

ΔΟΚΙΜΑΣΙΑ ΠΡΟΟΔΟΥ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

1. Στο Εργαστήριο υπολογίσατε την K_{sp} του $Mg(OH)_2$ μετρώντας το pH κορεσμένου διαλύματος $Mg(OH)_2$. Με ανάλογο τρόπο, υπολογίστε την K_{sp} του $Zn(OH)_2$ στους $25^\circ C$, όταν γνωρίζετε ότι το pH ενός κορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του σιδήρου, $Zn(OH)_2$, στους $25^\circ C$ βρέθηκε ίσο με 8,87.

2. Τα αλογονίδια των στοιχείων της Ομάδας IIIA είναι εξαιρετικά οξέα κατά Lewis. Έτσι, το βρωμίδιο του αργιλίου διαλύεται, π.χ., σε διάλυμα ιόντων βρωμιδίου.

(α) Δικαιολογήστε τη δράση του βρωμιδίου του αργιλίου ως οξέος κατά Lewis και τη δράση του ιόντος βρωμιδίου ως βάσεως κατά Lewis.

(β) Διατυπώστε τη σχετική χημική εξίσωση σχεδιάζοντας με κυρτό τόξο τη μεταφορά του ζεύγους ηλεκτρονίων. Πώς ονομάζεται γενικά το προϊόν μιας τέτοιας αντίδρασης;

(γ) Ποια είναι η γεωμετρία του προϊόντος της αντίδρασης;

(δ) Ποια μεταβολή παρατηρείται στον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου;

3. Πειραματικά αποδεικνύεται ότι το $K_4[Cr(CN)_6]$ είναι παραμαγνητικό και έχει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Το ανάλογο σύμπλοκο $K_4[Cr(SCN)_6]$ είναι επίσης παραμαγνητικό αλλά με τέσσερα ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Να δοθεί εξήγηση βάσει της θεωρίας του κρυσταλλικού πεδίου.

4. Δύο οξέα, HA και HB, συγκεντρώσεως περίπου $10^{-2} M$ ογκομετρούνται ξεχωριστά με μια ισχυρή βάση. Στο ισοδύναμο σημείο, τα οξέα δείχνουν τις ακόλουθες τιμές: HA, pH = 9,5 και HB, pH = 8,5.

(α) Ποιο οξύ είναι ισχυρότερο, το HA ή το HB;

(β) Συμβολίστε τη συζυγή βάση καθενός οξέος και σημειώστε ποια είναι ισχυρότερη;

(γ) Σε τι άλλο διαφέρουν οι καμπύλες ογκομετρήσεως των δύο οξέων;

(δ) Ποιος από τους ακόλουθους δείκτες θεωρείται κατάλληλος για την ογκομέτρηση του οξέος HA και ποιος για την ογκομέτρηση του οξέος HB; (Σε παρένθεση η περιοχή pH αλλαγής χρώματος του δείκτη).

Πορτοκαλί του μεθυλίου (3,1 – 4,5), ερυθρό του μεθυλίου (4,2 – 6,3), ηλιοτρόπιο (5 – 8), φαινολοφθαλεΐνη (8,3 – 10,0), κίτρινο αλιζαρίνης (10,0 – 12,1).

5. Σε ένα πείραμα βρήκατε ότι οι τιμές pH των διαλυμάτων $0,10 M$ τριών αλάτων του καλίου KX, KY και KZ είναι 7,0, 9,0 και 11,0, αντίστοιχα. Τοποθετήστε τα οξέα HX, HY και HZ κατά σειρά αυξανόμενης όξινης ισχύος. Διατυπώστε χημικές εξισώσεις για να δικαιολογήσετε πληρέστερα την απάντησή σας στην περίπτωση των αλάτων KY και KZ.

Γράφετε ευανάγνωστα και καθαρά! Όλες οι απαντήσεις να είναι επαρκώς αιτιολογημένες!!!

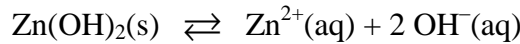
Απαντήσεις χωρίς αιτιολόγηση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν.

Δώστε προσοχή στα σημαντικά ψηφία των αριθμητικών αποτελεσμάτων!

Ελέγξτε πόσο λογικό είναι το αποτέλεσμα που βρήκατε ☺ Καλή επιτυχία.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. Από την ισορροπία



προκύπτει ότι η K_{sp} του Zn(OH)_2 , θα είναι της μορφής $K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2$. Επίσης βλέπουμε ότι η σχέση ιόντων $[\text{Zn}^{2+}] / [\text{OH}^{-}]$ είναι 1/2. Η συγκέντρωση $[\text{OH}^{-}]$ θα υπολογισθεί από την τιμή του pH:

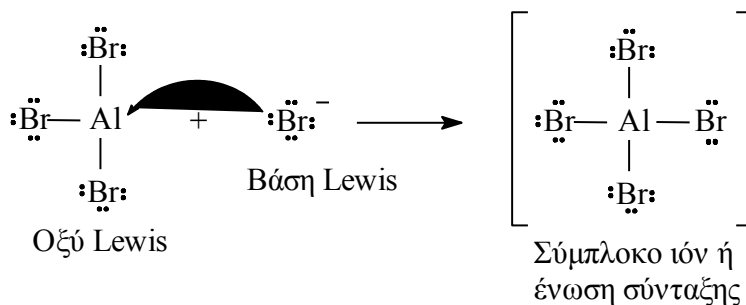
$$\text{pH} = 8,87 \Rightarrow \text{pOH} = 5,13 \Rightarrow [\text{OH}^{-}] = 7,4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = 1/2 [\text{OH}^{-}] = 1/2(7,4 \times 10^{-6} \text{ M}) = 3,7 \times 10^{-6} \text{ M} \text{ και}$$

$$K_{sp} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^{-}]^2 = (3,7 \times 10^{-6})(7,4 \times 10^{-6})^2 = 2,0 \times 10^{-16}$$

2. (α) Το αργίλιο (Al), στοιχείο της Ομάδας IIIA, ως κεντρικό άτομο στην ένωση AlBr_3 , έχει ασυμπλήρωτη οκτάδα (όπως δείχνει και η δομή Lewis) και συνεπώς μπορεί να δεχθεί ένα ζεύγος ηλεκτρονίων από μία βάση κατά Lewis. Το ιόν βρωμιδίου, όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη δομή Lewis, διαθέτει μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων και άρα μπορεί να δράσει ως βάση κατά Lewis (Σελ. 657).

(β)



(γ) Από τη δομή Lewis του ιόντος AlBr_4^{-} συμπεραίνουμε ότι αυτό ανήκει στον γενικό τύπο AB_4 . Σύμφωνα με το πρότυπο VSEPR, ο προσανατολισμός των τεσσάρων δεσμικών ηλεκτρονικών ζευγών γύρω από το άτομο Al είναι τετραεδρικός, γεγονός που συνεπάγεται τετραεδρική γεωμετρία για το ιόν AlBr_4^{-} (Σχήμα 10.3, Σελ. 394)

(δ) Από τη δομή Lewis του μορίου AlBr_3 συμπεραίνουμε ότι αυτό ανήκει στο γενικό τύπο AB_3 , δηλαδή είναι επίπεδο τριγωνικό και άρα το άτομο Al χρησιμοποιεί sp^2 υβριδικά τροχιακά (Πίνακας 10.2, Σελ. 411). Το ιόν AlBr_4^{-} ανήκει στο γενικό τύπο AB_4 , δηλαδή είναι τετραεδρικό και άρα ο υβριδισμός του Al είναι του τύπου sp^3 . Έχουμε λοιπόν μεταβολή του υβριδισμού του Al από sp^2 σε sp^3 .

3. Έστω x ο αριθμός οξείδωσης του χρωμίου στο $\text{K}_4[\text{Cr(CN)}_6]$:

$$\text{Θα είναι } 4(+1) + x + 6(-1) = 0 \Rightarrow x = +2$$

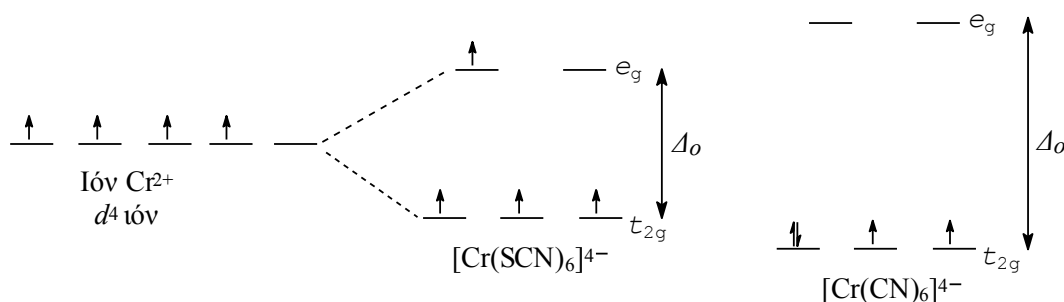
Το ίδιο βρίσκουμε και για το δεύτερο σύμπλοκο $\text{K}_4[\text{Cr(SCN)}_6]$

Τα σύμπλοκα είναι οκταεδρικά, αφού ο αριθμός σύνταξης του Cr^{2+} είναι 6.

Το Cr ανήκει στην Ομάδα VIB και έχει ηλεκτρονική δομή $[\text{Ar}]3d^5 4s^1$. Άρα, το κεντρικό ιόν Cr^{2+} διαθέτει τέσσερα d ηλεκτρόνια.

Το ιόν CN^- , ως υποκαταστάτης ισχυρού πεδίου, προκαλεί μεγάλο διαχωρισμό των d ενεργειακών επιπέδων ($\Delta_o > P$). Αντίθετα, ο υποκαταστάτης SCN^- , προκαλεί μικρό διαχωρισμό των d ενεργειακών επιπέδων ($\Delta_o < P$).

Συνεπώς, η κατανομή των τεσσάρων d ηλεκτρονίων στα δύο σύμπλοκα θα έχει ως εξής:



Παρατηρούμε ότι το και τα δύο σύμπλοκα διαθέτουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια και άρα είναι παραμαγνητικά. Όμως το $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ έχει 4 ασύζευκτα ηλεκτρόνια ενώ το $\text{K}_4[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ δύο.

4. (α) Η ογκομέτρηση ενός ισχυρού οξέος από ισχυρή βάση δείχνει, στο ισοδύναμο σημείο, $\text{pH} = 7,0$. Εάν το οξύ είναι ασθενές (π.χ. οξικό οξύ, CH_3COOH), τότε η ογκομέτρησή του με ισχυρή βάση δίνει στο ισοδύναμο σημείο $\text{pH} > 7,0$, λόγω υδρόλυσης του ανιόντος του σχηματιζόμενου άλατος (π.χ. CH_3COO^-) (Σελ.712). Όσο πιο ασθενές είναι το ογκομετρούμενο οξύ, τόσο υψηλότερα βρίσκεται το pH στο ισοδύναμο σημείο. Άρα, θα ισχύει $\text{HB} > \text{HA}$.

(β) Όσο ασθενέστερο είναι ένα οξύ, τόσο ισχυρότερη είναι η συζυγής του βάση. Οι συζυγείς βάσεις των οξέων HA και HB είναι τα ανιόντα A^- και B^- , αντίστοιχα. Επειδή $\text{HB} > \text{HA}$, θα είναι $\text{A}^- > \text{B}^-$.

(γ) Οι καμπύλες ογκομετρήσεως των δύο οξέων θα διαφέρουν, εκτός από το ισοδύναμο σημείο, και στο σημείο έναρξης κάθε καμπύλης. Επειδή το οξύ HA είναι ασθενέστερο από το HB , η καμπύλη για το HA θα ξεκινά από τιμή pH λίγο υψηλότερη σε σχέση με το οξύ HB .

(δ) Κατάλληλος και για τα δύο οξέα θεωρείται ο δείκτης φαινολοφθαλεΐνη, επειδή η περιοχή pH αλλαγής χρώματος (8,3 – 10,0) εμπεριέχει τις τιμές $\text{pH} = 8,5$ και $9,5$ που έχουμε στα αντίστοιχα ισοδύναμα σημεία ογκομέτρησης των δύο οξέων.

5. Οι διαφορετικές τιμές pH που δίνουν διαλύματα αλάτων στο νερό οφείλονται στην αντίδραση των ιόντων τους με το νερό (**υδρόλυση**). Όταν αντιδρά το κατιόν ενός άλατος με το νερό (π.χ. το ιόν NH_4^+ του NH_4Cl), τότε το διάλυμα του άλατος εμφανίζεται όξινο ($\text{pH} < 7,0$). Στην περίπτωση αυτή το άλας προέρχεται από την εξουδετέρωση ασθενούς βάσης από ισχυρό οξύ (π.χ. NH_3 και HCl). Όταν αντιδρά το ανιόν ενός άλατος με το νερό (π.χ. το ιόν CH_3COO^- του CH_3COONa), τότε το διάλυμα του άλατος εμφανίζεται βασικό ($\text{pH} > 7,0$). Στην περίπτωση αυτή το άλας προέρχεται από την εξουδετέρωση ασθενούς οξέος από ισχυρή βάση (π.χ. CH_3COOH και KOH). Όταν δεν υδρολύεται κανένα από τα ιόντα ενός άλατος (π.χ. KCl), τότε το υδατικό διάλυμα του άλατος δίνει $\text{pH} = 7,0$. Στην περίπτωση αυτή το άλας προέρχεται από την εξουδετέρωση ισχυρής βάσης από ισχυρό οξύ (π.χ. KOH και HCl). Τέτοια είναι η περίπτωση του άλατος KX και συνεπώς το οξύ HX είναι το ισχυρότερο από τα τρία οξέα.

Για τα άλατα KY και KZ , οι αντιδράσεις υδρόλυσης των ανιόντων Y^- και Z^- , αντίστοιχα, είναι:



Επειδή η υδρόλυση του Z^- δίνει υψηλότερη τιμή pH (11,0) έναντι της υδρόλυσης του Y^- , το ιόν Z^- , ως βάση, είναι ισχυρότερη από το ιόν Y^- . Γνωρίζουμε ότι μία ισχυρή συζυγής βάση αντιστοιχεί σε ασθενές συζυγές οξύ και αντίστροφα. Άρα, για τα οξέα HY και HZ ισχύει: $\text{HZ} < \text{HY}$. Συνολικά έχουμε: $\text{HZ} < \text{HY} < \text{HX}$