ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

1. Βρείτε ποιο είναι το ισχυρότερο οξύ σε καθένα από τα παρακάτω ζεύγη:

(α) H_2S – PH_3, **(β) H_2Se – HI,**

(γ) H_2SeO_4 – H_2SeO_3, **(δ) H_3AsO_3 – H_3SbO_3**

(α), (β) Οξέα – υδρίδια

Αυξανόμενη ισχύς: Σε μια περίοδο ⇒ ηλεκτραρνητικότητα (*X*)

Σε μια ομάδα ⇒ μέγεθος (ατομική ακτίνα)

(α) H_2S > PH_3 (S, P ίδια περίοδος)

(β) HBr > H_2Se (Br, Se ίδια περίοδος)

HI > HBr (I, Br ίδια ομάδα) άρα HI > H_2Se

(γ), (δ) Οξοοξέα $(HO)_mZO_n$

Αυξανόμενη ισχύς: με αύξηση του *n* ή της X_Z (το *m* δεν συμμετέχει)

(γ) $(HO)_2SeO_2$ > $(HO)_2SeO$ ή H_2SeO_4 > H_2SeO_3 (λόγω *n*)

(δ) H_3AsO_3 > H_3SbO_3 (αφού $X_{As} > X_{Sb}$)

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

2. Εξηγήστε γιατί οι ουσίες Br_2 και ICl, ενώ έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων, η πρώτη τήκεται στους –7,2° C και η δεύτερη στους 27,2°C.

Br–Br, μη πολικά μόρια (ίδια άτομα) ⇒
οι <u>μοναδικές</u> διαμοριακές έλξεις είναι οι δυνάμεις London.

I–Cl, $I^{\delta+}$–$Cl^{\delta-}$ πολική ένωση ($X_{Cl} > X_I$) ⇒ δυνάμεις London ΚΑΙ δυνάμεις διπόλου – διπόλου

Δυνάμεις London: πρακτικά της ίδιας ισχύος (οι δύο ενώσεις έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων (70 e) Πώς υπολογίζονται αυτά;

Συνολικά,
διαμοριακές δυνάμεις στο ICl > διαμοριακές δυνάμεις στο Br_2

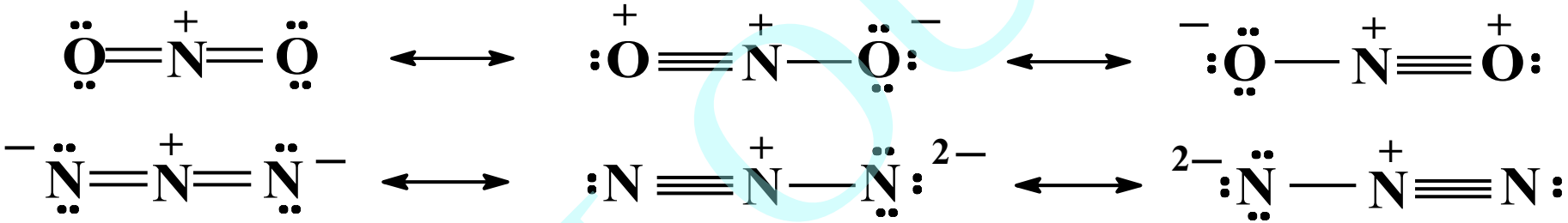
⇒ σ.τ. ICl > σ.τ. Br_2

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

3. Σχεδιάστε όλες τις δομές συντονισμού για το ιόν νιτρονίου, NO_2^+, και το ιόν αζιδίου. Ποια δομή συντονισμού περιγράφει καλύτερα καθένα από τα δύο αυτά ιόντα; Ποιος είναι ο τύπος υβριδισμού του κεντρικού ατόμου σε κάθε ένωση; Γεωμετρία;

Γράφουμε τους τύπους Lewis των NO_2^+, N_3^- (τι λαμβάνουμε υπόψη;) Κεντρικό άτομο, ηλεκτρόνια σθένους, κανόνας οκτάδας …



Καλύτερη περιγραφή: ο τύπος με τα μικρότερα και λιγότερα τ.φ.

Άρα, ο πρώτος τύπος για κάθε ένωση.

Γεωμετρία: Τα δύο ιόντα είναι του γενικού τύπου AB_2 ⇒ Γραμμικά

⇒ Υβριδισμός κεντρικού N: *sp*

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

4. Από τις ουσίες: αιθένιο, χλωροφόρμιο, αμμωνία και νερό, ποια ουσία εμφανίζει
(α) Τις ισχυρότερες δυνάμεις London;
(β) Τους ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου;
(γ) Σε ποια ουσία οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι μηδενικές;

Πού εστιάζω την προσοχή μου;
(i) Δυνάμεις London (ή δυνάμεις διασποράς): αριθμός e (ή ΜΜ)
(ii) Δεσμοί υδρογόνου: Άτομο Η ενωμένο με πολύ ηλεκτραρνητικό και μικρό σε μέγεθος άτομο Χ (κυρίως F, O, N)
(iii) Διαφορές σε ηλεκτραρνητικότητα <u>και</u> μοριακή γεωμετρία

Τύποι ενώσεων: $H_2C{=}CH_2$, $CHCl_3$, NH_3, H_2O
(α) Ισχυρότερες δυνάμεις London: $CHCl_3$ (μεγαλύτερη ΜΜ)
(β) Ισχυρότερους δεσμούς Η: Εμφανίζουν μόνο τα NH_3 και H_2O
$H_2O > NH_3$ (Ο ηλεκτραρνητικότερο και μικρότερο σε μέγεθος από Ν)
(γ) Δυνάμεις δ – δ: μηδενικές στο $H_2C{=}CH_2$ λόγω συμμετρίας

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

5. Συμπληρώστε τις παρακάτω ισορροπίες και προβλέψτε τη μετατόπιση της θέσης ισορροπίας. Καθορίστε πρώτα τις συζυγίες οξέων – βάσεων κατά το σχήμα: Οξύ$_1$ + Βάση$_2$ ⇌ Βάση$_1$ + Οξύ$_2$

(α) $H_2S(aq)$ + $OH^-(aq)$ ⇌

(β) $HNO_2(aq)$ + $HCO_3^-(aq)$ ⇌

Οξύ κατά B-L: Πρωτονιοδότης, Βάση κατά B-L: Πρωτονιοδέκτης

Συζυγές ζεύγος οξέος – βάσης (A – B): Το A έχει ένα επιπλέον H^+

Θέση της ισορροπίας: μετατοπισμένη προς την πλευρά του ασθενέστερου οξέος ή βάσης.

Οξύ$_1$		Βάση$_2$	⇄	Βάση$_1$		Οξύ$_2$
(α) $H_2S(aq)$	+	$OH^-(aq)$	⇌	$HS^-(aq)$	+	$H_2O(\ell)$
(β) $HNO_2(aq)$	+	$HCO_3^-(aq)$	⇌	$NO_2^-(aq)$	+	$H_2CO_3(aq)$

Πίνακας: Σχετική ισχύς οξέων και βάσεων (Διαφάνεια 6, Ενότητα F15 ή από το σύγγραμμα)

(α) $H_2O < H_2S$ ⇒ προς τα δεξιά

(β) $H_2CO_3 < HNO_2$ ⇒ προς τα δεξιά

N. KOURAS

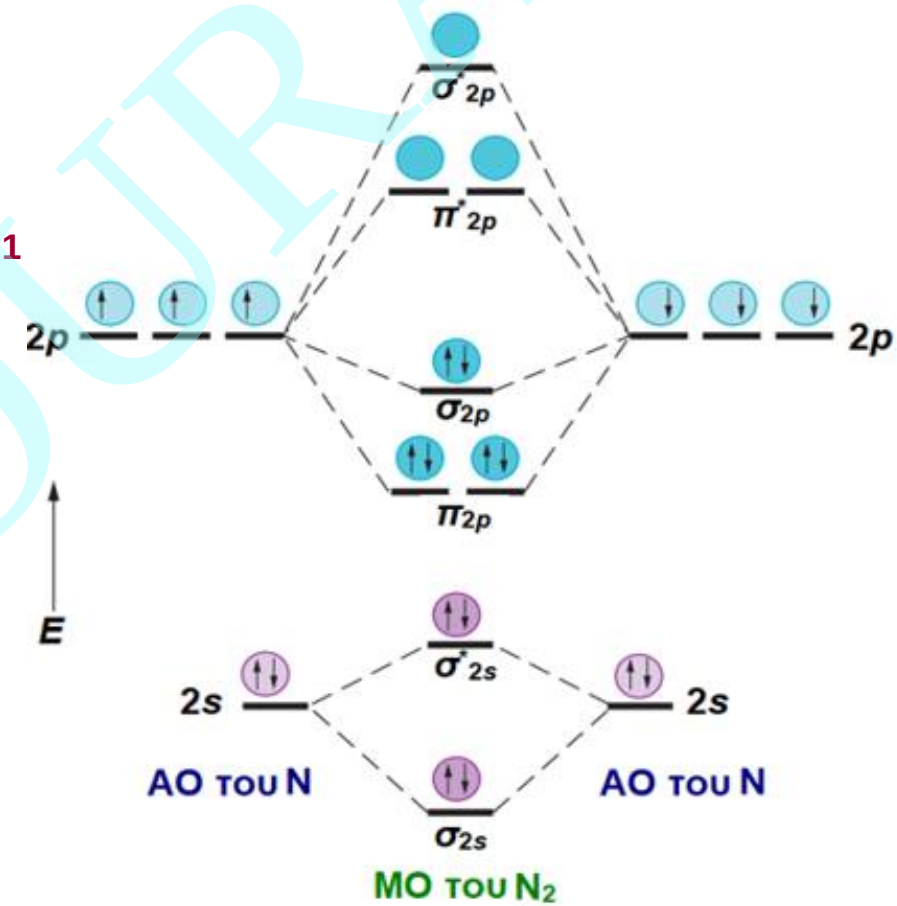
ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

6. (α) Κατατάξτε τα μοριακά είδη N_2, N_2^+ και N_2^{2-} κατά σειρά αυξανόμενης σταθερότητας. (β) Σε ποια από αυτά εμφανίζεται παραμαγνητισμός;

(α) Θεωρία MO: $N_2 \Rightarrow$ δομή e σθένους
$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$

N_2^+, με 1 e λιγότερο $\Rightarrow$
δομή e σθένους $\Rightarrow (\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^1$

N_2^{2-}, με 2 e περισσότερα από το N_2,
$\Rightarrow$ δομή e σθένους
$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi^*_{2p})^2$



Τάξη δεσμού (τ.δ.)
N_2 : τάξη δεσμού = (8 – 2) : 2 = 3
N_2^+: τάξη δεσμού = (7 – 2) : 2 = 2,5
N_2^{2-}: τάξη δεσμού = (8 – 4) : 2 = 2,0
Σταθερότητα ~ τ.δ.

$$N_2^{2-} < N_2^+ < N_2$$

(β) Παραμαγνητισμός $\Leftarrow$ ασύζευκτα ηλεκτρόνια (ασ. e)
N_2^+ (1 ασ. e) και N_2^- (2 ασ. e) = παραμαγνητικά
N_2 (κανένα ασ. e) = διαμαγνητικό

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

7. Συμπληρώστε τον ακόλουθο πίνακα:

Υδ. διάλυμα 25°C	Συγκέντρ. (*M*)	$[H_3O^+]$ (*M*)	$[OH^-]$ (*M*)	pH	pOH
(α) HBr	0,0010				
(β) $HClO_4$				2,00	
(γ) $Ba(OH)_2$	0,00050				
(δ) RbOH					1,00

(α) – (δ) Ισχυρά οξέα και βάσεις!

$pH = -\log[H_3O^+] \Rightarrow [H_3O^+] = 10^{-pH}$ $\quad pOH = -\log[OH^-] \Rightarrow [OH^-] = 10^{-pOH}$

$pH + pOH = 14,00$ $\quad [H_3O^+][OH^-] = 1,0 \times 10^{-14}$

(α) $[H_3O^+] = 0,0010\ M = 1,0 \times 10^{-3}\ M \Rightarrow pH = 3,00$

$pOH = 14,00 - 3,00 = 11,00 \Rightarrow [OH^-] = 1,0 \times 10^{-11}\ M$

(β) $pH = 2,00 \Rightarrow pOH = 14,00 - 2,00 = 12,00$

$\Rightarrow [H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-2}\ M$ και $[OH^-] = 1,0 \times 10^{-12}\ M$

(γ) $Ba(OH)_2$ 0,00050 *M* $\Rightarrow$

$[OH^-] = 2 \times 0,00050\ M = 0,0010\ M = 1,0 \times 10^{-3}\ M$

$pOH = 3,00$ και $pH = 11,00 \Rightarrow [H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-11}\ M$

(δ) $pOH = 1,00 \Rightarrow pH = 13,00 \Rightarrow$

$[H_3O^+] = 1,0 \times 10^{-13}\ M \Rightarrow [OH^-] = 1,0 \times 10^{-1}\ M$

Άσκηση

pH = 3,62 $[H_3O^+]$=;

$[H_3O^+] = 10^{-pH}$

(α) πατάω 10

(β) πατάω X^y ή Y^x

(γ) πατάω (–3,62

(δ) πατάω = $\Rightarrow$

$[H_3O^+] = 2,4 \times 10^{-4}\ M$

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

8. Γράψτε την ισοσταθμισμένη εξίσωση με ενδείξεις φάσεων μεταξύ στερεού οκταϋδρικού υδροξειδίου του βαρίου και στερεού νιτρικού αμμωνίου και εξηγήστε την προσκόλληση της φιάλης αντίδρασης πάνω σε βρεγμένη ξύλινη βάση.
Σε ποια κατηγορία αντιδράσεων ανήκει η συγκεκριμένη;

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4NO_3(s) \rightarrow Ba(NO_3)_2(s) + 2NH_3(aq) + 10H_2O(\ell)$$

Η αντίδραση αυτή είναι τόσο <u>ενδόθερμη</u>, ώστε το νερό που βρίσκεται πάνω στο σανίδι, σε επαφή με τον πυθμένα της φιάλης, πήζει και ο σχηματιζόμενος πάγος λειτουργεί σαν κόλλα που κρατάει τα δύο σώματα (σανίδι και φιάλη) σφιχτά ενωμένα.

Πρόκειται για αντίδραση ανταλλαγής (ή μετάθεσης ή διπλής αντικατάστασης)

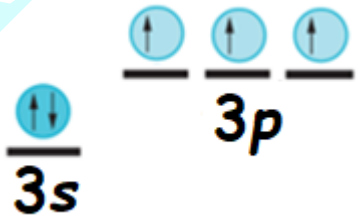
N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

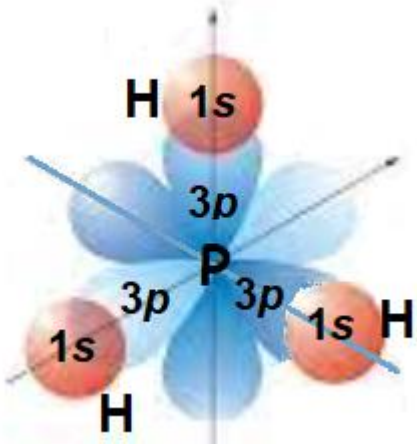
9. Στο φωσφίδιο του υδρογόνου η γωνία δεσμών βρέθηκε πειραματικά ίση με 93°. Ερμηνεύστε τους δεσμούς στο μόριο σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.

Φωσφίδιο του υδρογόνου, PH_3 (ανάλογο της NH_3)

Ο P βρίσκεται ακριβώς κάτω από το N στον Π.Π. (Ομάδα 5Α) ⇒ ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους του P είναι $3s^2 3p^3$



Δηλαδή, τρία *p* τροχιακά περιέχουν από ένα ασύζευκτο e και άρα μπορούν να σχηματίσουν 3 απλούς *σ* δεσμούς με ισάριθμα άτομα H, από επικαλύψεις 1s–3*p*, σύμφωνα με τη θεωρία VB.



Επειδή τα *p* τροχιακά είναι κάθετα μεταξύ τους, η θεωρία VB προβλέπει ότι κάθε γωνία H–P–H θα είναι 90°.

Η τιμή αυτή βρίσκεται πολύ κοντά στην πειραματική τιμή των 93°.

Δεν απαιτείται υβριδισμός! Γιατί;

M. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

10. Όταν θερμαίνουμε ενώσεις του βαρίου στη φλόγα του λύχνου Bunsen, εκπέμπεται πράσινο φως μήκους κύματος 554 nm. Πόση ενέργεια (σε kJ) ελευθερώνεται, από ένα mole ατόμων βαρίου, όταν κάθε άτομο Ba εκπέμπει ένα φωτόνιο αυτού του μήκους κύματος;

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση $E = h\nu = hc/\lambda$ όπου $\lambda = 554$ nm $= 5{,}54 \times 10^{-7}$ m, $c = 2{,}998 \times 10^{8}$ m/s, $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J s

$$E = \frac{(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{Js})(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})}{5{,}54 \times 10^{-7}\ \text{m}} = 3{,}59 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

Η ενέργεια ενός mole ($6{,}022 \times 10^{23}$) φωτονίων είναι:

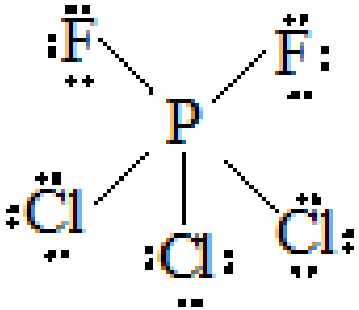
$$E = (6{,}022 \times 10^{23}\ \text{φωτόνια})(3{,}59 \times 10^{-19}\ \text{J/φωτόνιο})$$
$$= 21{,}6 \times 10^{4}\ \text{J} = 216\ \text{kJ}$$

N. KOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

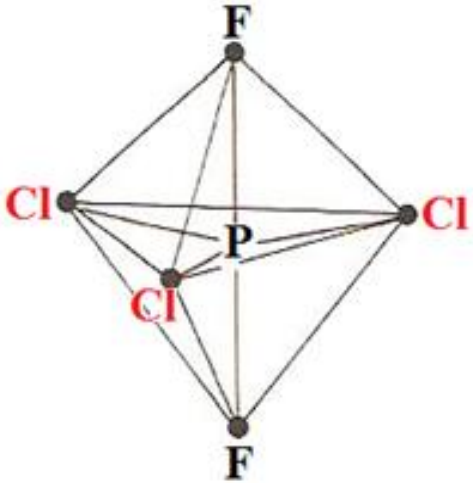
11. Πειραματικά, αποδεικνύεται ότι το μόριο PF_2Cl_3 είναι μη πολικό. Με βάση αυτή την πληροφορία, χαρακτηρίστε και σχεδιάστε τη γεωμετρία του μορίου.

Τύπος Lewis του μορίου (ο P είναι το κεντρικό άτομο και ανήκει στην ομάδα 5A).



Γενικός τύπος AB_5 ⇒ μοριακή γεωμετρία *τριγωνική διπυραμίδα* ⇒ τρεις ισοδύναμες ισημερινές και δύο ισοδύναμες αξονικές θέσεις για τα περιφερειακά άτομα.

Μόριο μη πολικό ⇒ οι επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών αλληλοαναιρούνται.



Αυτό μπορεί να συμβεί μόνο, όταν τα δύο άτομα F καταλαμβάνουν τις αξονικές θέσεις (και, φυσικά, τα τρία άτομα Cl τις ισημερινές θέσεις).

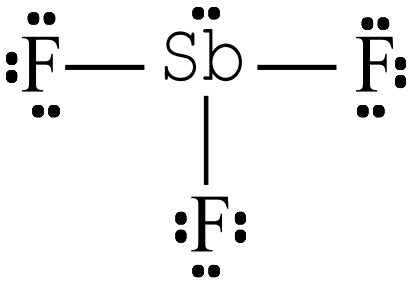
Σε οποιαδήποτε άλλη θέση τα άτομα F και Cl δίνουν συνισταμένη διπολική ροπή διάφορη του μηδενός.

N. KLOURAS

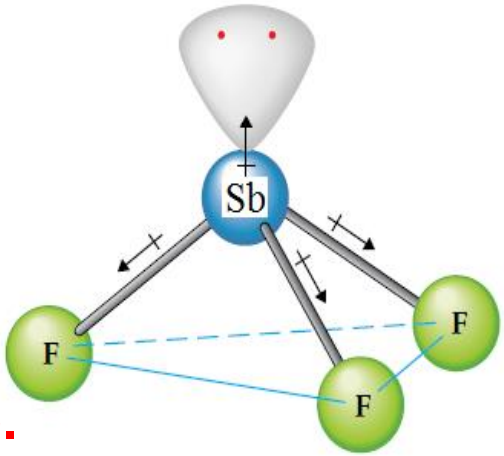
ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

12. (α) Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το μόριο του φθοριδίου του αντιμονίου(III). (β) Προβλέψτε τη γεωμετρία του μορίου.
(γ) Βρείτε τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο.
(δ) Προβλέψτε την πολικότητα του μορίου. (Σχεδιάστε το μόριο, τις επιμέρους διπολικές ροπές, καθώς και τη συνισταμένη διπολική ροπή του μορίου.)

(α) Φθορίδιο του αντιμονίου(III), SbF_3.
Κεντρικό άτομο Sb: Ομάδα 5A ⇒ 5 e σθένους.
Περιφερειακά άτομα F: ισχύει ο κανόνας της οκτάδας.
Συνεπώς, η δομή Lewis του SbF_3 είναι (βλ. Σχήμα)



(β) Γενικός τύπος: AB_3E ⇒ τριγωνική πυραμίδα
(γ) Πρότυπο VSEPR: 4 HZ (3 Δ + 1 Ε) γύρω από το Sb ⇒ προσανατολισμός HZ <u>τετραεδρικός</u>.
Άρα, το κεντρικό άτομο Sb χρησιμοποιεί υβριδικά τροχιακά του τύπου sp^3
(δ) $X_F > X_{Sb}$ ⇒ 3 επί μέρους διπολικές ροπές των δεσμών Sb–F (με το θετικό άκρο στο Sb) και 1 διπολική ροπή από το μονήρες HZ.
Σχήμα ⇒ $\mu_{ολ} \neq 0$, δηλαδή το μόριο SbF_3 είναι πολικό.



ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

13. Για καθένα από τα ακόλουθα ζεύγη ενώσεων, προβλέψτε ποια ένωση θα εμφανίζει τους ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου.
(α) NH_3 ή PH_3; (β) C_2H_4 ή N_2H_4 (υδραζίνη); (γ) HF ή HCl;
(δ) Ποια ένωση σχηματίζει τους περισσότερους δεσμούς Η ανά μόριο;

Δεσμοί Η. Μόριο Η–Χ

Κριτήρια για Χ: (1) μικρό σε μέγεθος, (2) πολύ ηλεκτραρνητικό και (3) να διαθέτει ένα τουλάχιστον μονήρες ηλεκτρονικό ζεύγος (HZ).
Άτομα που ικανοποιούν και τα 3 κριτήρια είναι κυρίως τα F, O και N

(α) Το N πληροί τα κριτήρια, ενώ ο P όχι (διαθέτει ένα μονήρες HZ, όμως έχει σχετικά μεγάλο μέγεθος και μικρή ηλεκτραρνητικότητα)
$\Rightarrow$ όχι αξιόλογοι δεσμοί Η.

(β) Στο $H_2C{=}CH_2$, τα άτομα C δεν διαθέτουν μονήρες HZ $\Rightarrow$ δεν σχηματίζονται δεσμοί Η. Στην υδραζίνη, $H_2N = NH_2$, πληρούνται και τα 3 κριτήρια $\Rightarrow$ αξιόλογοι δεσμοί Η

(γ) Στο HCl, το Cl είναι σχετικά μεγάλο και $X_{Cl} < X_F$ $\Rightarrow$
Το HF σχηματίζει τους ισχυρότερους δεσμούς Η.

(δ) NH_3 : 3 Η και 1 μονήρες HZ $\Rightarrow$ $2 \times 1 = 2$ δ Η / μόριο
N_2H_4 : 4 Η και 2 μονήρη HZ $\Rightarrow$ $2 \times 2 = 4$ δ Η / μόριο
HF : 1 Η και 3 μονήρη HZ $\Rightarrow$ $2 \times 1 = 2$ δ Η / μόριο

N. KLOURAS

ΔΙΑΦΟΡΑ ΘΕΜΑΤΑ ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑΣ

14. Η στοιχειακή ανάλυση ενός εστέρα έδειξε ότι η ένωση περιέχει 62,58% C και 9,63% H, ενώ από το φάσμα μάζας βρέθηκε ότι η μοριακή της μάζα (ΜΜ) είναι 230 amu. Ποιος είναι ο μοριακός τύπος της ένωσης;

Ως εστέρας, η ένωση περιέχει και οξυγόνο (O):

100,00% – 62,58% – 9,63% = 27,79% O

Υποθέτουμε ότι έχουμε ένα δείγμα 100,0 g της ένωσης

⇒ στο δείγμα αυτό θα υπάρχουν: 62,58 g C, 9,63 g H, 27,79 g O

Μετατρέπουμε καθεμία από αυτές τις μάζες σε moles διαιρώντας με τη γραμμομοριακή μάζα.

$$\text{Moles C:}\quad 62{,}58\ \text{g C} \times \frac{1\ \text{mol C}}{12{,}01\ \text{g C}} = 5{,}21\ \text{mol}$$

$$\text{Moles H:}\quad 9{,}63\ \text{g H} \times \frac{1\ \text{mol H}}{1{,}008\ \text{g H}} = 9{,}55\ \text{mol}$$

$$\text{Moles O:}\quad 27{,}79\ \text{g O} \times \frac{1\ \text{mol O}}{16{,}00\ \text{g O}} = 1{,}737\ \text{mol (η μικρότερη τιμή)}$$

N. KOURAS

Προσωρινός τύπος: $C_{5,21}H_{9,55}O_{1,74}$

Διαιρούμε τώρα όλους τους αριθμούς των moles με τον μικρότερο.
Προσωρινός δείκτης για το C: 5,21 ÷ 1,74 = 2,99 ή 3
Προσωρινός δείκτης για το H: 9,55 ÷ 1,74 = 5,49 ή 5,5
Προσωρινός δείκτης για το O: 1,74 ÷ 1,74 = 1,00 ή 1
Επειδή το 5,5 δεν είναι ακέραιος αριθμός, πολλαπλασιάζουμε όλους τους προσωρινούς δείκτες επί 2, οπότε για την ένωση προκύπτει ο εμπειρικός τύπος $(C_6H_{11}O_2)_n$. Η τυπική μάζα που αντιστοιχεί σε αυτόν τον τύπο μπορεί να βρεθεί αν προσθέσουμε τις αντίστοιχες ατομικές μάζες:
Τυπική μάζα = (6 × 12,0 amu) + (11 × 1,0 amu) + (2 × 16,0 amu) = 115 amu
Διαιρώντας τη μοριακή μάζα με την τυπική μάζα, λαμβάνουμε τον αριθμό των μονάδων εμπειρικού τύπου *n* που υπάρχουν στο μόριο της ένωσης. Αφού η ΜΜ είναι 230 amu, ο αριθμός *n* θα είναι

$$n = 230 \text{ amu} \div 115 \text{ amu} = 2$$

Ο μοριακός τύπος του οργανικής ένωσης είναι $C_{12}H_{22}O_4$ (ηλεκτρικός διβουτυλεστέρας)

(Βλ. Ενότητα 3Β, Προσδιορισμός μοριακού τύπου, Παράδειγμα 3.12, Διαφάνεια 13)