή, αλλιώς, όταν τα στοιχεία που ενώνονται εμφανίζουν μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας.

Σε έναν ομοιοπολικό δεσμό, δύο άτομα **μοιράζονται** ηλεκτρόνια σθένους. Ομοιοπολικό δεσμό έχουμε, συνήθως, μεταξύ αμετάλλων στοιχείων.

Σύμφωνα με αυτά, προκύπτει ότι:

(α) Ο δεσμός στο BaO είναι κατά βάση ιοντικός, Ba<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> (Ba μέταλλο, O αμέταλλο)

(β) Το BaCO<sub>3</sub> αποτελείται από ιόντα Ba<sup>2+</sup> και ιόντα CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Μεταξύ αυτών των ιόντων ο δεσμός είναι ιοντικός. Όμως, στο ανιόν CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ο κάθε δεσμός μεταξύ C και O (και τα δύο αμέταλλα) είναι ομοιοπολικός.

(γ) Ο δεσμός στο MgCl<sub>2</sub> είναι κατά βάση ιοντικός, Cl<sup>-</sup>Mg<sup>2+</sup>Cl<sup>-</sup> (Mg μέταλλο, Cl αμέταλλο)

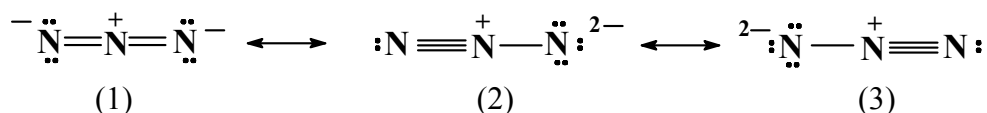
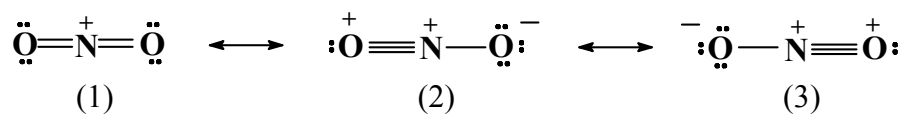
(δ) Στο ανιόν SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, όπως και στο ανιόν CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ο κάθε δεσμός μεταξύ S και O (και τα δύο αμέταλλα) είναι ομοιοπολικός.

(ε) Όπως το (δ)

3. Ο άνθρακας (C) έχει ατομικό αριθμό 6, ανήκει στην Ομάδα IVA και στη 2η Περίοδο. Συνεπώς, στη θεμελιώδη κατάσταση, έχει την ηλεκτρονική δομή 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup>. Το ιόν C<sup>3-</sup> σχηματίζεται από το ουδέτερο άτομο C με πρόσληψη τριών ηλεκτρονίων. Επειδή ο υποφλοιός p μπορεί να χωρέσει μέχρι 6 ηλεκτρόνια, τα τρία επιπλέον ηλεκτρόνια θα προστεθούν στον υποφλοιό 2p, με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική δομή του ιόντος C<sup>3-</sup>, στη θεμελιώδη κατάσταση, να είναι 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>5</sup>, δηλαδή, από τις δεδομένες ηλεκτρονικές δομές, σωστή είναι μόνο η (δ).

4. Γράφουμε κατά τα γνωστά (Σελ. 365) τους τύπους Lewis, λαμβάνοντας υπόψη ότι: (α) ως κεντρικό άτομο τοποθετούμε το άτομο με τη μικρότερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας, (β) τα άτομα O και N υπακούουν **αυστηρά** στον κανόνα της οκτάδας, (γ) η δομή που περιγράφει καλύτερα ένα μόριο είναι αυτή, στην οποία έχουμε τα λιγότερα και μικρότερα τυπικά φορτία. Επίσης, γειτονικά ομοειδή φορτία αποσταθεροποιούν τη δομή, όπως και θετικά φορτία πάνω στα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα.

Το N ανήκει στην Ομάδα VA και άρα έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους. Το O ανήκει στην Ομάδα VIA και άρα έχει 6 ηλεκτρόνια σθένους. Έτσι, στο ιόν  $\text{NO}_2^+$  έχουμε να διευθετήσουμε  $5 + (6 \times 2) - 1 = 16$  ηλεκτρόνια σθένους. Ομοίως και στο ιόν  $\text{N}_3^-$  τα ηλεκτρόνια σθένους είναι  $(5 \times 3) + 1 = 16$ . Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι δομές συντονισμού για τα δύο ιόντα είναι οι εξής:



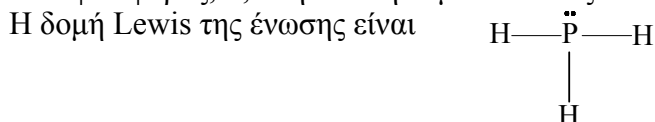
Είναι φανερό ότι για το ιόν  $\text{NO}_2^+$  η δομή (1), με ένα μόνο τυπικό φορτίο στο λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο N είναι η πλέον πιθανή. Ομοίως, η δομή (1) για το ιόν  $\text{N}_3^-$  περιγράφει καλύτερα την ηλεκτρονική κατάσταση, αφού έχει τα μικρότερα τυπικά φορτία.

5. (α) Το κατιόν  $\text{M}^+$  έχει χάσει το μοναδικό ηλεκτρόνιο σθένους που διέθετε και μαζί με αυτό έχασε και έναν ολόκληρο υποφλοιό. Επίσης, με λιγότερα ηλεκτρόνια στο  $\text{M}^+$ , οι απώσεις ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου ελαττώνονται και το αυξημένο πυρηνικό φορτίο άσκει ισχυρότερη έλξη πάνω στα ηλεκτρόνια. Για όλους αυτούς τους λόγους, το  $\text{M}^+$  θα έχει **μικρότερη** ακτίνα σε σχέση με το ουδέτερο άτομο M. Επομένως, από τις τρεις σφαίρες δεξιά του M, μόνο η μικρότερη σφαίρα θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο κατιόν  $\text{M}^+$  (Σελ. 356).

(β) Για το ανιόν  $\text{X}^-$ , που έχει κερδίσει ένα ηλεκτρόνιο σθένους, ισχύουν ακριβώς τα αντίθετα σε σχέση με το (α) (ισχυρότερες απώσεις ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου, ασθενέστερη έλξη από τον πυρήνα). Άρα, σε σχέση με το ουδέτερο άτομο X, το ανιόν  $\text{X}^-$  θα έχει **μεγαλύτερη** ακτίνα. Επομένως, από τις τρεις σφαίρες δεξιά του X, μόνο η μεγαλύτερη σφαίρα θα μπορούσε να αντιστοιχεί στο ανιόν  $\text{X}^-$ .

(γ) Το Li και το F ανήκουν στην ίδια περίοδο και μέσα σε μια περίοδο η ατομική ακτίνα ελαττώνεται από αριστερά προς τα δεξιά. Δηλαδή το άτομο του Li είναι μεγαλύτερο από το άτομο του F. Όμως στα δεδομένα σχήματα, το M δείχνει σαφώς μικρότερο από το X και συνεπώς δεν θα μπορούσε το λίθιο να παριστάνει το στοιχείο M και το F το στοιχείο X.

6. Ο φωσφόρος, P, ανήκει στην ομάδα του αζώτου και η φωσφίνη είναι το ανάλογο της αμμωνίας.



Το μόριο, με ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος και τρεις δεσμούς γύρω από το κεντρικό άτομο P, ανήκει στον γενικό τύπο  $\text{AB}_3\text{E}$  και ο προσανατολισμός των 4 ηλεκτρονικών είναι τετραεδρικός. Όμως, η μοριακή γεωμετρία είναι τριγωνική πυραμιδική και επειδή ένα μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος διεκδικεί περισσότερο χώρο από ένα δεσμικό ζεύγος, οι γωνίες δεσμών H–P–H θα είναι **μικρότερες** από  $109,5^\circ$  (Σελ. 398-399).

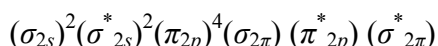
7. Ένα μόριο είναι πολικό όταν η συνισταμένη διπολική ροπή,  $\mu_{\text{ολ}}$ , είναι διάφορη του μηδενός. Για να βρούμε το  $\mu_{\text{ολ}}$ , θα πρέπει να γνωρίζουμε τη μοριακή γεωμετρία και τις σχετικές ηλεκτραρνητικότητες των στοιχείων της ένωσης (Σελ. 404 – 405). Από τις δομές Lewis των δεδομένων μορίων, βρίσκουμε κατά τα γνωστά, ότι το  $\text{CO}_2$ , ως μόριο του γενικού τύπου  $\text{AB}_2$ , είναι γραμμικό (Σελ. 405). Ομοίως και το  $\text{BeF}_2$ . Το μόριο  $\text{CF}_4$ , ανάλογο του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ), είναι

τετραεδρικό και το SF<sub>6</sub>, ως μόριο του γενικού τύπου AB<sub>6</sub>, είναι οκταεδρικό. Λόγω συμμετρίας, τα μόρια αυτά δίνουν συνισταμένη διπολική ροπή  $\mu_{ολ} = 0$  και συνεπώς δεν είναι πολικά (Πίνακας 10.1, Σελ. 406).

Το μόριο H<sub>2</sub>S, ανάλογο του H<sub>2</sub>O (Σελ. 406), είναι του γενικού τύπου AB<sub>2</sub>E<sub>2</sub> και έχει μοριακή γεωμετρία κεκαμμένη. Επειδή δε υπάρχει διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ H και S, η συνισταμένη διπολική ροπή  $\mu_{ολ}$  θα είναι διάφορη του μηδενός και το μόριο H<sub>2</sub>S θα είναι πολικό.

**8.** Εδώ απαιτείται εφαρμογή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών. Θα εργασθούμε με βάση το Σχήμα 10.35 και το Παράδειγμα 10.8 που αναφέρεται σε ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως το BN.

Το B ανήκει στην Ομάδα IIIA και έχει 3 ηλεκτρόνια σθένους και το N ανήκει στην Ομάδα VA και έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους. Συνολικά λοιπόν για το BN έχουμε να τοποθετήσουμε 8 ηλεκτρόνια σθένους στο ακόλουθο ενεργειακό διάγραμμα μοριακών τροχιακών που ισχύει ποιοτικά και για τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια, όπως το N<sub>2</sub>:



Από το διάγραμμα αυτό προκύπτει ότι η τάξη δεσμού μεταξύ B και N είναι  $(6 - 2)/2 = 2$ , δηλαδή υπάρχει διπλός δεσμός (B=N) και άρα η χημική αυτή οντότητα είναι υπαρκτή (νιτρίδιο του βορίου).

Επειδή όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι συζευγμένα, το BN θα είναι διαμαγνητικό.

**9.** Τα KBr και NH<sub>4</sub>Cl είναι άλατα και για να προβλέψουμε αν τα διαλύματά τους είναι όξινα, ουδέτερα ή βασικά, εξετάζουμε την πιθανή αντίδραση υδρόλυσης των ιόντων τους (Σελ. 697).

Το KBr προέρχεται από εξουδετέρωση ισχυρής βάσης (KOH) από ισχυρό οξύ (HBr) και τα ιόντα του δεν υδρολύονται. Άρα, το διάλυμα του KBr είναι ουδέτερο και  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ . Το NH<sub>4</sub>Cl προέρχεται από εξουδετέρωση ασθενούς βάσης (NH<sub>3</sub>) από ισχυρό οξύ (HCl) και το κατιόν, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, υδρολύεται:  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

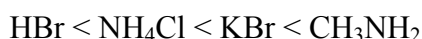
Επειδή παράγονται ιόντα υδρονίου (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, ισχυρό οξύ), το διάλυμα του NH<sub>4</sub>Cl θα είναι όξινο και  $[\text{OH}^-] < [\text{H}_3\text{O}^+]$  ή  $[\text{OH}^-] < 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ .

Το HBr, ως υδραλογονικό οξύ, είναι πολύ ισχυρό (Σελ. 653). Συνεπώς θα ισχύει:



Η μεθυλαμίνη, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, παράγωγο της αμμωνίας, είναι μια ασθενής βάση και στα υδατικά της διαλύματα θα έχουμε  $[\text{OH}^-] > [\text{H}_3\text{O}^+]$  ή  $[\text{OH}^-] > 1,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ .

Άρα, η ζητούμενη κατάταξη έχει ως εξής:



**10.** Εφόσον στο διάγραμμα *d* τροχιακών υπάρχουν 6 ηλεκτρόνια και η ηλεκτρονική δομή του M είναι [Ar]3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>, στο ζητούμενο σύμπλοκο, το M θα έχει αριθμό οξειδωσης +2. Ο αριθμός οξειδωσης του M στα ιόντα [MF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> και [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> είναι:  $x + 6(-1) = -3 \Rightarrow x = +3$ . Άρα, αυτά απορρίπτονται. Αντίθετα, Ο αριθμός οξειδωσης του M στα ιόντα [MF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> και [M(CN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> είναι:  $x + 6(-1) = -4 \Rightarrow x = +2$ .

Ποιο από τα δύο είναι το ζητούμενο; Παρατηρούμε ότι το δεδομένο διάγραμμα αντιστοιχεί σε σύμπλοκο **υψηλού spin** (4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια). Σύμπλοκα υψηλού spin δημιουργούνται, όταν οι υποκαταστάτες είναι ασθενούς σύνδεσης (μικρός διαχωρισμός κρυσταλλικού πεδίου Δ). Βάσει της φασματοχημικής σειράς (Σελ. 1025), ο υποκαταστάτης F<sup>-</sup> είναι ασθενούς πεδίου, ενώ ο υποκαταστάτης CN<sup>-</sup> είναι ισχυρής σύνδεσης (μεγάλος διαχωρισμός κρυσταλλικού πεδίου, σύμπλοκα χαμηλού spin). Άρα, το ζητούμενο σύμπλοκο είναι το [MF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>.