

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

1. Πόσα γραμμάρια NaCl περιέχουν τον ίδιο συνολικό αριθμό ιόντων που περιέχουν 381 g MgCl₂;
2. Ταξινομήστε τις ακόλουθες ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου όξινου χαρακτήρα:
(α) HClO₂, HBrO₂, HBrO (β) H₂S, HBr, H₂Se
3. (α) Κατατάξτε τα μοριακά είδη N₂, N₂⁺ και N₂²⁻ κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας.
(β) Σε ποια από αυτά εμφανίζεται παραμαγνητισμός;
4. Το αέριο που φουσκώνει τους αερόσακους των αυτοκινήτων είναι άζωτο, το οποίο παράγεται κατά την ακαριαία διάσπαση αζιδίου του νατρίου, NaN₃, τη στιγμή της σύγκρουσης.
Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού (σημειώνοντας και τα τυπικά φορτία) για το ιόν αζιδίου, N₃⁻.
Ποια δομή συντονισμού περιγράφει καλύτερα αυτό το ιόν;
Ποια είναι η κατάσταση υβριδισμού του κεντρικού ατόμου N στο ιόν αζιδίου, N₃⁻;
5. Η στρυχνίνη (C₂₁H₂₂N₂O₂), που χρησιμοποιείται ως δηλητήριο για την εξόντωση των τρωκτικών, είναι μια ασθενής βάση με $K_b = 1,8 \times 10^{-6}$. Υπολογίστε το pH ενός κορεσμένου διαλύματος στρυχνίνης (16 mg / 100 mL).
6. Ποιες από τις παρακάτω προτάσεις είναι σωστές και ποιες λάθος; Γιατί;
(α) Ένα οξύ κατά Lewis πρέπει να διαθέτει κενό τροχιακό στο φλοιό σθένους του ατόμου που αποτελεί το όξινο κέντρο.
(β) Το BCl₃ είναι οξύ κατά Lewis.
(γ) Το [Al(H₂O)₆]³⁺ είναι βάση κατά Brønsted – Lowry.
(δ) Όλα τα οξέα κατά Brønsted – Lowry είναι και οξέα κατά Lewis.
(ε) Όλα τα οξέα κατά Lewis είναι και οξέα κατά Brønsted – Lowry.
7. Γράψτε την τετράδα των κβαντικών αριθμών που χαρακτηρίζει τα ακόλουθα ηλεκτρόνια:
(α) Το εξώτατο ηλεκτρόνιο του ατόμου K.
(β) Το ηλεκτρόνιο που κερδίζει το ιόν S⁻ όταν γίνεται S²⁻.
(γ) Το d ηλεκτρόνιο του σκανδίου.
(δ) Το ηλεκτρόνιο που χάνει το ιόν Fe²⁺ όταν οξειδώνεται προς Fe³⁺.
(Συμβατικά, το σύμβολο ↑ στις ηλεκτρονικές δομές σημαίνει spin ηλεκτρονίου θετικό, δηλαδή +1/2.)
8. (α) Πόση είναι η διαλυτότητα του KClO₄ στους 25°C;
(β) Πόση είναι η διαλυτότητα του KClO₄ σε διάλυμα HClO₄ 10% m/m και πυκνότητας 1,015 g/mL;
9. Δίνεται η ένωση σύνταξης Na₂[Ni(CN)₄]. Πώς ονομάζεται η ένωση; Γνωρίζοντας ότι η ένωση είναι διαμαγνητική, ποια δομή περιμένετε να έχει το σύμπλοκο ιόν;
Υπόδειξη: Χρησιμοποιείστε τη θεωρία του δεσμού σθένους περί συμπλόκων.

10. Από το Εργαστήριο

(I) Συμπληρώστε τα κενά στις παρακάτω προτάσεις:

(α) Πριν τελειώσει ο προσδιορισμός της σκληρότητας του νερού με EDTA, μέσα στο ογκομετρούμενο δείγμα του νερού υπάρχουν τα σύμπλοκα ιόντα

Η χρωματική αλλαγή οφείλεται στην απελευθέρωση του δείκτη, λόγω καταστροφής του συμπλόκου

(β) Από την προσθήκη των ενώσεων NaCl, KCl, HClO₄ και HCl σε κορεσμένο διάλυμα KClO₄, μόνο οι ενώσεις μπορούν να οδηγήσουν στην αποβολή ιζήματος.

Το ίζημα έχει τον τύπο και ονομάζεται

Το φαινόμενο ονομάζεται

(II) Για τον εργαστηριακό προσδιορισμό των ιόντων Fe²⁺(aq) ενός διαλύματος, χρησιμοποιήσατε πρότυπο διάλυμα KMnO₄.

(α) Αναφέρετε όλες τις χημικές ενώσεις που απαιτήθηκαν για τον προσδιορισμό αυτό, καθώς και το ρόλο που έπαιξαν.

(β) Διατυπώστε την τελική ιοντική εξίσωση ή τη μοριακή εξίσωση για την αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την ογκομέτρηση.

Δεδομένα:

A.B.: Na = 23,0 amu, Mg = 24,3 amu, Cl = 35,5 amu

$K_{sp}(\text{KClO}_4) = 1,05 \times 10^{-2}$

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. Οι δύο ενώσεις είναι ιοντικές αποτελούμενες, η πρώτη από ιόντα Na^+ και Cl^- και η δεύτερη από ιόντα Mg^{2+} και Cl^- . Το NaCl περιέχει δύο ιόντα ανά τυπική μονάδα ένωσης και το MgCl_2 τρία ιόντα ανά τυπική μονάδα ένωσης. Αρχικά, θα υπολογίσουμε τον αριθμό των ιόντων Mg^{2+} και Cl^- που υπάρχουν σε 381 g MgCl_2 :

$$1 \text{ mol MgCl}_2 \text{ ζυγίζει } [24,3 \text{ g} + 2(35,5 \text{ g})] = 95,3 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{ τα } 381 \text{ g MgCl}_2 \text{ είναι: } \frac{381 \text{ g MgCl}_2}{95,3 \text{ g MgCl}_2 / \text{mol MgCl}_2} = 4,00 \text{ mol MgCl}_2$$

1 mol MgCl_2 περιέχει $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ τυπικές μονάδες MgCl_2 ή 3 N_A ιόντα Mg^{2+} και Cl^- συνολικά. Άρα, τα 4,00 mol MgCl_2 περιέχουν 12 N_A ιόντα Mg^{2+} και Cl^- συνολικά.

Επειδή 1 mol NaCl περιέχει 2 N_A ιόντα Na^+ και Cl^- συνολικά, τα 12 N_A ιόντα Na^+ και Cl^- θα περιέχονται σε 6 mol NaCl .

$$1 \text{ mol NaCl} \text{ ζυγίζει } (23,0 \text{ g} + 35,5 \text{ g}) = 58,5 \text{ g}$$

$$\Rightarrow \text{ τα } 6 \text{ mol NaCl} \text{ ζυγίζουν: } 6 \times 58,5 \text{ g} = \mathbf{351 \text{ g}}$$

2. (α) Οι ενώσεις αυτές, ως οξοοξεία του γενικού τύπου $(\text{HO})_m\text{EO}_n$, γράφονται: $(\text{HO})\text{ClO}$, $(\text{HO})\text{BrO}$ και HOBr . Για τα δύο πρώτα, όπου έχουμε $n = 1$, η ισχύς τους αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού ατόμου. Επειδή $\chi_{\text{Cl}} > \chi_{\text{Br}}$, θα είναι $\text{HClO}_2 > \text{HBrO}_2$. Συγκρίνοντας το $(\text{HO})\text{BrO}$ με το HOBr , βλέπουμε ότι για το $(\text{HO})\text{BrO}$ είναι $n = 1$, ενώ για το HOBr είναι $n = 0$. Άρα, ως προς την ισχύ των δύο αυτών οξέων έχουμε $\text{HBrO}_2 > \text{HBrO}$.

Τελικά είναι: $\mathbf{HBrO < HBrO}_2 < \mathbf{HClO}_2$

(β) Το Se βρίσκεται κάτω από το S στην Ομάδα 6A του Π.Π. Επειδή μέσα σε μια ομάδα η ισχύς των υδριδίων H_nX ως οξέων αυξάνεται παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων, θα είναι $\text{H}_2\text{Se} > \text{H}_2\text{S}$. Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., η ισχύς των οξέων H_nX αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα (χ) των ατόμων X. Επειδή $\chi_{\text{Br}} > \chi_{\text{Se}}$, θα είναι $\text{HBr} > \text{H}_2\text{Se}$.

Η τελική σειρά λοιπόν είναι: $\mathbf{H}_2\text{S} < \mathbf{H}_2\text{Se} < \mathbf{HBr}$

3. Οι προβλέψεις των δεσμικών ιδιοτήτων σε μόρια γίνεται βάσει των αντίστοιχων διαγραμμάτων MO.

(α) Θα χρησιμοποιήσουμε το Σχήμα 10.35, σύμφωνα με το οποίο το μόριο N_2 έχει ηλεκτρονική δομή σθένους $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$. Άρα, το N_2^+ , με ένα ηλεκτρόνιο λιγότερο, θα έχει ηλεκτρονική δομή $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^1$, ενώ το N_2^{2-} , με δύο ηλεκτρόνια περισσότερα από το N_2 , θα έχει δομή $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^2$. Έτσι, καθένα από τα μοριακά αυτά είδη έχει την εξής τάξη δεσμού:

$$\text{N}_2 : \text{τάξη δεσμού} = (8 - 2) : 2 = 3$$

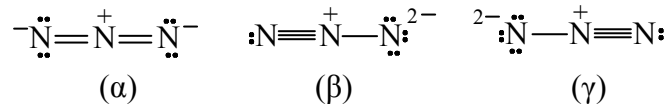
$$\text{N}_2^+ : \text{τάξη δεσμού} = (7 - 2) : 2 = 2,5$$

$$\text{N}_2^{2-} : \text{τάξη δεσμού} = (8 - 4) : 2 = 2,0$$

Όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού, τόσο σταθερότερο είναι το μοριακό είδος. Άρα, η ζητούμενη σειρά είναι: $\text{N}_2^{2-} < \text{N}_2^+ < \text{N}_2$.

(β) Παραμαγνητισμό εμφανίζουν τα χημικά είδη που έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Τα ιόντα N_2^+ και N_2^- , με ένα και δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια, αντίστοιχα, θα είναι παραμαγνητικά, ενώ το N_2 με συζευγμένα όλα τα ηλεκτρόνια του θα είναι διαμαγνητικό.

4. Το ιόν του αζιδίου, N_3^- , με 16 ηλεκτρόνια σθένους, αποδίδεται από τις ακόλουθες τρεις δομές συντονισμού.



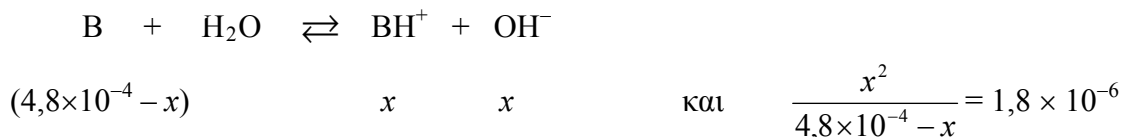
Από τις δομές αυτές, η (α) με τα μικρότερα τυπικά φορτία είναι αυτή που συνεισφέρει περισσότερο στο υβρίδιο συντονισμού. Πάντως, και οι τρεις δομές υπάγονται, σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, στον γενικό τύπο AB_2 και συνεπώς το ιόν N_3^- είναι **γραμμικό**. Αυτό με τη σειρά του συνεπάγεται ότι ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου N είναι του τύπου *sp*.

5. Η γραμμομοριακή συγκέντρωση της στρυχνίνης βρίσκεται ως εξής:

$$16 \text{ mg στρυχνίνης} / 100 \text{ mL} \Rightarrow 160 \text{ mg} / \text{L}$$

$$1 \text{ mol στρυχνίνης} = 334 \text{ g} \Rightarrow [\text{στρυχνίνη}] = \frac{0,160 \text{ g/L}}{334 \text{ g/mol}} = 4,8 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Αν συμβολίσουμε με B τη στρυχνίνη, για τη διάστασή της θα έχουμε:



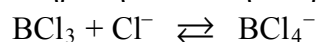
Λύνοντας τη δευτεροβάθμια αυτή εξίσωση βρίσκουμε $x = 2,85 \times 10^{-5} \Rightarrow$

$$[\text{OH}^-] = 2,85 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow \text{pOH} = 5 - \log 2,85 = 4,54 \Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 4,54 = \mathbf{9,46}$$

Παρατήρηση: Αν κάνουμε την προσέγγιση $4,8 \times 10^{-4} - x \cong 4,8 \times 10^{-4}$, τότε βρίσκουμε $x = 2,93 \times 10^{-5}$ και $\text{pH} = 9,47$.

6. (α) Σωστό, αφού στο κενό τροχιακό του φλοιού σθένους το οξύ Lewis θα δεχθεί το ζεύγος των ηλεκτρονίων από τη βάση.

(β) Σωστό. Το BCl_3 μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, αφού το κεντρικό άτομο B διαθέτει ένα κενό τροχιακό σθένους (ασυμπλήρωτη οκτάδα ηλεκτρονίων):



(γ) Λάθος. Το ιόν αυτό κατά τη διάσταση του στο νερό παρέχει πρωτόνια (ιόντα H_3O^+) και συνεπώς δρα ως οξύ κατά Brønsted – Lowry:

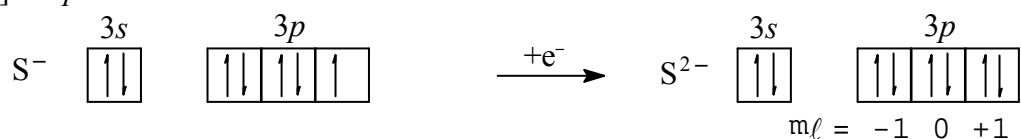


(δ) Σωστό. Όλα τα οξέα κατά Brønsted – Lowry είναι πρωτονιοδότες και το πρωτόνιο (H^+) είναι οξύ κατά Lewis, αφού μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.

(ε) Λάθος. Η θεωρία του Lewis περί οξέων και βάσεων είναι πολύ ευρύτερη της θεωρίας των Brønsted – Lowry, αφού στα οξέα συμπεριλαμβάνει χημικά είδη (π.χ. κατιόντα και άτομα μετάλλων), τα οποία δεν είναι πρωτονιοδότες.

7. (α) Το ${}_{19}K$ έχει ηλεκτρονική δομή $[Ar]4s^1$. Άρα, το $4s^1$ έχει $n = 4$, $\ell = 0$, $m_\ell = 0$ και $m_s = +1/2$

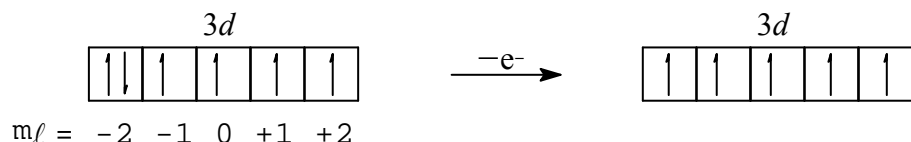
(β) ${}_{16}S [Ne]3s^23p^4 \Rightarrow$



Άρα, για το τελευταίο προστιθέμενο ηλεκτρόνιο είναι $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = +1$ και $m_s = -1/2$

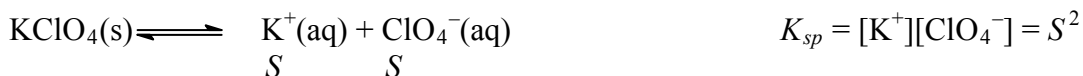
(γ) ${}_{21}Sc [Ar]3d^14s^2 \Rightarrow n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2$ και $m_s = +1/2$

(δ) ${}_{26}Fe [Ar]3d^64s^2 \xrightarrow{-2e^-} Fe^{2+} [Ar]3d^6 \xrightarrow{-e^-} Fe^{2+} [Ar]3d^5$



Σύμφωνα με το παραπάνω σχήμα, το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο έχει $n = 3$, $\ell = 2$, $m_\ell = -2$ και $m_s = -1/2$

8. (α) Αν S η διαλυτότητα του $KClO_4$, έχουμε:



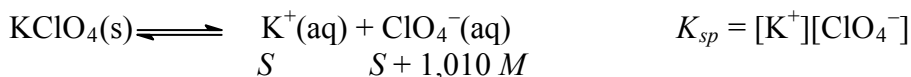
$$\Rightarrow S = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1,05 \times 10^{-2}} = 1,03 \times 10^{-1} M$$

(β) $1 \text{ mol } HClO_4 = 100,5 \text{ g } HClO_4$

Τα 100 g διαλύματος $HClO_4$ έχουν όγκο $V = m / d = 100 \text{ g} / (1,015 \text{ g} / \text{mL}) = 98,5 \text{ mL}$

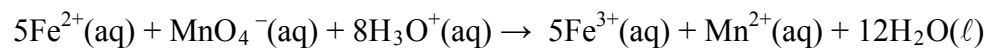
Στα $98,5 \text{ mL}$ διαλύματος $HClO_4$ υπάρχουν $10,0 \text{ g } HClO_4$ ή $10,0 \text{ g} / (100,5 \text{ g} / \text{mol}) = 0,0995 \text{ mol } HClO_4$
στα 1000 mL διαλύματος $HClO_4$ υπάρχουν $x \text{ mol } HClO_4$

$$x = (0,0995 \text{ mol})1000 / 98,5 = 1,010 M$$



Επειδή $S \ll 1,010 \Rightarrow S + 1,010 M = 1,010 M$

$$\Rightarrow S(1,010) = K_{sp} = 1,05 \times 10^{-2} \Rightarrow S = 1,05 \times 10^{-2} / 1,010 = 1,04 \times 10^{-2} M$$



Μοριακή εξίσωση

