

ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (23/09 /2015)

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ

ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ

Οδηγίες εξετάσεως

Θέματα 1-8: Σημειώστε Χ στον κύκλο με τη σωστή απάντηση. Δεν απαιτείται αιτιολόγηση των απαντήσεων.

Θέματα 9 και 10: Αιτιολογίστε 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. Χρησιμοποιείτε σωστά τα σημαντικά ψηφία! Καλή επιτυχία!

Δεδομένα: Σταθερές διαστάσεως K_a : CCl_3COOH (0,23), HCOOH ($1,8 \times 10^{-4}$), HSO_3^- ($1,8 \times 10^{-4}$), HF ($6,8 \times 10^{-4}$), HCO_3^- ($4,7 \times 10^{-11}$), H_2S ($1,0 \times 10^{-7}$), HCN ($4,9 \times 10^{-10}$)

ΘΕΜΑΤΑ

1. Δίνονται τα ιόντα O^{2-} , F^- , Na^+ και Al^{3+} και οι τιμές ιοντικών ακτίνων 136 pm, 95 pm, 50 pm και 140 pm. Βρείτε ποια ακτίνα (σε pm) ταιριάζει σε καθένα από τα ιόντα αυτά.

- O^{2-} , F^- , Na^+ , Al^{3+}
 O^{2-} , F^- , Na^+ , Al^{3+}
 O^{2-} , F^- , Na^+ , Al^{3+}
 O^{2-} , F^- , Na^+ , Al^{3+}
 136, 95, 50, 140
 140, 136, 95, 50
 50, 95, 136, 140
 95, 136, 140, 50

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Τα ιόντα αυτά είναι ισοηλεκτρονικά μεταξύ τους (10 ηλεκτρόνια) και έχουν την ηλεκτρονική δομή του Ne. Η ιοντική ακτίνα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ατομικού αριθμού Z, δηλαδή όσο περισσότερα πρωτόνια (θετικά φορτία) έχει ο πυρήνας, τόσο ισχυρότερα θα έλκονται τα 10 ηλεκτρόνια και τόσο μικρότερη θα είναι η ιοντική ακτίνα \Rightarrow

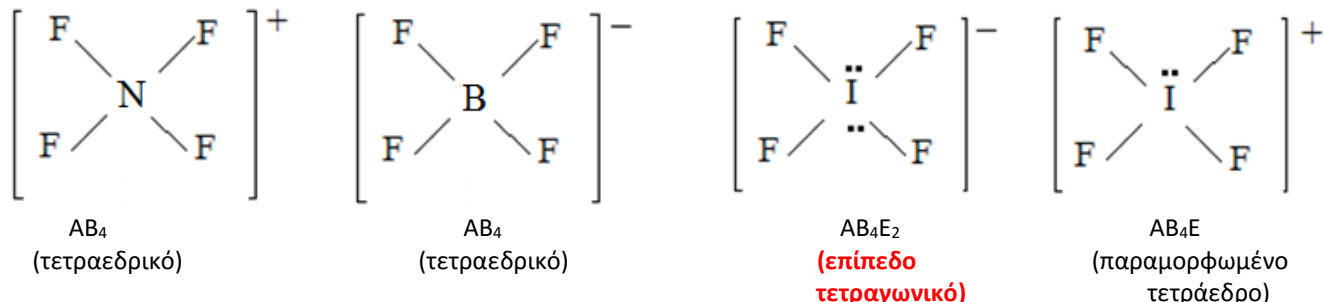


2. Από τα φθοροϊόντα NF_4^+ , BF_4^- , IF_4^- και IF_4^+ , επίπεδη τετραγωνική γεωμετρία έχει το

- NF_4^+
 BF_4^-
 IF_4^-
 IF_4^+

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Για να βρούμε τη γεωμετρία ενός μορίου βάσει της θεωρίας VSEPR γράφουμε τη δομή Lewis του μορίου και βρίσκουμε σε ποιο γενικό τύπο AB_nE_m ανήκει αυτό. Στον τύπο AB_nE_m , κεντρικό άτομο είναι το A, το οποίο συνδέεται με n υποκαταστάτες B και διαθέτει m μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (E).

Για τα δεδομένα μόρια έχουμε:



3. Από τα διατομικά χημικά είδη N_2^{2-} , N_2^- , N_2^+ και N_2 , περισσότερο ισχυρά εντός μαγνητικού πεδίου έλκεται το

- N_2^{2-}
 N_2^-
 N_2^+
 N_2

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Εφαρμόζουμε τη θεωρία μοριακών τροχιακών για καθένα χημικό είδος, προκειμένου να σχεδιάσουμε το αντίστοιχο διάγραμμα μοριακών τροχιακών. Όποιο μοριακό είδος έχει τα περισσότερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια, αυτό θα έλκεται ισχυρότερα μέσα σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο.

Το ουδέτερο N_2 , με 10 ηλεκτρόνια σθένους έχει το εξής διάγραμμα μοριακών τροχιακών σθένους:

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^0.$$

Παρατηρούμε ότι δεν υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

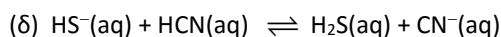
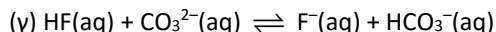
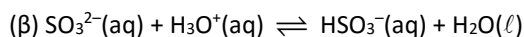
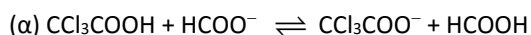
Το ιόν N_2^{2-} , με 12 ηλεκτρόνια σθένους έχει το εξής διάγραμμα μοριακών τροχιακών σθένους: $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^2$.

Τα π_{2p}^* είναι δύο και, σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, καθένα καταλαμβάνεται από ένα ηλεκτρόνιο. Άρα, συνολικά έχουμε 2 ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι τα άλλα δύο χημικά είδη, N_2^- και N_2^+ , διαθέτουν από 1 ασύζευκτο ηλεκτρόνιο.

Επομένως, η σωστή απάντηση είναι **το ιόν N_2^{2-}** .

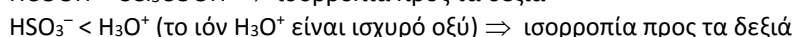
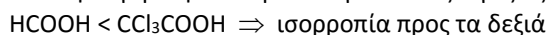
4. Βρείτε ποια από τις ακόλουθες αντιδράσεις είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά.



- (α)
 (β)
 (γ)
 (δ)

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Κατά την θεωρία των Brønsted – Lowry, η θέση μιας ισορροπίας οξέων – βάσεων είναι πάντοτε μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος και βάσεως. Θα πρέπει λοιπόν, σε κάθε ισορροπία να βρούμε, βάσει των δεδομένων τιμών των σταθερών ιοντισμού, το ασθενέστερο οξύ. Δεν χρειάζεται να συγκρίνουμε και τις βάσεις ως προς την ισχύ τους, διότι ασθενές οξύ και ασθενής βάση «πάνε πακέτο». Ασθενέστερο είναι το οξύ με τη μικρότερη τιμή K_a .

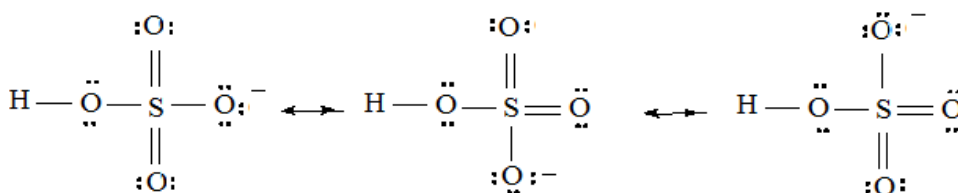
Από τη σύγκριση των τιμών K_a για κάθε ζεύγος οξέων, προκύπτει:



5. Στο ιόν HSO_4^- υπάρχει ένας δεσμός S–OH και τρεις δεσμοί S–O. Καθένας από αυτούς τους τρεις δεσμούς S–O έχει τάξη δεσμού ίση με

- 1
 1,33
 1,67
 2

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: (α) Οι δομές συντονισμού του HSO_4^- (32 ηλεκτρόνια σθένους) είναι:

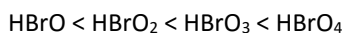


Ο συντονισμός προκύπτει λόγω της εμφάνισης των διπλών δεσμών μεταξύ S και O. Στον συντονισμό, και άρα στη ζητούμενη τάξη δεσμού S–O, δεν εμπλέκεται ο δεσμός S–OH, όπου το O συνδέεται με το H, επειδή πρόκειται για εντοπισμένο δεσμό. Έτσι, επικεντρώνουμε την προσοχή μας στους υπόλοιπους τρεις δεσμούς S–O. Παρατηρούμε ότι πέραν των τριών σ δεσμών S–O υπάρχουν και δύο μη εντοπισμένοι π δεσμοί, των οποίων η ηλεκτρονική πυκνότητα μοιράζεται εξίσου ανάμεσα στους τρεις σ δεσμούς. Έτσι, ο κάθε δεσμός S–O αποτελείται από 1 σ δεσμό και $2/3 \pi$ δεσμό. Άρα, η τάξη καθενός δεσμού S–O είναι $1^{2/3}$ ή 1,67.

6. Από τα διαλύματα 0,100 M των οξυγονούχων οξέων του βρωμίου HBrO, HBrO₂, HBrO₃ και HBrO₄, το υψηλότερο pH έχει το

- HBrO HBrO₂ HBrO₃ HBrO₄

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Πρόκειται για οξοοξέα του γενικού τύπου (HO)_mZO_n, όπου το κεντρικό άτομο Z είναι το ίδιο (Br) και επίσης το m είναι το ίδιο: (HO)Br, (HO)BrO, (HO)BrO₂ και (HO)BrO₃. Άρα, τα δεδομένα οξέα διαφέρουν μόνο στον αριθμό των ατόμων O (n). Σε μια τέτοια περίπτωση, όσο μεγαλύτερο είναι το n, τόσο ισχυρότερο είναι το αντίστοιχο οξύ. Συνεπώς, από άποψη όξινης ισχύος, έχουμε:

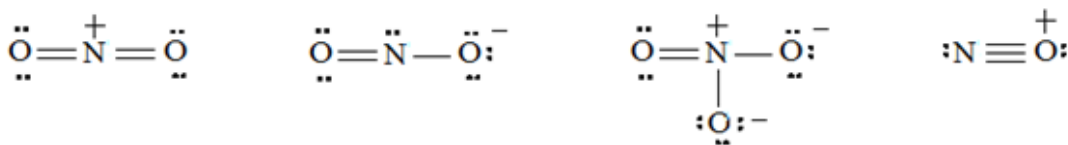


Ως γνωστόν, όσο ασθενέστερο είναι ένα οξύ, τόσο υψηλότερο θα είναι το pH του. Βέβαια, το pH εξαρτάται και από τη συγκέντρωση, δηλαδή σε αυξημένη συγκέντρωση, ένα ασθενές οξύ μπορεί να έχει χαμηλότερο pH από ένα ισχυρότερο οξύ. Εδώ όμως έχουμε την ίδια συγκέντρωση και γι' αυτό, σύμφωνα με το αρχικό σκεπτικό, **το ασθενέστερο οξύ HBrO θα έχει το υψηλότερο pH.**

7. Βάσει της θεωρίας του δεσμού σθένους, από τα ιόντα NO₂⁺, NO₂⁻, NO⁺ και NO₃⁻, τον βραχύτερο δεσμό N–O έχει το ιόν (Υπόδειξη: Μη προσπαθήστε να απαντήσετε εφαρμόζοντας τη θεωρία των μοριακών τροχιακών!)

- NO₂⁺ NO₂⁻ NO⁺ NO₃⁻

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Γράφουμε κατά τα γνωστά τις δομές Lewis των δεδομένων ιόντων:

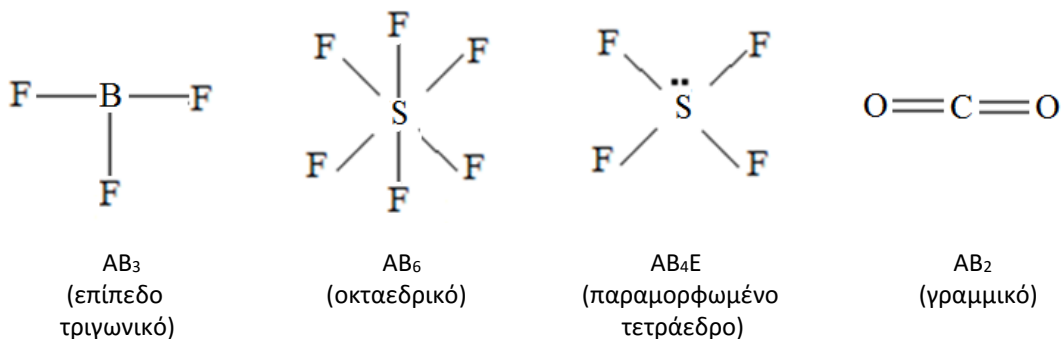


Παρατηρούμε ότι η τάξη δεσμού N–O στο ιόν NO₂⁺ είναι 2, στο ιόν NO₂⁻, είναι 1,5, στο ιόν NO₃⁻ $1^{1/3}$ και στο ιόν NO⁺ 3. Γνωρίζουμε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η τάξη δεσμού, τόσο πλησιέστερα μεταξύ τους βρίσκονται τα συνδεδεμένα άτομα και άρα τόσο βραχύτερος είναι ο δεσμός. Συνεπώς, **ο βραχύτερος δεσμός N–O είναι ο τριπλός δεσμός στο ιόν NO⁺.**

8. Μεταξύ των μορίων των ενώσεων, BF₃, SF₆, SF₄ και CO₂, δυνάμεις διπόλου – διπόλου ασκούνται μόνο στην περίπτωση της ένωσης

- BF₃ SF₆ SF₄ CO₂

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Δυνάμεις διπόλου – διπόλου ασκούνται μεταξύ μορίων που έχουν *μόνιμη* διπολική ροπή. Η διπολική ροπή ενός μορίου εξαρτάται από τις επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται από τις διαφορές ηλεκτραρνητικότητας των συνδεδεμένων ατόμων. Περαιτέρω, η *μόνιμη* διπολική ροπή, ως ανυσματικό μέγεθος, εξαρτάται από τη μοριακή γεωμετρία. Έτσι, ένα μόριο μπορεί να έχει πολωμένους δεσμούς, στο σύνολό του όμως να εμφανίζεται, λόγω συμμετρίας, απολικό, διότι σε μια τέτοια περίπτωση οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοεξουδετερώνονται. Για τα συγκεκριμένα μόρια έχουμε τις εξής γεωμετρίες, σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR:



Τα μόρια BF_3 , SF_6 και CO_2 , είναι απόλυτα συμμετρικά και συνεπώς για όλα ισχύει $\mu_{ολ} = 0$, δηλαδή είναι μόρια χωρίς μόνιμη διπολική ροπή και άρα μεταξύ τους δεν ασκούνται δυνάμεις διπόλου – διπόλου. Αντίθετα, **το μόριο SF_4 είναι μη συμμετρικό, έχει $\mu_{ολ} \neq 0$ και μεταξύ των μορίων του ασκούνται δυνάμεις διπόλου – διπόλου.**

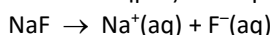
9. Προσθέτετε 1,5 mL HCl(aq) συγκεντρώσεως 1 M σε καθένα από τα ακόλουθα διαλύματα. **Χωρίς να κάνετε αριθμητικούς υπολογισμούς**, βρείτε ποιο από αυτά τα διαλύματα θα δείξει τη μικρότερη μεταβολή pH;

- (α) 15 mL NaOH 0,1 M
- (β) 15 mL CH_3COOH 0,1 M
- (γ) 30 mL NaOH 0,1 M και 30 mL CH_3COOH 0,1 M
- (δ) 30 mL NaOH 0,1 M και 60 mL CH_3COOH 0,1 M

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Για να έχουμε τη μικρότερη δυνατή μεταβολή pH, θα πρέπει το διάλυμα να είναι **ρυθμιστικό**. Το διάλυμα (α) είναι διάλυμα ισχυρής βάσεως (NaOH) ή ισχυρού οξέος (HCl) και όχι ρυθμιστικό. Το διάλυμα (β) είναι διάλυμα ασθενούς οξέος και επίσης μη ρυθμιστικό. Ομοίως, και το διάλυμα (γ) δεν είναι ρυθμιστικό, αφού στην πραγματικότητα πρόκειται για διάλυμα CH_3COONa . Το διάλυμα (δ) είναι ρυθμιστικό, αφού η μισή ποσότητα του CH_3COOH εξουδετερώνεται από το NaOH προς CH_3COONa , το οποίο μαζί με την άλλη μισή ποσότητα του CH_3COOH μάς δίνει ένα ρυθμιστικό διάλυμα, όπου μάλιστα έχουμε $C_{οξέος} = C_{άλατος}$ (πολύ καλή ρυθμιστική δράση). Άρα, **τη μικρότερη μεταβολή pH θα παρουσιάσει το διάλυμα (δ).**

10. Μικρές ποσότητες αλάτων φθοριδίων, όπως το NaF, στο πόσιμο νερό βοηθούν στην καταπολέμηση της τερηδόνας (φθορίωση του νερού). Υπολογίστε το pH (με δύο δεκαδικά ψηφία) διαλύματος NaF 0,087 M.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ: Το NaF ως ισχυρός ηλεκτρολύτης δίσταται πλήρως στο νερό:



Τα ιόντα $F^-(aq)$ υδρολύονται, επειδή το HF είναι ασθενές οξύ ($K_a = 6,8 \times 10^{-4}$).

	$F^-(aq) + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$		
Αρχικές συγκεντρώσεις	0,087 M	0	0
Μεταβολές λόγω υδρόλυσης	-x M	+x M	+x M
Συγκεντρώσεις ισορροπίας	(0,087-x) M	x M	x M

Η σταθερά υδρολύσεως K_h είναι

$$K_h = \frac{[HF][OH^-]}{[F^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1,0 \times 10^{-14}}{6,8 \times 10^{-4}} = 1,5 \times 10^{-11} \Rightarrow \frac{x^2}{0,087 - x} = 1,5 \times 10^{-11}$$

Επειδή η K_h είναι πολύ μικρή, το x θα είναι επίσης πολύ μικρό και γι' αυτό

$$0,087 - x \approx 0,087 \Rightarrow x^2 = 1,305 \times 10^{-12} \Rightarrow x = 1,142 \times 10^{-6} M \Rightarrow [OH^-] = 1,142 \times 10^{-6} M$$

$$\Rightarrow pOH = 6 - \log 1,142 = 6 - 0,0577 = 5,94 \Rightarrow pH = 14,00 - 5,94 = 8,06$$

Ομοίως, για συγκέντρωση διαλύματος NaF 0,078 M και 0,092 M, βρίσκουμε pOH = 5,97 και pH **8,03**

Για συγκέντρωση διαλύματος NaF 0,092 M, βρίσκουμε pOH = 5,93 και pH **8,07**