

**2η ΔΟΚΙΜΑΣΤΙΚΗ ΕΞΕΤΑΣΗ ΣΤΗ ΓΕΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ (11/01/2016)**

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**

**ΑΡΙΘΜΟΣ ΜΗΤΡΩΟΥ**

**ΕΞΑΜΗΝΟ ΣΠΟΥΔΩΝ: 1ο**

**Οδηγίες εξετάσεως**

**Θέματα 1-4:** Σημειώστε Χ στον κύκλο με τη σωστή απάντηση.

**Θέμα 5:** Αιτιολογείστε πλήρως την απάντησή σας, στον χώρο που σας διατίθεται.

**Βαθμολόγηση:** Κάθε σωστή επιλογή για τα θέματα 1-4, 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.

Το Θέμα 5, εφόσον απαντηθεί σωστά, λαμβάνει 2 μονάδες. Άριστα είναι το 6 και αντιστοιχεί στο 10 της δεκαβάθμιας κλίμακας βαθμολογίας. Π.χ., αν κάποιος συγκεντρώσει 4 μονάδες, αυτό αντιστοιχεί σε βαθμό 6,66.

Χρησιμοποιείτε σωστά τα σημαντικά ψηφία!

**Δεδομένα:** Ατομικά βάρη (σε amu): φωσφόρος (31,0) , νάτριο (23,0), υδρογόνο (1,0), οξυγόνο (16,0).

Σταθερά διαστάσεως  $K_2(H_3PO_4) = 6,2 \times 10^{-8}$

**ΘΕΜΑΤΑ**

1. Τον ισχυρότερο δεσμό C – F εμφανίζει η χημική οντότητα

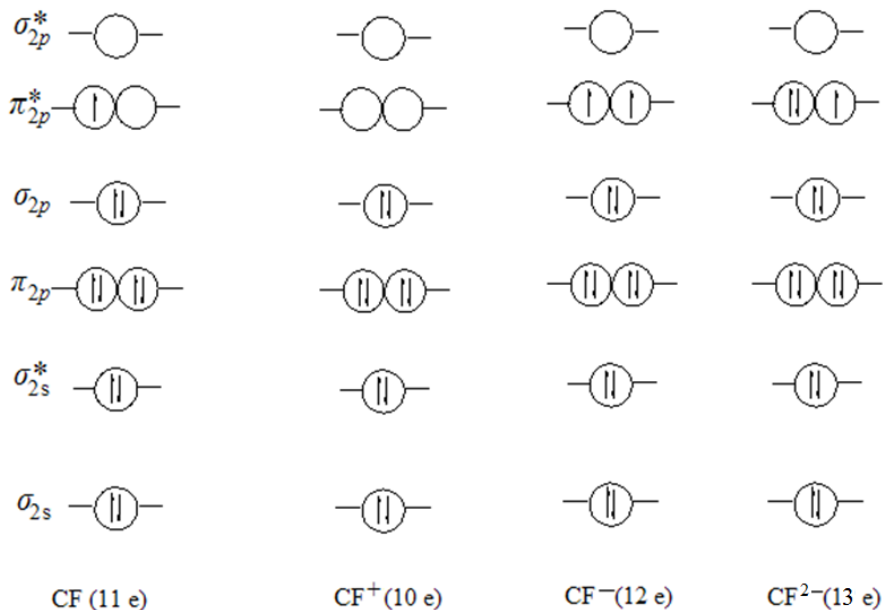
CF

CF<sup>+</sup>

CF<sup>-</sup>

CF<sup>2-</sup>

Οι δεδομένες χημικές οντότητες έχουν: CF 4 + 7 = 11 ηλεκτρόνια σθένους, CF<sup>+</sup> 4 + 7 – 1 = 10 ηλεκτρόνια σθένους, CF<sup>-</sup> 4 + 7 + 1 = 12 ηλεκτρόνια σθένους και CF<sup>2+</sup> 4 + 7 – 2 = 9 ηλεκτρόνια σθένους. Τα διαγράμματα MO θα είναι τα ακόλουθα, σύμφωνα και με το Σχήμα 10.34 (Σελ. 412):



Υπολογίζουμε τις τάξεις δεσμών:

CF : τ.δ. = (8 – 3)/2 = 2,5      CF<sup>+</sup> : τ.δ. = (8 – 2)/2 = 3      CF<sup>-</sup> : τ.δ. = (8 – 4)/2 = 2      CF<sup>2-</sup> : τ.δ. = (8 – 5)/2 = 1,5

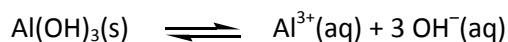
Ισχυρότερο δεσμό C–F θα εμφανίζει το ιόν CF<sup>+</sup>, επειδή έχει τη μεγαλύτερη τάξη δεσμού.

2. Το pH κορεσμένου διαλύματος υδροξειδίου του αργιλίου,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , στους  $25^\circ\text{C}$  βρέθηκε ίσο με 4,00. Η  $K_{\text{sp}}$  του  $\text{Al}(\text{OH})_3$  στους  $25^\circ\text{C}$  είναι ίση με

- $1,0 \times 10^{-40}$      
  $2,7 \times 10^{-40}$      
  $3,3 \times 10^{-41}$      
  $3,3 \times 10^{-39}$

Η  $K_{\text{sp}}$  του  $\text{Al}(\text{OH})_3$  δίνεται από τη σχέση:  $K_{\text{sp}} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

$\text{pH} = 4,00$  σημαίνει  $\text{pOH} = 10,00 \Rightarrow [\text{OH}^-] = 1,0 \times 10^{-10} \text{ M}$   
Από την ισορροπία



συνάγεται ότι  $[\text{Al}^{3+}] = 1/3 [\text{OH}^-] = 1/3(1,0 \times 10^{-10} \text{ M})$  οπότε

$$K_{\text{sp}} = [\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1/3(1,0 \times 10^{-10})(1,0 \times 10^{-10})^3 = 3,3 \times 10^{-41}$$

3. Για τα υδατικά διαλύματα των οξέων  $\text{HIO}$ ,  $\text{HBrO}_2$ ,  $\text{HClO}_2$  και  $\text{HIO}_2$ , συγκεντρώσεως 0,100 M το καθένα, η σειρά αυξανόμενου pH είναι

- $\text{HIO} < \text{HBrO}_2 < \text{HClO}_2 < \text{HIO}_2$      
  $\text{HClO}_2 < \text{HIO}_2 < \text{HBrO}_2 < \text{HIO}$      
  $\text{HIO} < \text{HBrO}_2 < \text{HIO}_2 < \text{HClO}_2$      
  $\text{HClO}_2 < \text{HBrO}_2 < \text{HIO}_2 < \text{HIO}$

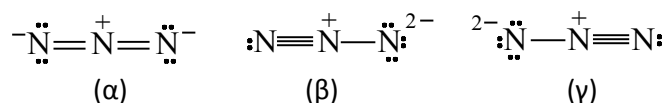
Οι ενώσεις αυτές, ως οξοοξέα του γενικού τύπου  $(\text{HO})_m\text{EO}_n$ , γράφονται:  $\text{HOI}$ ,  $(\text{HO})\text{BrO}$ ,  $(\text{HO})\text{ClO}$  και  $(\text{HO})\text{IO}$ . Για τα τρία τελευταία, όπου έχουμε  $m = 1$ , η ισχύς τους αυξάνεται παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα ( $X$ ) του κεντρικού ατόμου. Επειδή  $X_{\text{Cl}} > X_{\text{Br}} > X_{\text{I}}$ , θα είναι  $\text{HClO}_2 > \text{HBrO}_2 > \text{HIO}_2$ . Συγκρίνοντας το  $(\text{HO})\text{IO}$  με το  $\text{HOI}$ , βλέπουμε ότι για το  $(\text{HO})\text{IO}$  είναι  $n = 1$ , ενώ για το  $\text{HOI}$   $n = 0$ . Άρα, ως προς την ισχύ των δύο αυτών οξέων έχουμε  $\text{HIO}_2 > \text{HIO}$ . Τελικά, η σειρά ως προς την όξινη ισχύ είναι:  $\text{HClO}_2 > \text{HBrO}_2 > \text{HIO}_2 > \text{HIO}$ .

Επειδή, όσο ισχυρότερο είναι το οξύ, τόσο μικρότερο είναι το pH του υδατικού διαλύματός του, η ζητούμενη σειρά αυξανόμενου pH είναι  $\text{HClO}_2 < \text{HBrO}_2 < \text{HIO}_2 < \text{HIO}$ .

4. Στο ιόν αζιδίου,  $\text{N}_3^-$ , ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου είναι του τύπου

- $sp$      
  $sp^2$      
  $sp^3$      
  $sp^3d$

Το ιόν του αζιδίου,  $\text{N}_3^-$ , με 16 ηλεκτρόνια σθένους, αποδίδεται από τις ακόλουθες τρεις δομές συντονισμού:



Και οι τρεις δομές υπάγονται, σύμφωνα με τη θεωρία VSEPR, στον γενικό τύπο  $\text{AB}_2$  και συνεπώς το ιόν  $\text{N}_3^-$  είναι γραμμικό. Αυτό με τη σειρά του συνεπάγεται ότι ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου N είναι του τύπου  $sp$ .

5. Για την απομίμηση συνθηκών αίματος, απαιτείται ένα ρυθμιστικό διάλυμα που να έχει  $\text{pH}=7,40$ .

(α) Αν χρησιμοποιήσουμε τα άλατα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  και  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , ποια πρέπει να είναι η σχέση των συγκεντρώσεων των ιόντων  $\text{HPO}_4^{2-}$  και  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;

(β) Πόσα g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  πρέπει να προστεθούν σε διάλυμα 500 mL  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,100 M για να προκύψει το ζητούμενο ρυθμιστικό διάλυμα;

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

(α) Στην Εξίσωση Henderson – Hasselbach που ισχύει για τα ρυθμιστικά διαλύματα, το  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  είναι το ασθενές οξύ και το  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  το άλας του, δηλαδή  $C_{\text{άλατος}} = [\text{HPO}_4^{2-}]$  και  $C_{\text{οξέος}} = [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ , οπότε

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{C_{\text{άλατος}}}{C_{\text{οξέος}}} \quad (1)$$

$$K_a = 6,2 \times 10^{-8} \Rightarrow \text{pK}_a = 8 - \log 6,2 = 8 - 0,79 = 7,21$$

$$(1) \Rightarrow 7,40 = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,19 \Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \mathbf{1,55} \quad (2)$$

$$(β) \quad (2) \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,55[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,55 \times 0,100 \text{ M} = 0,155 \text{ M}$$

Στα 1000 mL διαλύματος θα έχουμε 0,155 mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \Rightarrow$

στα 500 mL διαλύματος θα έχουμε 0,155/2 mol = 0,0775 mol

Γραμμομοριακή μάζα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol}$

Άρα, απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol} \times 0,0775 \text{ mol} = \mathbf{11,0 \text{ g}}$

Για  $\text{pH} = 7,30$ , έχουμε:

$$7,30 = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 0,09 \Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \mathbf{1,23} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = 1,23[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 1,23 \times 0,100 \text{ M} = 0,123 \text{ M}$$

Στα 1000 mL διαλύματος θα έχουμε 0,123 mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \Rightarrow$

στα 500 mL διαλύματος θα έχουμε 0,123/2 mol = 0,0615 mol

Γραμμομοριακή μάζα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol}$

Άρα, απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol} \times 0,0615 \text{ mol} = \mathbf{8,73 \text{ g}}$

Για  $\text{pH} = 7,20$ , έχουμε:

$$7,20 = 7,21 + \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} \Rightarrow \log \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = -0,01 \Rightarrow \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \mathbf{0,977} \quad (2)$$

$$(2) \Rightarrow [\text{HPO}_4^{2-}] = 0,977[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0,977 \times 0,100 \text{ M} = 0,0977 \text{ M}$$

Στα 1000 mL διαλύματος θα έχουμε 0,0977 mol  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \Rightarrow$

στα 500 mL διαλύματος θα έχουμε 0,0977/2 mol = 0,0489 mol

Γραμμομοριακή μάζα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol}$

Άρα, απαιτούμενη ποσότητα  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 = 142,0 \text{ g/mol} \times 0,0489 \text{ mol} = \mathbf{6,94 \text{ g}}$