

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (12/02 /2015)

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ

ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ

Οδηγίες εξετάσεως

Θέματα 1-8: Σημειώστε X στον κύκλο με τη σωστή απάντηση.

Θέματα 9 και 10: Αιτιολογείστε λεπτομερώς την απάντησή σας, στον χώρο που σας διατίθεται.

Βαθμολόγηση: Κάθε σωστή επιλογή για τα θέματα 1-8, βαθμολογείται με 1. Για κάθε εσφαλμένη απάντηση, αφαιρείται 1/3 της μονάδας από τον αριθμό των σωστών απαντήσεων. Κάθε ερώτηση που δεν απαντάται, βαθμολογείται με 0.

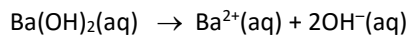
Καθένα από τα θέματα 9 και 10, εφόσον απαντηθεί σωστά, λαμβάνει 2 μονάδες. Άριστα είναι το 12 και βάση είναι το 6. Χρησιμοποιείστε σωστά τα σημαντικά ψηφία!

ΘΕΜΑΤΑ

1. Η συγκέντρωση των ιόντων υδροξειδίου και το pH ενός διαλύματος υδροξειδίου του βαρίου 0,00020 M είναι ίσα με:

- $2 \times 10^{-4} M$, pH=10,6
 $4,0 \times 10^{-4} M$, pH=12,60
 $4,0 \times 10^{-4} M$, pH=10,60
 $4,0 \times 10^{-5} M$, pH=9,60

Το υδροξείδιο του βαρίου, $Ba(OH)_2$, είναι μια **πολύ ισχυρή βάση** και σε αραιά διαλύματα η διάστασή της στο νερό είναι πλήρης:



Επειδή κάθε τυπική μονάδα $Ba(OH)_2$ δίνει 2 ιόντα OH^-

$$\Rightarrow [OH^-] = 2 \times 0,00020 M = 0,00040 M = \mathbf{4,0 \times 10^{-4} M}$$

$$\Rightarrow pOH = -\log(4,0 \times 10^{-4}) = 4,0 - \log 4 = 4,0 - 0,602 = 3,40 \text{ και } pH = 14,00 - 3,40 = \mathbf{10,60}$$

2. Το αντιμόνιο (ατομική μάζα 121,760 amu) απαντάται στη φύση υπό μορφή δύο ισοτόπων: ^{121}Sb και ^{123}Sb . Το πρώτο έχει ατομική μάζα 120,9038 amu και το δεύτερο 122,9042 amu. Η κλασματική αφθονία των δύο ισοτόπων του αντιμονίου είναι:

- ^{121}Sb (0,5720)
 ^{121}Sb (57,1%)
 ^{123}Sb (0,5720)
 ^{123}Sb (57,10%)
 ^{123}Sb (0,4280)
 ^{123}Sb (42,9%)
 ^{121}Sb (0,4280)
 ^{123}Sb (42,90%)

Δίνεται ότι η ατομική μάζα (ατομικό βάρος) του αντιμονίου είναι 121,760 amu. Αν x η ζητούμενη κλασματική αφθονία του πρώτου ισοτόπου (^{121}Sb), η κλασματική αφθονία του δεύτερου ισοτόπου (^{123}Sb) θα είναι (1 - x) και θα ισχύει η εξίσωση

$$121,760 \text{ amu} = (120,9038 x) \text{ amu} + 122,9042(1 - x) \text{ amu}$$

Λύνουμε την εξίσωση ως προς x : $121,760 = 120,9038 x + 122,9042 - 122,9042 x$

$$\Rightarrow 122,9042 x - 120,9038 x = 122,9042 - 121,760 \Rightarrow 2,0004 x = 1,144 \text{ (3 δεκαδικά ψηφία !)} \text{ ή } x = 0,5720 \text{ και } 1 - x = 0,4280$$

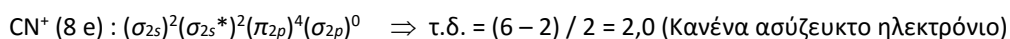
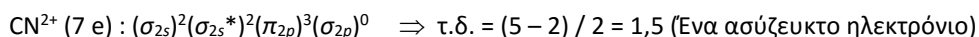
Άρα, η κλασματική αφθονία του ισοτόπου του αντιμονίου ^{121}Sb με ατομική μάζα 120,9038 amu είναι **0,5720** ή 57,20% και του ισοτόπου (^{123}Sb) με ατομική μάζα 122,9042 amu είναι **0,4280** ή 42,80% (με 4 σημαντικά ψηφία!).

3. Από τις χημικές οντότητες CN^{2+} , CN^+ , CN και CN^- , αυτές που έλκονται από ένα μαγνητικό πεδίο είναι οι

- CN^{2+} και CN^+
 CN^{2+} και CN
 CN^+ και CN^-
 CN και CN^-

Τα άτομα C και N έχουν 4 και 5 ηλεκτρόνια σθένους, αντίστοιχα. Άρα, οι χημικές οντότητες CN^{2+} , CN^+ , CN και CN^- έχουν 7, 8, 9 και 10 ηλεκτρόνια σθένους, αντίστοιχα.

Θα εφαρμόσουμε τη θεωρία μοριακών τροχιακών. Σύμφωνα με το Σχήμα 10.35 (ή 10.36) που ισχύει, κατά προσέγγιση, και για ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, έχουμε τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές:



CN (9 e) : $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^1 \Rightarrow \tau.δ. = (7 - 2) / 2 = 2,5$ (Ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο)

CN⁻ (10 e) : $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2 \Rightarrow \tau.δ. = (8 - 2) / 2 = 3,0$ (Κανένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο)

Οι χημικές οντότητες CN⁺ και CN⁻ έχουν όλα τους τα ηλεκτρόνια συζευγμένα και γι' αυτό είναι διαμαγνητικές. Παραμαγνητικές είναι μόνο οι χημικές οντότητες **CN²⁺** και **CN** (1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο η καθεμία). Άρα, μόνο αυτές έλκονται από ένα μαγνητικό πεδίο.

4. Οι ενώσεις CH₃NH₂ (μεθυλαμίνη), (CH₃)₂NH (διμεθυλαμίνη) και NH₂OH (υδροξυλαμίνη) θεωρούνται παράγωγα της αμμωνίας που προκύπτουν με αντικατάσταση ατόμων H από ομάδες CH₃ και OH. Το υψηλότερο σημείο ζέσεως, με σημαντική διαφορά από τις υπόλοιπες, εμφανίζει η ένωση

NH₃

CH₃NH₂

(CH₃)₂NH

NH₂OH

Τα μοριακά βάρη των δεδομένων ενώσεων διαφέρουν, αλλά όχι τόσο, ώστε κάποια από τις ενώσεις να εμφανίζει σημαντικά υψηλότερο σ.ζ. λόγω δυνάμεων London. Ούτε και οι διαφορές πολικότητας δικαιολογούν κάτι τέτοιο. Άρα, η αιτία πρέπει να αναζητηθεί στους δεσμούς υδρογόνου. Όλες οι δεδομένες ενώσεις σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου, αλλά ενώ οι τρεις πρώτες σχηματίζουν 2 δεσμούς υδρογόνου ανά μόριο ένωσης (έναν από πλευράς N και έναν από πλευράς H), η NH₂OH σχηματίζει **6 δεσμούς υδρογόνου** ανά μόριο ένωσης (λόγω των 3 ατόμων H και των 3 μονήρων ηλεκτρονικών ζευγών (MHZ) που έχει στα άτομα N και O). Υπενθυμίζεται ότι για τον υπολογισμό των δεσμών υδρογόνου ανά μόριο, διπλασιάζουμε τα λιγότερα εμφανιζόμενα άτομα H ή MHZ. Στις τρεις πρώτες ενώσεις έχουμε 1 MHZ και επομένως 1X2=2 δεσμούς υδρογόνου. Στην NH₂OH έχουμε 3 MHZ και 3 H, άρα 3X2=6 δεσμοί υδρογόνου. Επίσης, στην NH₂OH έχουμε δεσμούς H και από πλευράς O, που είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό από το N και κατά συνέπεια σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς H. Όσο περισσότεροι και ισχυρότεροι είναι οι δεσμοί H ανά μόριο, τόσο υψηλότερο είναι και το σ.ζ. της ένωσης, όταν οι άλλων τύπων διαμοριακές δυνάμεις δεν υπερτερούν υπερβολικά. Άρα, η ζητούμενη ένωση είναι η **NH₂OH**.

5. Από τα οξέα υπερβρωμικό, υπεριωδικό, φωσφορικό και βρωμικό, ισχυρότερο είναι το

υπερβρωμικό

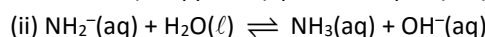
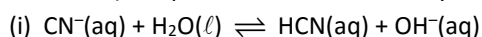
υπεριωδικό

φωσφορικό

βρωμικό

Τα δεδομένα οξοοξέα έχουν, κατά σειρά, τους τύπους HBrO₄, HIO₄, H₃PO₄ και HBrO₃. Το H₃PO₄ είναι ένα γνωστό ασθενές οξύ. Όλα ανήκουν στον γενικό τύπο (HO)_mXO_n και βάσει αυτού γράφονται: (HO)BrO₃, (HO)IO₃ και (HO)BrO₂. Το υπερβρωμικό, (HO)BrO₃, είναι ισχυρότερο από το βρωμικό (OH)BrO₂ επειδή έχει ένα άτομο O περισσότερο. Ταυτόχρονα, το **υπερβρωμικό οξύ** είναι ισχυρότερο και από το υπεριωδικό, (HO)IO₃, διότι το βρώμιο (Br), ως κεντρικό άτομο, είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το ιώδιο (I).

6. Κατά τη θεωρία των Brønsted – Lowry, από τις δύο ακόλουθες ισορροπίες, μετατοπισμένη /εξ προς τα δεξιά, είναι



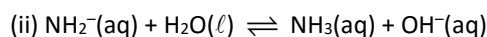
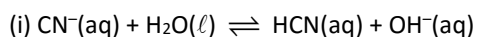
η πρώτη

η δεύτερη

και οι δύο

καμία από τις δύο

Κατά τη θεωρία των Brønsted – Lowry, οξύ είναι ο πρωτονιοδότης και βάση ο πρωτονιοδέκτης. Έτσι έχουμε τις συζυγίες οξέων (A) – βάσεων (B):



B₁

A₂

A₁

B₂

B₁

A₂

A₁

B₂

Μια οξεοβασική ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος (ή της ασθενέστερης βάσεως).

(i) Το H₂O είναι ασθενέστερο οξύ από το HCN. Άρα, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.

(ii) Η NH₃, ως οξύ, είναι ασθενέστερη από το H₂O. Άρα, η ισορροπία είναι μετατοπισμένη **προς τα δεξιά**.

7. Σε μία από τις ακόλουθες ενώσεις είναι λάθος, τόσο η γωνία δεσμών, όσο και ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου. Ποια είναι αυτή;

(α) Γωνία F–S–F στο SF ₂	< 109,5°	Υβριδισμός κεντρικού ατόμου sp ³
(β) Γωνία O–S–O στο SO ₄ ²⁻	= 109,5°	Υβριδισμός κεντρικού ατόμου sp ³
(γ) Γωνία F–Kr–F στο KrF ₄	= 180°	Υβριδισμός κεντρικού ατόμου sp
(δ) Γωνία O–B–O στο BO ₃ ³⁻	= 120°	Υβριδισμός κεντρικού ατόμου sp ²

SF₂

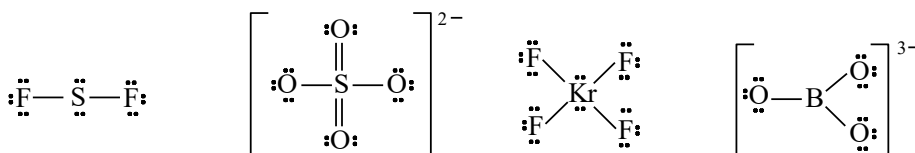
SO₄²⁻

KrF₄

BO₃³⁻

Θα εφαρμόσουμε τη θεωρία VSEPR.

Οι δομές Lewis των δεδομένων μορίων ή ιόντων είναι οι ακόλουθες:



(α) Το SF₂ είναι μόριο του γενικού τύπου AB₂E₂ και η γεωμετρία του είναι κεκαμμένη (ή γωνιακή). Ο προσανατολισμός των 4 ηλεκτρονικών ζευγών (HZ) γύρω από το S είναι τετραεδρικός. Όμως, λόγω της παρουσίας των μονήρων ηλεκτρονικών ζευγών, η γωνία F–S–F δεν θα είναι η γωνία του κανονικού τετραέδρου (109,5°), αλλά μικρότερη. (Η περίπτωση αυτή είναι ανάλογη του μορίου του νερού, H₂O). Λόγω του τετραεδρικού προσανατολισμού των HZ, ο υβριδισμός του S είναι του τύπου sp³.

(β) Το SO₄²⁻ είναι ιόν του γενικού τύπου AB₄ και η γεωμετρία του είναι κανονική τετραεδρική. Άρα, κάθε γωνία O–S–O θα είναι 109,5°. Να σημειώσουμε ότι οι διπλοί δεσμοί είναι μη εντοπισμένοι και άρα ισοδύναμοι μεταξύ τους, οπότε όλες οι γωνίες O–S–O είναι ίσες μεταξύ τους. Λόγω του τετραεδρικού προσανατολισμού των HZ, ο υβριδισμός του S είναι του τύπου sp³.

(γ) Το KrF₄ είναι μόριο του γενικού τύπου AB₄E₂ και η γεωμετρία του είναι επίπεδη τετραγωνική. Άρα, κάθε γωνία F–Kr–F θα είναι 90°. Λόγω του οκταεδρικού προσανατολισμού των HZ, ο υβριδισμός του Kr είναι του τύπου sp^{3d²}.

(δ) Το BO₃³⁻ είναι ιόν του γενικού τύπου AB₃ και η γεωμετρία του είναι επίπεδη τριγωνική. Άρα, κάθε γωνία O–B–O θα είναι 120°. Λόγω του τριγωνικού προσανατολισμού των HZ, ο υβριδισμός του B είναι του τύπου sp².

8. Δίνονται οι χημικές οντότητες N₂, CO, CN⁻ και NO⁺. Σε ποιες από τις τέσσερις η τάξη δεσμού είναι μικρότερη από 3;

N₂ και NO⁺

CO και CN⁻

CN⁻ και NO⁺

Σε καμία από τις 4

Οι δομές Lewis των χημικών ειδών είναι



Παντού έχουμε τριπλό δεσμό, δηλαδή τάξη δεσμού 3. Άρα, **σε καμία από τις 4 χημικές οντότητες η τάξη δεσμού δεν είναι μικρότερη από 3.**

Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουμε και με εφαρμογή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών.

9. Η ουρία, (NH₂)₂CO, αποτελεί προϊόν του μεταβολισμού των πρωτεϊνών. Ένα υδατικό διάλυμα ουρίας έχει πυκνότητα 1,087 g/mL και συγκέντρωση κατά μάζα 32,0%. Υπολογίστε τη γραμμομοριακή συγκέντρωση της ουρίας στο διάλυμα. Οι ατομικές μάζες των N, H και O θεωρούνται γνωστές.

Γραμμομοριακή συγκέντρωση είναι τα moles της διαλυμένης ουσίας σε ένα λίτρο διαλύματος.

Η γραμμομοριακή μάζα της ουρίας είναι 60,0 g/mol. Συγκέντρωση κατά μάζα 32,0% σημαίνει ότι σε 100 g διαλύματος περιέχονται 32,0 g ουρίας. Ο όγκος V ενός τέτοιου διαλύματος υπολογίζεται από τον τύπο της πυκνότητας

$$d = m/V \Rightarrow V = m/d = 100 \text{ g} / 1,087 \text{ g/mL} = 92,0 \text{ mL}.$$

Αφού στα 92,0 mL διαλύματος περιέχονται 32,0 g ουρίας, στα 1000 mL διαλύματος θα περιέχονται 348 g ουρίας ή 348 g/60,0 g/mol = 5,80 mol ουρίας. Άρα, η συγκέντρωση του διαλύματος είναι **5,80 M**.

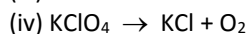
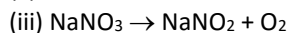
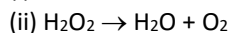
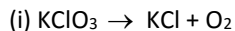
Με ακριβώς ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ως τελικό αποτέλεσμα:

Συγκέντρωση διαλύματος = **5,67 M**, αν η πυκνότητα του διαλύματος γίνει 1,064 g/mL.

Συγκέντρωση διαλύματος = **5,43 M**, αν η συγκέντρωση κατά μάζα γίνει 30%.

Συγκέντρωση διαλύματος = **5,82 M**, αν η πυκνότητα του διαλύματος γίνει 1,090 g/mL.

10. Δίνονται οι αντιδράσεις (οι ενδείξεις φάσεων έχουν παραλειφθεί για απλούστευση):



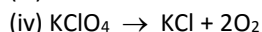
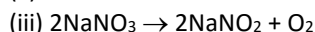
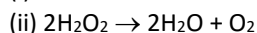
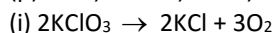
(α) Ποιες από αυτές τις αντιδράσεις είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής;

(β) Ισοσταθμίστε όλες τις χημικές αντιδράσεις.

(γ) Πόσα γραμμάρια οξυγόνου μπορούν να ληφθούν από τη διάσπαση 8,0 mol αντιδρώντος σε καθεμία από αυτές τις αντιδράσεις;

(α) Όλες οι αντιδράσεις είναι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, δεδομένου ότι το O από την αρνητική οξειδωτική βαθμίδα -2 ή -1 μεταβαίνει στην οξειδωτική βαθμίδα 0.

(β) Οι εξισώσεις αυτές συμπληρώνονται εύκολα με απλή επισκόπηση ή με τη μέθοδο των ημιαντιδράσεων:



(γ) Το Α.Β. του οξυγόνου είναι 16,00 amu, οπότε 1 mol O_2 έχει μάζα 32,00 g.

(i) Τα 8,0 mol KClO_3 δίνουν 12,0 mol O_2 ή 12,0 mol \times 32,00 g/mol = 384 g οξυγόνου

(ii) Τα 8,0 mol H_2O_2 δίνουν 4,00 mol O_2 ή 4,00 mol \times 32,00 g/mol = 128 g οξυγόνου

(iii) Τα 8,0 mol NaNO_3 δίνουν 4,00 mol O_2 ή 4,00 mol \times 32,00 g/mol = 128 g οξυγόνου

(iv) Τα 8,0 mol KClO_4 δίνουν 16,0 mol O_2 ή 16,0 mol \times 32,00 g/mol = 512 g οξυγόνου