

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΘΕΜΑΤΑ

1. (α) Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το μόριο του φθοριδίου του αντιμονίου(III), SbF_3 .
(β) Προβλέψτε τη γεωμετρία του μορίου.
(γ) Βρείτε τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο.
(δ) Προβλέψτε την πολικότητα του μορίου. (Σχεδιάστε το μόριο, τις επιμέρους διπολικές ροπές, καθώς και τη συνισταμένη διπολική ροπή του μορίου.)

2. Γράψτε την τετράδα των κβαντικών αριθμών που χαρακτηρίζει τα ακόλουθα ηλεκτρόνια:

- (α) Το ηλεκτρόνιο που κερδίζει το ιόν S^- , όταν γίνεται S^{2-} .
(β) Το ηλεκτρόνιο που χάνει το ιόν Fe^{2+} , όταν οξειδώνεται προς Fe^{3+} .

Υποδείξεις – Παρατηρήσεις

- Γράψτε για κάθε χημική οντότητα την ηλεκτρονική της δομή στη θεμελιώδη κατάσταση (συμβολισμός *spdf* συμπυκνωμένος)
- Για μια σαφή απεικόνιση της σχέσης μεταξύ τροχιακού και μαγνητικού κβαντικού αριθμού, σχεδιάστε τα διαγράμματα τροχιακών και σημειώστε κάτω από κάθε τροχιακό την αντίστοιχη τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού.
- Συμβατικά, το σύμβολο \uparrow στις ηλεκτρονικές δομές σημαίνει spin ηλεκτρονίου θετικό, δηλαδή $+1/2$.

3. Υπολογίστε το pH ενός διαλύματος υδροξειδίου του ασβεστίου που παρασκευάστηκε με διάλυση 0,053 g υδροξειδίου του ασβεστίου σε 115 mL νερού;

Παρατήρηση

Κατά την παρασκευή του διαλύματος ο όγκος θεωρείται ότι παραμένει σταθερός.

4. Τοποθετήστε τις χημικές οντότητες CN^+ , CN και CN^- κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού και αυξανόμενης ενέργειας δεσμού. Ποια οντότητα έλκεται ισχυρότερα από ένα μαγνητικό πεδίο;

5. **Παρατήρηση:** Σε όλες τις περιπτώσεις, από τις πέντε επιλογές που έχετε, η μία μόνο είναι σωστή. Εδώ, η αιτιολόγησή σας θα αφορά *μόνο* στην απάντηση που επιλέξατε ως ορθή.

(I) Ποια από τις παρακάτω ενώσεις έχει το υψηλότερο σημείο ζέσεως;

- (α) HCl , (β) PH_3 , (γ) CH_3OH , (δ) CF_4 , (ε) H_2S

(II) Ποια από τις ακόλουθες χημικές οντότητες μπορεί να δράσει **μόνο** ως βάση κατά Brønsted – Lowry;

- (α) S^{2-} , (β) H_2S , (γ) HS^- , (δ) H^+ , (ε) HSO_3^-

(III) Πόσα moles ατόμων O υπάρχουν σε δύο moles θειικού σιδήρου(III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$;

- (α) 3, (β) 4, (γ) 6, (δ) 12, (ε) 24

(IV) Η μοριακή μάζα μιας ένωσης με τον εμπειρικό τύπο CH_2 είναι 56 amu. Ο μοριακός τύπος της ένωσης είναι:

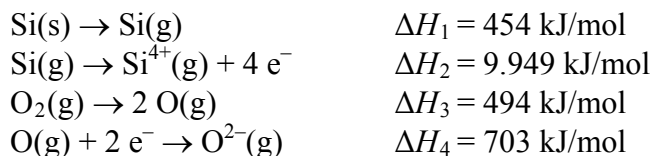
- (α) $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_4$, (β) C_4H_8 , (γ) C_3H_6 , (δ) $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$, (ε) C_7H_{14}

(V) Σε ποια από τις ακόλουθες ομάδες του περιοδικού πίνακα, τα άτομα δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια;

- (α) 2B, (β) 1A, (γ) 3A, (δ) 4A, (ε) 3B

6. Η ένωση του παλλαδίου $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2]$ έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και εμφανίζει δύο είδη ισομέρειας. Ποια είναι αυτά; Σχεδιάστε τις δομές και δώστε τα ονόματα των έξι δυνατών ισομερών.

7. Ενέργειες πλέγματος μπορούν να υπολογισθούν και για ομοιοπολικά στερεά μέσω κύκλων Born-Haber. Υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος (U) του χαλαζία (SiO_2) από τα κάτωθι δεδομένα:



Η ενθαλπία σχηματισμού του SiO_2 ισούται με -911 kJ/mol .

8. Βρείτε ποιο είναι το ισχυρότερο οξύ σε καθένα από τα παρακάτω ζεύγη:

(α) $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, (β) $\text{H}_2\text{Se} - \text{HI}$, (γ) $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_3$, (δ) $\text{H}_3\text{AsO}_3 - \text{H}_3\text{PO}_3$

9. Τοποθετήστε τα ιόντα που υπάρχουν στις ενώσεις Na_3N και MgF_2 κατά σειρά αυξανόμενου μεγέθους.

10. Ένα υδατικό διάλυμα οξικού νατρίου, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, όπως αυτό που χρησιμοποιήσατε στο εργαστήριο για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος, έχει συγκέντρωση (*molality*) $1,473 \text{ m}$. Πόση είναι η γραμμομοριακή συγκέντρωση (*M*, *molarity*) του διαλύματος;

Η πυκνότητα του διαλύματος είναι $1,105 \times 10^3 \text{ g/L}$.

Δεδομένα

Το αντιμόνιο ανήκει στην Ομάδα του αζώτου και στην 5η Περίοδο
Ατομικό βάρος ασβεστίου = $40,078 \text{ amu}$

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά!

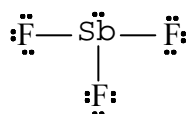
Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!

Δώστε προσοχή στα σημαντικά ψηφία των αριθμητικών αποτελεσμάτων!

☺ Καλή επιτυχία!

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

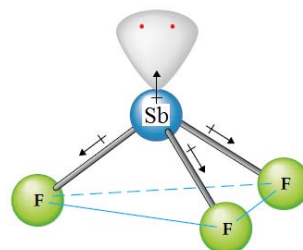
1. (α) Το φθορίδιο του αντιμονίου(III), έχει τον μοριακό τύπο SbF_3 . Το κεντρικό άτομο Sb ανήκει στην Ομάδα 5A και έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους. Για τα περιφερειακά άτομα F ισχύει ο κανόνας της οκτάδας. Συνεπώς, η δομή Lewis του SbF_3 είναι:



(β) Από τη δομή Lewis συμπεραίνουμε ότι το μόριο αυτό είναι του γενικού τύπου AB_3E και συνεπώς έχει γεωμετρία τριγωνικής πυραμίδας.

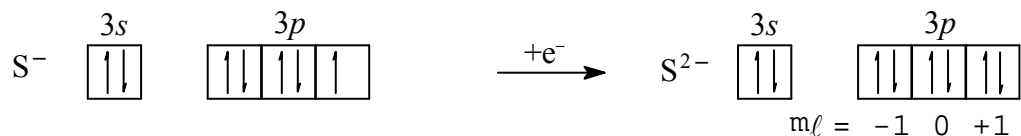
(γ) Σύμφωνα με το πρότυπο VSEPR, ο προσανατολισμός των 4 ηλεκτρονικών ζευγών (3 δεσμικά + 1 μονήρες) γύρω από το άτομο Sb είναι τετραεδρικός. Άρα, το κεντρικό άτομο χρησιμοποιεί υβριδικά τροχιακά του τύπου sp^3 .

(δ) Το ζητούμενο σχήμα είναι ανάλογο του Σχήματος 10.20 (Σελ. 407), στο οποίο απεικονίζεται το μόριο NF_3 με τις επιμέρους διπολικές ροπές, καθώς και τη συνισταμένη διπολική ροπή. Επειδή $\chi_{\text{F}} > \chi_{\text{Sb}}$ (και μάλιστα εδώ η διαφορά $\Delta\chi$ είναι πολύ μεγαλύτερη από ό,τι στην περίπτωση του μορίου NF_3), θα είναι $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$, δηλαδή το μόριο SbF_3 είναι πολικό.



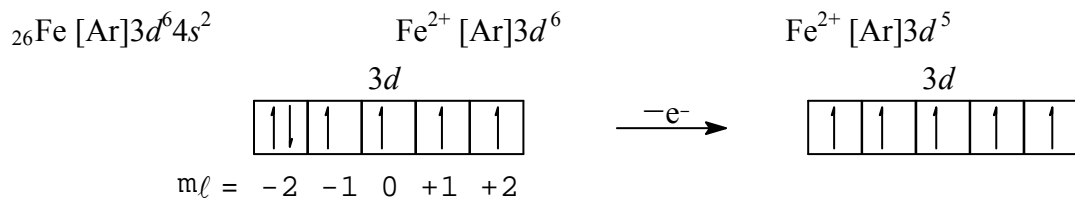
2. (α) Το S βρίσκεται κάτω από το οξυγόνο στον Π.Π. (Ομάδα 6A, Περίοδος 3) και συνεπώς θα έχει την ηλεκτρονική δομή ${}_{16}\text{S} [\text{Ne}]3s^23p^4$. Το ιόν S^- θα έχει ένα επιπλέον e^- σε ένα $3p$ τροχιακό. Τα $3p$ τροχιακά χαρακτηρίζονται από $n = 3$, $\ell = 1$ και $m_\ell = -1, 0, +1$.

Σχηματικά, θα έχουμε:



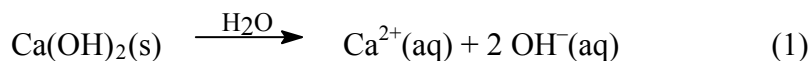
Άρα, για το τελευταίο προστιθέμενο ηλεκτρόνιο είναι $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = +1$ και $m_s = -1/2$ (επειδή το προστιθέμενο ηλεκτρόνιο έχει φορά προς τα κάτω).

(β) Κατ' αναλογία, για το άτομο και τα ιόντα του σιδήρου, θα έχουμε:



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

3. Το υδροξείδιο του ασβεστίου, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ως μια πολύ ισχυρή βάση, δίσταται πλήρως στο νερό:



$$1,00 \text{ mol Ca}(\text{OH})_2 = 74,1 \text{ g} \Rightarrow 0,053 \text{ g Ca}(\text{OH})_2 = \frac{0,053 \text{ g}}{74,1 \text{ g/mol}} = 7,2 \times 10^{-4} \text{ mol Ca}(\text{OH})_2$$

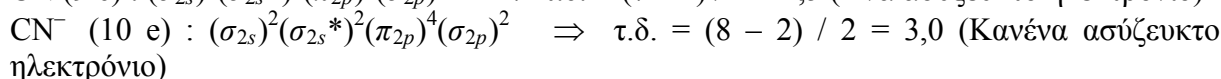
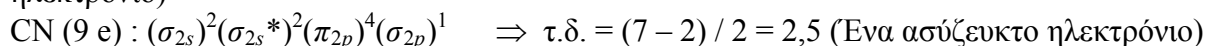
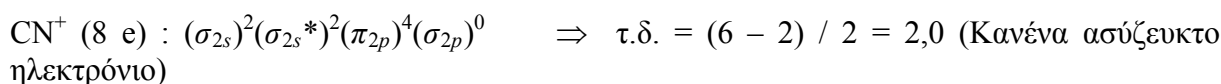
$$(1) \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 2 [\text{Ca}(\text{OH})_2] = 2 (7,2 \times 10^{-4} \text{ mol} / 0,115 \text{ L}) = 1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^{-}] = -\log 1,3 \times 10^{-2} = 2,00 - \log 1,3 = 2,00 - 0,11 = 1,89$$

$$\Rightarrow \text{pH} = 14,00 - 1,89 = 12,11 \quad \quad \quad \text{pH} = 12,11$$

4. Τα άτομα C και N έχουν 4 και 5 ηλεκτρόνια σθένους, αντίστοιχα. Άρα, οι χημικές οντότητες CN^{+} , CN και CN^{-} έχουν 8, 9 και 10 ηλεκτρόνια σθένους, αντίστοιχα.

Θα εφαρμόσουμε τη θεωρία μοριακών τροχιακών. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.35 (Σελίδα 425) που ισχύει, κατά προσέγγιση, και για ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, έχουμε τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές:



Όσο μεγαλύτερη η τάξη δεσμού ($\tau.δ.$), τόσο μικρότερο το μήκος του και τόσο μεγαλύτερη η ενέργειά του. Άρα, κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού C–N, έχουμε $\text{CN}^{-} < \text{CN} < \text{CN}^{+}$ και κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας $\text{CN}^{+} < \text{CN} < \text{CN}^{-}$.

Οι χημικές οντότητες CN^{+} και CN^{-} έχουν όλα τους τα ηλεκτρόνια συζευγμένα και γι' αυτό είναι διαμαγνητικές. Παραμαγνητική είναι μόνο η χημική οντότητα CN (1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο). Άρα, μόνο αυτή έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο.

5. (I) (γ) CH_3OH (Λόγω της δυνατότητας σχηματισμού δεσμών υδρογόνου.)

(II) (α) S^{2-} (Το ιόν αυτό μόνο ως πρωτονιοδέκτης μπορεί να δράσει, δηλαδή μόνο ως βάση κατά Brønsted – Lowry, αφού δεν διαθέτει κανένα ιοντίσιμο πρωτόνιο)

(III) (ε) 24 [Σε 1 mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ υπάρχουν $3 \times 4 = 12$ mol ατόμων O. Άρα, σε 2 mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ θα υπάρχουν 24 mol ατόμων O.]

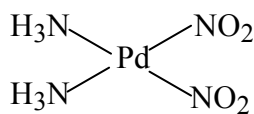
(IV) (β) C_4H_8 [Ο μοριακός τύπος μιας ένωσης αποτελεί ακέραιο πολλαπλάσιο του εμπειρικού τύπου της ένωσης. Το ίδιο ισχύει και για τις αντίστοιχες μοριακές μάζες. Η μοριακή μάζα του C_4H_8 (56 amu) είναι ακέραιο πολλαπλάσιο της "μοριακής" μάζας του CH_2 (14 amu).]

(V) (α) 2B (Στην Ομάδα 2B, τα στοιχεία Zn, Cd και Hg, έχουν τις ηλεκτρονικές δομές $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$, $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$, αντίστοιχα, δηλαδή όλα τα ηλεκτρόνια τους είναι συζευγμένα.)

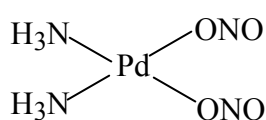
6. Επειδή ο υποκαταστάτης NO_2 μπορεί να συνδέεται με το κεντρικό μέταλλο είτε μέσω του ατόμου N (νιτρο) είτε μέσω ενός ατόμου O (ONO, νιτριτο), η ένωση θα εμφανίζει *συντακτική ισομέρεια* και συγκεκριμένα *ισομέρεια σύνδεσης*. Εξάλλου, επειδή η ένωση έχει επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία και ανήκει στο γενικό τύπο MA_2B_2 , θα εμφανίζει και στερεοϊσομέρεια και πιο συγκεκριμένα, *γεωμετρική ισομέρεια* ή *ισομέρεια cis-trans*. Ο

αριθμός οξειδωσης του Pd θα είναι +2, αφού κάθε νιτρώδες ανιόν (NO_2^-) έχει φορτίο -1 και τα μόρια NH_3 είναι ουδέτερα.

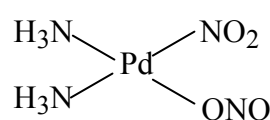
Τα έξι δυνατά ισομερή με τα ονόματά τους είναι:



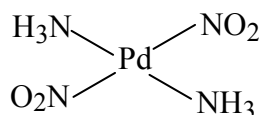
cis-διαμμινοδινιτρο
παλλάδιο(II)



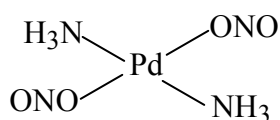
cis-διαμμινοδινιτρο
παλλάδιο(II)



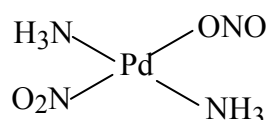
cis-διαμμινονιτρονιτρο-
παλλάδιο(II)



trans-διαμμινοδινιτρο
παλλάδιο(II)



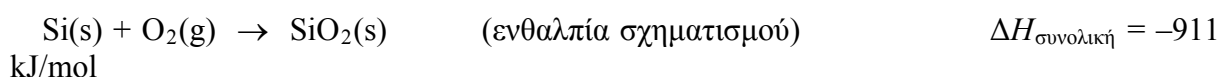
trans-διαμμινοδιζνιτρο
παλλάδιο(II)



trans-διαμμινονιτρονιτρο-
παλλάδιο(II)

7. Επειδή στο SiO_2 υπάρχουν 2 άτομα O, θα πρέπει, πριν εφαρμόσουμε το νόμο του Hess, να πολλαπλασιάσουμε την τελευταία εξίσωση (μαζί με το αντίστοιχο ΔH) επί 2. Έτσι θα έχουμε:

1. $\text{Si(s)} \rightarrow \text{Si(g)}$ (εξάχνωση του Si(s)) $\Delta H_1 = 454 \text{ kJ/mol}$
2. $\text{Si(g)} \rightarrow \text{Si}^{4+}(\text{g}) + 4 \text{e}^-$ (ιοντισμός του Si(g) , $I_1 + I_2 + I_3 + I_4$) $\Delta H_2 = 9.949 \text{ kJ/mol}$
3. $\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{O(g)}$ (διάσπαση ή διάσταση του O_2) $\Delta H_3 = 494 \text{ kJ/mol}$
4. $\text{O(g)} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}(\text{g})$ (ηλεκτρονική συγγένεια του O(g) , $H\Sigma_1 + H\Sigma_2$) $\Delta H_4 = 703 \text{ kJ/mol}$
ή $2 \text{O(g)} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{O}^{2-}(\text{g})$ $2\Delta H_4 = 1.406 \text{ kJ}$
5. $\text{Si}^{4+}(\text{g}) + 2 \text{O}^{2-}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s})$ $\Delta H_5 = -U = ;$



Σύμφωνα με το νόμο του Hess (Σελίδα 351), θα ισχύει:

$$\Delta H_{\text{συνολική}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 - U$$

$$\text{ή } -911 \text{ kJ} = 454 \text{ kJ} + 9.949 \text{ kJ} + 494 \text{ kJ} + 1.406 \text{ kJ} - U \Rightarrow \Delta H_5 = 13.214 \text{ kJ}$$

8. (α) Πρόκειται για οξέα που ανήκουν στην κατηγορία των ομοιοπολικών δυαδικών υδριδίων. Η ισχύς αυτών των οξέων αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά μέσα σε μια περίοδο, καθώς αυξάνεται η ηλεκτραρνητικότητα (X) των ατόμων που συνδέονται με το H. Επίσης, αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα του Π.Π., παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων.

Το O και το N ανήκουν στην ίδια περίοδο. Επειδή $X_{\text{O}} > X_{\text{N}}$, θα είναι $\text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$.

(β) Όπως στο (α) (δυαδικά υδρίδια): Το Se και το I ανήκουν σε διαφορετική ομάδα και διαφορετική περίοδο. Έτσι η σύγκριση των υδριδίων τους ως οξέων γίνεται έμμεσα. Δηλαδή, αφού $\text{HBr} > \text{H}_2\text{Se}$ (ίδια περίοδος) και $\text{HI} > \text{HBr}$ (ίδια ομάδα), κατά μείζονα λόγο θα είναι $\text{HI} > \text{H}_2\text{Se}$.

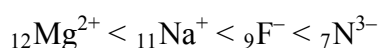
(γ) Εδώ έχουμε οξοοξέα του ίδιου κεντρικού στοιχείου (P), για τα οποία γνωρίζουμε ότι η όξινη ισχύς αυξάνεται παράλληλα με τον αριθμό των ατόμων οξυγόνου που συνδέονται με το κεντρικό στοιχείο. Άρα, $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{PO}_3$.

(δ) Πρόκειται για οξοοξέα διαφορετικών στοιχείων αλλά της ίδιας δομής, οπότε η όξινη ισχύς αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα (X) του κεντρικού στοιχείου. Επειδή $X_{\text{P}} > X_{\text{As}}$ (ίδια ομάδα), θα είναι $\text{H}_3\text{PO}_3 > \text{H}_3\text{AsO}_3$.

9. Και οι δύο ενώσεις είναι ιοντικές αποτελούμενες από τα ιόντα (σε παρένθεση):



Όλα τα ιόντα (Na^+ , N^{3-} , Mg^{2+} , F^-) είναι ισοηλεκτρονικά μεταξύ τους, έχοντα από 10 ηλεκτρόνια το καθένα. Στα ισοηλεκτρονικά χημικά είδη, το μέγεθος αυξάνεται καθώς μικραίνει το πυρηνικό φορτίο, δηλαδή ο ατομικός αριθμός του στοιχείου (Κεφ. 9.3, Παράδειγμα 9.4). Έτσι, η ζητούμενη σειρά είναι η εξής:



10. Η molality μάς λέει ότι το διάλυμα περιέχει 1,473 mol $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ σε 1 kg νερού (Σελίδα 514).

1 mol $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ = 136,08 g. Η μάζα των 1,473 mol $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ είναι

$$\begin{aligned} 1,473 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O} &\times \frac{136,08 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}} \\ &= 200,4 \text{ g } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Η μάζα του διαλύματος που περιέχει 1 kg νερού είναι ίση με τη μάζα του νερού συν τη μάζα του $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

$$1000 \text{ g} + 200,4 \text{ g} = 1200,4 \text{ g}$$

Ο όγκος του διαλύματος προκύπτει, αν πολλαπλασιάσουμε τη μάζα επί το αντίστροφο της πυκνότητας του διαλύματος.

$$\text{Όγκος διαλύματος} = 1200,4 \text{ g} \times \frac{1 \text{ L}}{1,105 \times 10^3 \text{ g}} = 1,090 \text{ L}$$

Άρα, η molarity του διαλύματος είναι

$$\frac{1,473 \text{ mol } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}}{1,090 \text{ L διαλύματος}} = 1,351 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$$