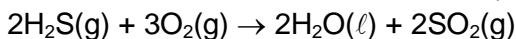


ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΠΡΟΟΔΟΥ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

1. Το υδρόθειο ή σουλφίδιο του υδρογόνου (H_2S) είναι ένα δηλητηριώδες αέριο με οσμή χαλασμένων αυγών. Υπάρχει στο φυσικό αέριο και παράγεται στη διάρκεια της αποσύνθεσης οργανικής ύλης που περιέχει θείο. Το αέριο καίγεται σε οξυγόνο κατά την αντίδραση



Υπολογίστε την πρότυπη μεταβολή ενθαλπίας γι' αυτή την αντίδραση, χρησιμοποιώντας πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού.

2. Υπολογίστε το μήκος κύματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από ένα άτομο H, όταν το ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από την ενεργειακή στάθμη $n = 5$ στην $n = 4$. Σε ποια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος εμφανίζεται αυτή η γραμμή.

3. Από τη θέση **και μόνο** που έχουν τα στοιχεία με $Z = 25, 33, 57$ και 83 στον Π.Π., βρείτε την ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους των στοιχείων αυτών. (Προσοχή!!! Οποιαδήποτε άλλη μέθοδος, εκτός της υποδεικνυόμενης, απορρίπτεται)

4. Κατατάξτε τα παρακάτω ουδέτερα άτομα ή ιόντα κατά σειρά αυξανόμενου παραμαγνητισμού: Ti^{2+} , Mn, As, Se^{2-} , Al

5. Με βάση τα ακόλουθα δεδομένα υπολογίστε την ενέργεια πλέγματος του $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$:

Η ενθαλπία σχηματισμού του $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ είναι -412 kJ/mol .

Η ενέργεια εξάχνωσης του Na είναι $+108 \text{ kJ/mol}$.

Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού του Na είναι $+496 \text{ kJ/mol}$.

Η ενέργεια διάσπασης του δεσμού O–O είναι $+494 \text{ kJ/mol}$.

Η πρώτη ηλεκτρονική συγγένεια του οξυγόνου είναι -141 kJ/mol .

Η δεύτερη ηλεκτρονική συγγένεια του οξυγόνου είναι $+844 \text{ kJ/mol}$.

6. Τοποθετήστε τα ακόλουθα χημικά είδη κατά σειρά αυξανόμενης ακτίνας: K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , S^{2-} , P^{3-}

7. Για το χλωρικό ιόν, ClO_3^- : (α) Γράψτε **τρεις** τύπους συντονισμού με διαφορετικά τυπικά φορτία στον καθένα. (β) Βρείτε και σημειώστε τα τυπικά φορτία πάνω στα άτομα. (γ) Επιλέξτε από τους τρεις τύπους τον πιο πιθανό για το χλωρικό ιόν.

8. Στο εργαστήριο είδαμε ότι το στερεό ιώδιο διαλύεται σε διάλυμα KI. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό του ιόντος τριιωδιδίου, I_3^- . (α) Βρείτε τη γεωμετρία του ιόντος I_3^- . (β) Περιγράψτε το σχηματισμό των δεσμών στο I_3^- με βάση τη θεωρία του δεσμού σθένους.

9. Το ιόν του σουπεροξειδίου, O_2^- απαντάται σε ενώσεις με αλκαλιμέταλλα (π.χ. KO_2 , RbO_2). Γράψτε τη δομή μοριακών τροχιακών αυτού του ιόντος και βρείτε την τάξη του δεσμού O–O.

10. Περιγράψτε την κατανομή των d ηλεκτρονίων στο $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, χρησιμοποιώντας τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Πόσα ασύζευκτα ηλεκτρόνια υπάρχουν σε αυτό το ιόν;

11. Για την ισορροπία $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

στα 800 K , η K_p είναι ίση με $0,220 \text{ atm}$. Υπολογίστε τη συγκέντρωση του $\text{CO}_2(\text{g})$ σε mol/L που βρίσκεται σε ισορροπία με τα στερεά CaCO_3 και CaO σε αυτή τη θερμοκρασία.

12. Να υπολογισθεί η σταθερά ιοντισμού του πρωτολυτικού δείκτη HIn από τα εξής δεδομένα:

(α) Ο δείκτης αλλάζει χρώμα όταν μετατραπεί κατά το $1/4$ στην ιοντική μορφή και

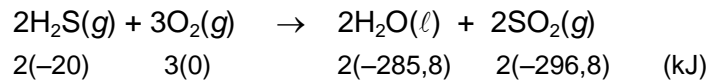
(β) Η χρωματική αλλαγή γίνεται σε $\text{pH} = 5,80$

Όσα δεδομένα χρειάζεστε, υπάρχουν στο βιβλίο σας. Γράψτε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!! **Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση και ανεκτέλεστες αριθμητικές πράξεις δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.** Δώστε προσοχή στα σημαντικά ψηφία των αριθμητικών αποτελεσμάτων!

© Καλή επιτυχία.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Γράφουμε πρώτα τις τιμές ΔH_f° (Πίνακας 6.2) κάτω από κάθε ένωση στην ισοσταθμισμένη εξίσωση και κατόπιν υπολογίζουμε τη ΔH_{rxn}° :



$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\circ &= \sum n \Delta H_f^\circ (\text{προϊόντα}) - \sum m \Delta H_f^\circ (\text{αντιδρώντα}) \\ &= [2(-285,8) + 2(-296,8)] \text{ kJ} - [2(-20) + 3(0)] \text{ kJ} \\ &= -1125,2 \text{ kJ} = -1125 \text{ kJ} \end{aligned}$$

2. Λύνουμε την εξίσωση $E = -R_H/n^2$ για $E = E_5$ και $E = E_4$. Εξισώνουμε τη διαφορά $E_5 - E_4$ με $h\nu$ και λύνουμε ως προς ν :

$$E_5 = \frac{-R_H}{5^2} = \frac{-R_H}{25} \qquad E_4 = \frac{-R_H}{4^2} = \frac{-R_H}{16}$$

$$\left(\frac{-R_H}{25} \right) - \left(\frac{-R_H}{16} \right) = \frac{9R_H}{400} = h\nu$$

Η συχνότητα του φωτονίου που εκπέμπεται είναι:

$$\nu = \frac{9R_H}{400h} = \frac{9}{400} \times \frac{2,179 \times 10^{-18} \text{ J}}{6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}} = 7,399 \times 10^{13} / \text{s}$$

Το ζητούμενο μήκος κύματος μπορεί τώρα να υπολογισθεί από τη σχέση $c = \nu\lambda$:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2,998 \times 10^8 \text{ m/s}}{7,399 \times 10^{13} / \text{s}} = 4,0517 \times 10^{-6} \text{ m} = 4,05 \times 10^{-6} \text{ m} \text{ (περιοχή εγγύς υπεριώθρου)}$$

3. $Z = 25 \Rightarrow \text{Mn}$: Περίοδος 4, Ομάδα 7B \Rightarrow 7 ηλεκτρόνια σθένους. Στοιχείο του τομέα $d \Rightarrow$ τα δύο e σθένους βρίσκονται στο τροχιακό $4s$ (Περίοδος 4) και τα υπόλοιπα πέντε e στο τροχιακό $3d \Rightarrow$ ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του Mn: $3d^5 4s^2$.

$Z = 33 \Rightarrow \text{As}$: Περίοδος 4, Ομάδα 5A \Rightarrow 5 ηλεκτρόνια σθένους. Στοιχείο του τομέα $p \Rightarrow$ τα δύο e σθένους βρίσκονται στο τροχιακό $4s$ (Περίοδος 4) και τα υπόλοιπα τρία e στο τροχιακό $4p \Rightarrow$ ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του As: $4s^2 4p^3$.

$Z = 57 \Rightarrow \text{La}$: Περίοδος 6, Ομάδα 3B \Rightarrow 3 ηλεκτρόνια σθένους. Στοιχείο του τομέα $d \Rightarrow$ τα δύο e σθένους βρίσκονται στο τροχιακό $6s$ (Περίοδος 6) και το τρίτο e στο τροχιακό $5d \Rightarrow$ ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του La: $5d^1 6s^2$.

$Z = 83 \Rightarrow \text{Bi}$: Περίοδος 6, Ομάδα 5A \Rightarrow 5 ηλεκτρόνια σθένους (ίδια ομάδα με το As) \Rightarrow ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του Bi: $6s^2 6p^3$.

4. Οι ηλεκτρονικές δομές των δεδομένων χημικών οντοτήτων είναι:

^{22}Ti : $[\text{Ar}]3d^2 4s^2 \Rightarrow \text{Ti}^{2+}$: $[\text{Ar}]3d^2 \Rightarrow$ 2 ασύζευκτα e

^{25}Mn : $[\text{Ar}]3d^5 4s^2 \Rightarrow$ 5 ασύζευκτα e (στα d τροχιακά)

^{33}As : $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^3 \Rightarrow$ 3 ασύζευκτα e (στα p τροχιακά)

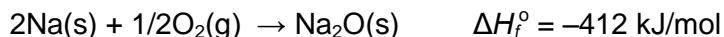
^{34}Se : $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^4 \Rightarrow \text{Se}^{2-}$: $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6 \Rightarrow$ κανένα ασύζευκτο e (διαμαγνητικό)

^{13}Al : $[\text{Ne}]3s^2 3p^1 \Rightarrow$ 1 ασύζευκτο e (σε p τροχιακό)

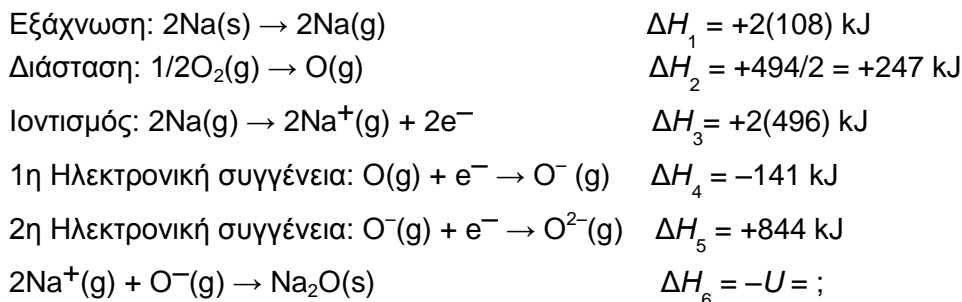
Ο παραμαγνητισμός αυξάνεται όσο αυξάνεται ο αριθμός των ασύζευκτων $e \Rightarrow$

$$\text{Al} < \text{Ti}^{2+} < \text{As} < \text{Mn}$$

5. Ο σχηματισμός ενός mole $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ σε ένα στάδιο:



Ο σχηματισμός ενός mole $\text{Na}_2\text{O}(\text{s})$ σε περισσότερα στάδια:



Νόμος του Hess \Rightarrow

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6 \Rightarrow$$

$$\Delta H_6 = \Delta H_f^\circ - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 - \Delta H_5 = (-412 - 216 - 247 - 992 + 141 - 844) \text{ kJ/mol} = -2570 \text{ kJ/mol}$$

$$\Rightarrow U = +2570 \text{ kJ/mol}$$

6. Από τη θέση των ατόμων στον Π.Π. και το ιοντικό φορτίο, διαπιστώνουμε ότι πρόκειται για ισοηλεκτρονικά χημικά είδη (το καθένα έχει 18 ηλεκτρόνια και τη δομή του αργού, $[\text{Ar}]$).

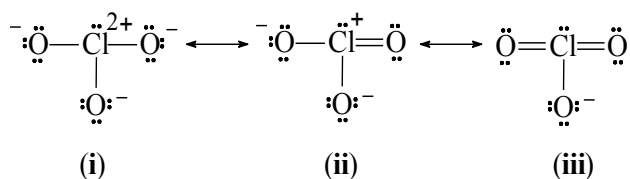
Σε μια σειρά ισοηλεκτρονικών χημικών ειδών, το μέγεθος καθορίζεται από το πυρηνικό φορτίο.

Τα χημικά είδη με το μεγαλύτερο πυρηνικό φορτίο (ατομικό αριθμό) είναι τα μικρότερα σε μέγεθος, ενώ αυτά που έχουν το μικρότερο πυρηνικό φορτίο είναι τα μεγαλύτερα σε μέγεθος.

Έτσι, η ζητούμενη σειρά είναι ${}_{20}\text{Ca}^{2+} < {}_{19}\text{K}^+ < {}_{17}\text{Cl}^- < {}_{16}\text{S}^{2-} < {}_{15}\text{P}^{3-}$

7. (α) Για να γράψουμε τους τύπους Lewis ακολουθούμε τα 4 βήματα που αναφέρονται στη Σελίδα 365.

(Ηλεκτρόνια σθένους για το ιόν $\text{ClO}_3^- = 7 + (3 \times 6) + 1 = 26$ ή 13 ζεύγη)



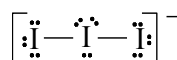
(β) Για να βρούμε τα τ.φ., εφαρμόζουμε την Εξίσωση (σελίδα 374). Π.χ., για τον τύπο(ii) έχουμε:

$$\text{τ.φ. O} (\delta.\delta) = 6 - 4 - 1/2 (4) = 0$$

$$\text{τ.φ. O} (\text{απλοί δεσμοί}) = 6 - 6 - 1/2 (2) = -1 \quad \text{τ.φ. Cl} = 7 - 2 - 1/2 (8) = +1$$

(γ) Πιθανότερος τύπος ο (iii) με τα μικρότερα δυνατά τ.φ.

8. (α) Η δομή Lewis του ιόντος I_3^- (22 ηλεκτρόνια σθένους ή 11 ηλεκτρονικά ζεύγη, HZ) είναι

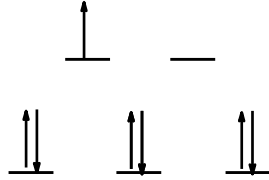


Γύρω από το κεντρικό άτομο I υπάρχουν συνολικά 5 HZ (2 δεσμικά και 3 μονήρη) \Rightarrow γεωμετρία HZ = τριγωνική διπυραμίδα, γεωμετρία μορίου γραμμική (Σχήμα 10.9, Σελίδα 400).

(β) Το κεντρικό άτομο I στο ιόν I_3^- έχει γύρω του 2 απλούς δεσμούς και 3 μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων (συνολικά 5 ζεύγη ηλεκτρονίων). Αυτό υποδηλώνει sp^3d υβριδισμό. Κάθε δεσμός I-I σχηματίζεται με επικάλυψη ενός sp^3d υβριδικού τροχιακού του κεντρικού ατόμου I με το ημικατελημμένο τροχιακό $5p$ ενός περιφερειακού ατόμου I.

9. Συνολικά ηλεκτρόνια στο O_2^- : $(2 \times 8) + 1 = 17$
 Ηλεκτρονική δομή του O_2^- : $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^3$
 Τάξη δεσμού στο O_2^- : $\frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$

10. Η ηλεκτρονική δομή του Co^{2+} είναι $[Ar]3d^7$. Ο αριθμός σύνταξης είναι 6 και υποδηλώνει ότι το σύμπλοκο είναι οκταεδρικό. Ο υποκαταστάτης H_2O είναι ασθενούς σύνδεσης και συνεπώς θα έχουμε $\Delta < P$. Άρα, το σύμπλοκο θα είναι υψηλού spin (βλ. φασματοχημική σειρά). Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά του Co στο σύμπλοκο $Co(H_2O)_6^{2+}$ είναι η ακόλουθη



11. $K_p = p(CO_2) = 0,220 \text{ atm}$ $PV = nRT \Rightarrow$

$$n_{CO_2} = \frac{p_{CO_2} V}{RT} = \frac{(0,220 \text{ atm})(1,00 \text{ L})}{0,0821 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}(800 \text{ K})} = 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\Rightarrow C_{CO_2} = 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

12. $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$ $K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]}$

$$pH = 5,80 \Rightarrow [H^+] = 1,0 \times 10^{-5,80} = 1,58 \times 10^{-6} \quad [In^-] = C/4$$

$$\Rightarrow [HIn] = C - C/4 \Rightarrow$$

$$K_a = \frac{(1,58 \times 10^{-6})C/4}{C\left(1 - \frac{1}{4}\right)} = \frac{1,58 \times 10^{-6}}{3} = 5,3 \times 10^{-7}$$