

7. Βρίσκεστε στο Εργαστήριο και θέλετε να παρασκευάσετε $2,50 \times 10^2$ mL διαλύματος υπερμαγγανικού καλίου $0,0200$ M για να το χρησιμοποιήσετε στον προσδιορισμό ιόντων Fe^{2+} . Ποια είναι η πειραματική πορεία που θα ακολουθήσετε;
(Στις αριθμητικές πράξεις, δώστε προσοχή στα σημαντικά ψηφία.)

8. Ποιες από τις ακόλουθες προτάσεις ισχύουν;

(α) Αν το pH ενός διαλύματος διπλασιασθεί, η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου διπλασιάζεται.

(β) Από τα τρία υδατικά διαλύματα των αλάτων KI, NH_4I και Na_3PO_4 , όξινο είναι το διάλυμα του NH_4I . (Αναφερθείτε και στα τρία άλατα.)

(γ) Αν η τιμή της K_b ενός άλατος NaA είναι $4,26 \times 10^{-5}$, τότε η τιμή της K_a του οξέος HA είναι $2,35 \times 10^{-10}$

(δ) Αν η διαλυτότητα του Ag_2CO_3 είναι $s = 2,0 \times 10^{-4}$ M, τότε η K_{sp} του άλατος είναι $4,0 \times 10^{-8}$.

9. Βάσει του μοντέλου VSEPR, κατατάξτε τις γωνίες δεσμών Cl–κεντρικό στοιχείο–Cl από τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη:



(Δικαιολογήστε την απάντησή σας.)

10. Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές αντιπροσωπεύουν, στη θεμελιώδη κατάσταση, την ηλεκτρονική δομή του ανιόντος που υπάρχει στο νιτρίδιο του νατρίου, Na_3N ;



(Δικαιολογήστε πλήρως την απάντησή σας.)

Δεδομένα:

A.B. K = 39,0 amu Mn = 55,0 amu

Σταθερά στην εξίσωση Balmer = $1,097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$

en = αιθυλενοδιαμίνη

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!

Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν αξιολογούνται.

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

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Το O(1) περιβάλλεται από 4 HZ (δύο δεσμικά και δύο μονήρη) και άρα ο υβριδισμός του είναι sp^3 .

Το άτομο C(1) περιβάλλεται από 3 HZ (ο διπλός δεσμός υπολογίζεται ως απλός) και άρα ο υβριδισμός του είναι sp^2 (Σελ. 411, Πίν. 10.2).

Το άτομο C(2) περιβάλλεται από 4 HZ (όλα δεσμικά) και άρα ο υβριδισμός του είναι sp^3 .

Το άτομο N περιβάλλεται από 4 HZ (τρία δεσμικά και ένα μονήρες) και συνεπώς ο υβριδισμός του είναι sp^3 .

Λόγω sp^2 υβριδισμού του ατόμου C(1), η διεύθετηση των HZ γύρω από αυτό το άτομο είναι επίπεδη τριγωνική, οπότε η προβλεπόμενη γωνία δεσμών είναι 120° . Όμως, επειδή υπάρχει ένας διπλός δεσμός C=O, οποίος διεκδικεί *περισσότερο* χώρο από τους απλούς δεσμούς O(1)–C(1) και C(1)–C(2), η γωνία O–C₁–C₂ θα είναι κάπως μικρότερη από 120° (Σελ. 399, Σχήμα 10.8).

2. Το πλήρες διάγραμμα MO του ζητούμενου ιόντος έχει ως εξής:

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^2$$

Αυτό σημαίνει ότι το ιόν έχει συνολικά 16 ηλεκτρόνια. Η ουδέτερη χημική οντότητα CF έχει $6 + 9 = 15$ ηλεκτρόνια. Άρα, πρόκειται για το ανιόν CF^- το οποίο έχει 16 ηλεκτρόνια.

Επειδή τα δύο π_{2p}^* μοριακά τροχιακά (Σχήμα 10.35) έχουν χώρο για 4 ηλεκτρόνια και καταλαμβάνονται μόνο από 2, θα πρέπει αυτά τα 2 ηλεκτρόνια, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, να είναι ασύζευκτα (1 ηλεκτρόνιο σε κάθε π_{2p}^* τροχιακό). Άρα, το ιόν CF^- είναι *παραμαγνητικό* με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ακριβώς όπως το μόριο O₂, με το οποίο είναι ισοηλεκτρονικό (Σελ. 423, Παράδειγμα 10.7).

3. Γνωρίζουμε ότι το ζητούμενο μήκος κύματος λ δίνεται από τη σχέση (Σελ.286)

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) m^{-1}$$

Από το σχήμα προκύπτει ότι η μετάπτωση του ηλεκτρονίου ξεκινά από το επίπεδο ενέργειας $n_i = 6$ και καταλήγει στο επίπεδο ενέργειας $n_f = 2$.

Με αντικατάσταση αυτών των τιμών n_i και n_f στην παραπάνω εξίσωση λαμβάνουμε:

$$\frac{1}{\lambda} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{6^2} \right) m^{-1} = 1,097 \times 10^7 \left(\frac{8}{36} \right) m^{-1} = 0,243778 \times 10^7 m^{-1}$$

$$\Rightarrow \lambda = (1/0,243778) \times 10^{-7} m = 4,102 \times 10^{-7} m = 410,2 \text{ nm}$$

Η ακτινοβολία αυτή εμπίπτει στην ορατή περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος η οποία εκτείνεται από τα 400 έως τα 750 nm περίπου.

(Πρόκειται για μία από τις τέσσερις γραμμές της σειράς Balmer και συγκεκριμένα την ιώδη, Σελ. 284.)

4. Όλα τα δεδομένα υδρίδια είναι του γενικού τύπου AB₃E και συνεπώς η μοριακή τους γεωμετρία είναι τριγωνική πυραμιδική.

Παρατηρούμε ότι τα σημεία ζέσεως των PH₃, AsH₃, SbH₃ και BiH₃ αυξάνουν, καθώς αυξάνει η μοριακή μάζα των υδριδίων. Αυτό είναι αναμενόμενο διότι κατά την ίδια σειρά αυξάνει και η ισχύς των διαμοριακών δυνάμεων London οι οποίες στα υδρίδια αυτά κυριαρχούν, αφού οι δυνάμεις

διπόλου-διπόλου είναι αμελητέες λόγω των μικρών διαφορών ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ υδρογόνου και κεντρικών ατόμων (Σελ. 461, Σχ. 11.24B).

Η απόκλιση στην περίπτωση της αμμωνίας οφείλεται στο ότι μεταξύ των μορίων της υπάρχει εκτεταμένο δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Το άτομο N είναι μικρό σε μέγεθος και πολύ ηλεκτραρνητικό και άρα κατάλληλο για τον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου. Αυτό δεν ισχύει για τα υπόλοιπα άτομα της ομάδας, τα οποία και μεγάλα σε μέγεθος είναι και μικρή ηλεκτραρνητικότητα έχουν. Οι πολλοί και σχετικά ισχυροί δεσμοί υδρογόνου καθιστούν δύσκολο τον διαχωρισμό των μοριακών συγκροτημάτων $(\text{NH}_3)_n$ με αποτέλεσμα η αμμωνία να ζεί σε απρόσμενα υψηλή θερμοκρασία ($-33,4^\circ\text{C}$), ενώ, χωρίς τους δεσμούς υδρογόνου θα έπρεπε να έχει σ.ζ. χαμηλότερο των -100°C .

5. Για να αυξηθεί το pH του διαλύματος θα πρέπει να προστεθούν σε αυτό ιόντα OH^- .

Η αρχική συγκέντρωση $[\text{H}_3\text{O}^+]$ του διαλύματος είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4,35} = 4,467 \times 10^{-5} \text{ M}$ και η τελική είναι $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5,85} = 1,41 \times 10^{-6} \text{ M}$. Έστω ότι προσθέτουμε στο διάλυμα ιόντα OH^- σε συγκέντρωση $x \text{ M}$. Αυτά θα αντιδράσουν με την ίδια ακριβώς ποσότητα ιόντων H_3O^+ προς σχηματισμό H_2O . Έτσι, η αρχική συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ θα ελαττωθεί κατά x και θα γίνει ίση με $1,41 \times 10^{-6} \text{ M}$. Δηλαδή, θα ισχύει η σχέση:

$$4,467 \times 10^{-5} - x = 1,41 \times 10^{-6}$$

$$\Rightarrow x = (4,467 \times 10^{-5}) - (1,41 \times 10^{-6}) = (44,67 \times 10^{-6}) - (1,41 \times 10^{-6}) =$$

$$43,26 \times 10^{-6} = 4,3 \times 10^{-5} \Rightarrow [\text{OH}^-] = 4,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

6. (α) Αν x ο αριθμός οξείδωσης του Co, τότε θα ισχύει: $x + (-1) + (-1) + 2(0) + (-1) = 0 \Rightarrow x = +3$.

Οι υποκαταστάτες Cl^- και NO_2^- είναι μονοδοντικοί, ενώ η en είναι διδοντικός υποκαταστάτης. Άρα, γύρω από το Co^{3+} υπάρχουν 6 δεσμοί και συνεπώς ο αριθμός σύνταξης είναι 6.

(β) Σύμφωνα με τους κανόνες ονοματολογίας (Σελ. 1009), η ένωση ονομάζεται χλωρίδιο του χλωροδισ(αιθυλενοδιαμίνη)νιτροκοβαλτίου(III).

(γ) Η ένωση αποτελείται από το σύμπλοκο κατιόν $[\text{CoCl}(\text{NO}_2)(\text{en})_2]^+$ και το ανιόν Cl^- . Αυτά είναι και τα ιόντα που δίνει σε υδατικό διάλυμα.

(δ) Επειδή ο αριθμός σύνταξης είναι 6, το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό και ανήκει στον γενικό τύπο MA_4B_2 . Τέτοια σύμπλοκα εμφανίζουν γεωμετρική ισομέρεια. Στο *cis*-ισομερές, οι υποκαταστάτες Cl^- και NO_2^- είναι στην ίδια πλευρά του τετραγώνου της βάσης, ενώ στο *trans*-ισομερές οι υποκαταστάτες αυτοί κατέχουν διαγώνιες θέσεις (Σχ. 23.16, Σελ. 1017).

Παρατήρηση: Από το *cis*-ισομερές μπορούν να προκύψουν και εναντιομερή (οπτικά ισομερή) (Σχ. 23.16, Σελ. 1017). Επίσης, είναι δυνατή και η εμφάνιση *ισομέρειας σύνδεσης* (νιτρο, $-\text{NO}_2$, νιτριτο, $-\text{ONO}$ ισομερή).

7. Το τυπικό βάρος του KMnO_4 είναι $[39,0 + 55,0 + 4(16)] \text{ amu} = 158 \text{ amu}$ και η γραμμομοριακή του μάζα 158 g.

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

$$0,250 \text{ L διαλύματος} \times \frac{0,0200 \text{ mol KMnO}_4}{1 \text{ L διαλύματος}} \times \frac{158 \text{ g KMnO}_4}{1 \text{ mol KMnO}_4} = 0,790 \text{ g KMnO}_4$$

Ζυγίζουμε 0,790 g KMnO_4 , τα εισάγουμε σε μια ογκομετρική φιάλη των 250 mL και προσθέτουμε νερό μέχρι τη χαραγή του λαιμού της φιάλης.

8. (α) **Λάθος.** Αν το pH ενός διαλύματος είναι π.χ. 2,0, η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ είναι 1×10^{-2} και άρα η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$ είναι 1×10^{-12} . Αν το pH διπλασιασθεί και γίνει 4,0, η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ γίνεται 1×10^{-4} και άρα η συγκέντρωση $[\text{OH}^-]$ θα είναι 1×10^{-10} , δηλαδή εκατονταπλασιάζεται.

(β) **Σωστό.** Το άλας NH_4I προέρχεται από ασθενή βάση (NH_3) και ισχυρό οξύ (HI) και το κατιόν NH_4^+ υδρολύεται παρέχοντας όξινο διάλυμα: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. Σελ. 697
Το KI προέρχεται από ισχυρή βάση και ισχυρό οξύ και δεν διαθέτει υδρολύσιμα ιόντα, οπότε δίνει ουδέτερο διάλυμα.
Το Na_3PO_4 προέρχεται από ισχυρή βάση (NaOH) και ασθενές οξύ (H_3PO_4) και το ανιόν PO_4^{3-} υδρολύεται παρέχοντας βασικό διάλυμα: $\text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$.

(γ) **Σωστό.** Οι τιμές K_b και K_a συνδέονται μέσω της σχέσεως

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}, \text{ οπότε } K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{4,26 \times 10^{-5}} = 2,35 \times 10^{-10}$$

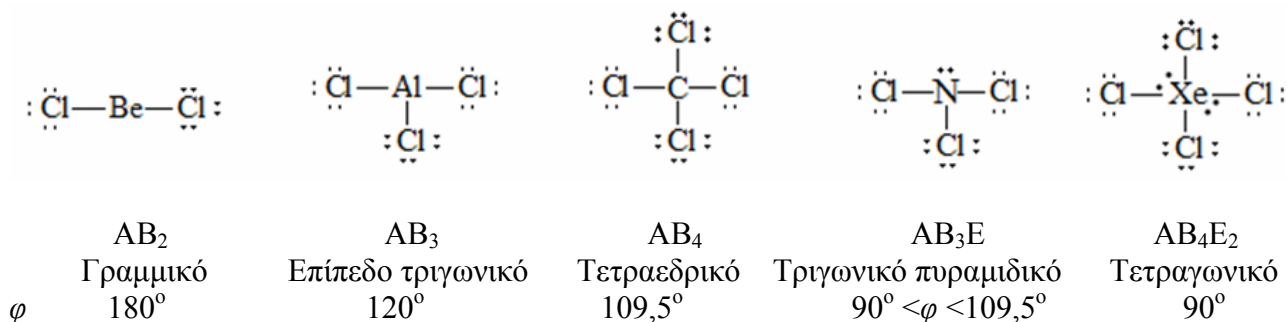
(δ) **Λάθος.** Για το Ag_2CO_3 η ισορροπία είναι $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ και αν η διαλυτότητα είναι s , η έκφραση του γινομένου διαλυτότητας είναι $K_{sp} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (2s)^2s = 4s^3 = 4(2,0 \times 10^{-4})^3 = 3,2 \times 10^{-11}$.

9. Γενική πορεία

Σχεδιάζουμε τη δομή Lewis για κάθε ένωση και βρίσκουμε τον αριθμό ηλεκτρονικών ζευγών (HZ), δεσμικών (Δ) και μονήρων (E), που υπάρχουν γύρω από το κεντρικό άτομο.

Μετράμε έναν πολλαπλό δεσμό ως απλό. Αν υπάρχει συντονισμός, χρησιμοποιούμε μία δομή συντονισμού.

Από τους γενικούς τύπους που προκύπτουν, προβλέπουμε τη γεωμετρία των μορίων και τη γωνία δεσμών φ .



Συνεπώς, η ζητούμενη σειρά έχει ως εξής: $\text{BeCl}_2 > \text{AlCl}_3 > \text{CCl}_4 > \text{NCl}_3 > \text{XeCl}_4$

10. Πρόκειται για το ανιόν N^{3-} (νιτρίδιο). Το άζωτο (N) έχει ατομικό αριθμό 7, ανήκει στην Ομάδα VA και στη 2η Περίοδο. Συνεπώς, στη θεμελιώδη κατάσταση, έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^3$. Το ιόν N^{3-} σχηματίζεται από το ουδέτερο άτομο N με πρόσληψη τριών ηλεκτρονίων και διαθέτει 10 ηλεκτρόνια. 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 N^{3-} , στη θεμελιώδη κατάσταση, να είναι $1s^2 2s^2 2p^6$ ή $[\text{Ne}]$, δηλαδή, από τις δεδομένες ηλεκτρονικές δομές, σωστές είναι μόνο η (β) και η (γ).