

Λύσεις 4^{ης} Σειράς Ασκήσεων

Για όλες τις ασκήσεις συμβουλευέστε τον Περιοδικό Πίνακα για την ηλεκτρονική δομή των ατόμων.

1. Γράψτε την αναμενόμενη ηλεκτρονική δομή των ακόλουθων ιόντων:

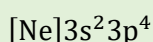
(α) S^{2-} , (β) As^{3+} , (γ) Ru^{3+} , (δ) Ge^{2+} , (ε) Bi^{3+} , (στ) Tl^{3+}

Στρατηγική: Σε κάθε περίπτωση, ακολουθούμε πλήρως την στρατηγική που αναπτύχθηκε στο Παράδειγμα 1 της παρούσας σειράς ασκήσεων. Πιο συγκεκριμένα, με βάση τον περιοδικό πίνακα προσδιορίζουμε τη θέση και τον ατομικό αριθμό του κάθε στοιχείου στη θεμελιώδη κατάσταση. Στη συνέχεια, με βάση τις αρχές της ανοικοδόμησης, προσδιορίζουμε την τοποθέτηση των ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση. Τέλος, σύμφωνα με το σθένος του ιόντος, προσθέτουμε ή αφαιρούμε ιόντα στην στιβάδα σθένους και συμπληρώνουμε τη δομή του ιόντος.

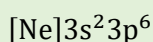
Για το (α) παρουσιάζεται πλήρως η διαδικασία. Για τα υπόλοιπα ιόντα αναφέρεται η τελική δομή, που προκύπτει με την ίδια διαδικασία.

Επίλυση

(α) Το θείο (S) βρίσκεται στην 3^η Περίοδο και 16^η Ομάδα του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό $Z=16$. Η ηλεκτρονική του δομή στην θεμελιώδη κατάσταση είναι:



Σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, χρειάζεται δύο ηλεκτρόνια για αποκτήσει τη δομή του ευγενούς αερίου της περιόδου στην οποία ανήκει, δηλαδή του Ar. Συνεπώς, το ανιόν S^{2-} του S θα πρέπει να προσθέσει 2 ηλεκτρόνια στην 3p υποστιβάδα του, για να αποκτήσει αυτή ακριβώς τη δομή. Άρα η δομή του S^{2-} είναι



που είναι ταυτόσημη με τη δομή του Ar, δηλαδή [Ar].

(β) Με παρόμοιο τρόπο αποδεικνύεται ότι η δομή του As^{3+} είναι: $[Ar]3d^{10}4s^2$

(γ) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Ru^{3+} είναι: $[Kr]4d^5$

(δ) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Ge^{2+} είναι: $[Ar]3d^{10}4s^2$

(ε) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Bi^{3+} είναι: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$

(στ) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Tl^{3+} είναι: $[Xe]4f^{14}5d^{10}$

2. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα ακόλουθα μόρια:

(α) CCl_4 , (β) $COCl_2$, (γ) ONF , (δ) NF_3

Στρατηγική: Σε κάθε περίπτωση, ακολουθούμε πλήρως την στρατηγική που αναπτύχθηκε στο Παράδειγμα 2 και στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2» της παρούσας σειράς ασκήσεων. Για το (α) παρουσιάζεται πλήρως η διαδικασία. Για τις υπόλοιπες ενώσεις παρουσιάζεται η τελική δομή Lewis, που προκύπτει με την ίδια διαδικασία.

Επίλυση



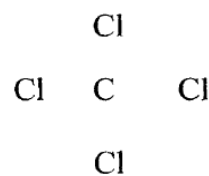
Βήμα 1: Μετρήστε τα ηλεκτρόνια σθένους και συνυπολογίστε το σθένος των ιόντων (όπου υπάρχουν)

$$4 + 7 + 7 + 7 + 7 = 32$$

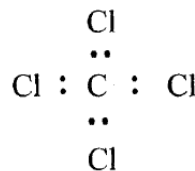
Μετρήστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων

16

Βήμα 2: Διατάξτε τα άτομα



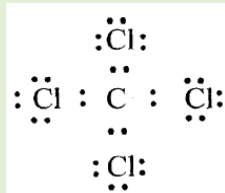
Βήμα 3: Τοποθετήστε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ανάμεσα σε κάθε δυάδα ατόμων



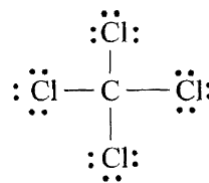
Βήμα 4: Υπολογίστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων που δεν έχουν τοποθετηθεί στη δομή.

12

Συμπληρώστε τις οκτάδες με τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων. Αν δεν υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια για να παρέχουν σε κάθε άτομο την οκτάδα ηλεκτρονίων με απλούς δεσμούς, χρησιμοποιήστε πολλαπλούς δεσμούς.

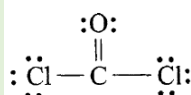


Βήμα 5: Αναπαραστήστε τους δεσμούς με γραμμές.



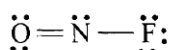
Στο παραπάνω παράδειγμα δείξτε ιδιαίτερη προσοχή στο **Βήμα 2** όπου κάνουμε την υπόθεση ότι ο C είναι το κεντρικό άτομο στη συγκεκριμένη ένωση, με τη βοήθεια του χημικού τύπου.

(β) Με παρόμοιο τρόπο αποδεικνύεται ότι η δομή του Lewis του COCl_2 είναι:



Παρατηρήστε ότι στην εκλογή του κεντρικού ατόμου είναι πάλι ο C που εκλέγεται και όχι το O. Ο λόγος που μας οδηγεί συχνά στην επιλογή του C είναι η δυνατότητα του να συνάπτει πολλαπλούς δεσμούς με διάφορα στοιχεία εξαιτίας των 4 ηλεκτρονίων σθένους του.

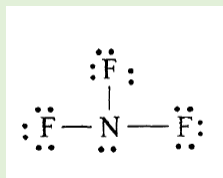
(γ) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Lewis του ONF είναι:



Η συγκεκριμένη δομή Lewis είναι από τις πιο δύσκολες στον σχεδιασμό, καθώς ο χημικός τύπος της δεν μας κατευθύνει προς την επιλογή του κεντρικού ατόμου. Ο τρόπος που πρέπει να λειτουργείτε σε αυτές τις περιπτώσεις είναι να ξεκινάτε την εξέταση πιθανών δομών Lewis με τη σειρά των στοιχείων όπως δίνονται στον χημικό τύπο. Αν με τη σειρά αυτή επιτυγχάνετε μια δομή Lewis που είναι έγκυρη χημικά, συνήθως αυτή είναι και η σωστή.

Επίσης, παρατηρήστε ότι το κεντρικό άτομο του N διατηρεί ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, σε αντίθεση με τις δομές που έχουν ως τώρα παρουσιαστεί. Αυτή η συμπεριφορά δεν είναι ασυνήθιστη για το N.

(δ) Παρομοίως αποδεικνύεται ότι η δομή του Lewis του NF_3 είναι:



Όπως και πριν (δες προηγούμενο ερώτημα) το N διατηρεί ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων.

3. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα ακόλουθα ιόντα:

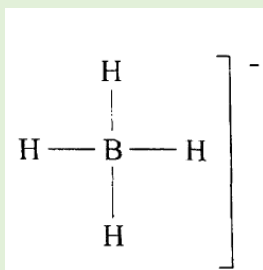
(α) BH_4^- , (β) BrO^- , (γ) NH_2^-

Στρατηγική: Ακολουθούμε πλήρως την στρατηγική που αναπτύχθηκε στο Παράδειγμα 2 και στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2» της παρούσας σειράς ασκήσεων, με τον ίδιο τρόπο που δουλέψαμε και στην προηγούμενη άσκηση. Καθώς η επανάληψη της στρατηγικής είναι περιττή, παρουσιάζονται οι δομές Lewis των ιόντων και, όπου κρίνεται σκόπιμο, δίνονται εξειδικευμένες παρατηρήσεις και σχόλια.

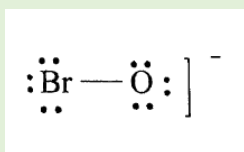
Επίλυση

(α) Το Βόριο (B) έχει δομή $[\text{He}]2s^2 2p^1$ και, σύμφωνα με όσα έχουμε αναφέρει στη θεωρία, είναι πρόθυμο να δώσει τα 3 ηλεκτρόνια σθένους του για να αποκτήσει τη δομή του He. Παρόλ' αυτά, παρουσία ατόμων H, είναι δυνατό για το B να μοιραστεί τα τρία ηλεκτρόνια σθένους του για να σχηματίσει δεσμούς μαζί του.

Όμως, κάτω από αυτή τη συνθήκη το B υποδέχεται επιπλέον ηλεκτρόνια και καλείται πλέον να υπακούσει στον κανόνα της οκτάδας (δηλαδή να προσεγγίσει τη δομή του Ne). Κάτω από αυτή τη συνθήκη του λείπουν δύο ακόμη ηλεκτρόνια – εξ ου και σχηματίζει το σταθερό ιόν BH_4^- , υποδεχόμενο ακόμη ένα άτομο H και ένα ακόμη ηλεκτρόνιο. Η δομή Lewis είναι η ακόλουθη:



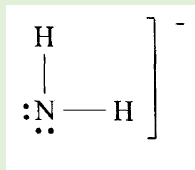
(β) Το Βρώμιο (Br) έχει δομή $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^5$ και σύμφωνα με τις γνώσεις που κατέχουμε, χρειάζεται μόλις ένα ηλεκτρόνιο για να συμπληρώσει την 4p υποστιβάδα του και να αποκτήσει τη δομή του [Kr]. Παρουσία του O που είναι ιδιαίτερα δραστικό και διαθέτει δύο μονήρη ασύζευκτα ηλεκτρόνια, ο σχηματισμός δεσμού ευνοείται. Παρόλ' αυτά, το O μετά το δεσμό διατηρεί ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και συνεπώς, με την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου σχηματίζεται το σταθερό ιόν BrO^- για το οποίο ικανοποιείται και για τα δύο στοιχεία ο κανόνας της οκτάδας (δηλαδή μια δομή με χαμηλότερη ενέργεια). Η δομή Lewis του ιόντος είναι η ακόλουθη:



(γ) Το άζωτο (N) με δομή $[\text{He}]2s^2 2p^3$ διαθέτει στη στιβάδα σθένους του ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στο 2s τροχιακό και 3 ασύζευκτα μονήρη ηλεκτρόνια, ένα σε κάθε 2p τροχιακό. Χρειάζεται συνεπώς 3 ηλεκτρόνια για να αποκτήσει τη δομή του [Ne]. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, το N μπορεί να υποδεχτεί δύο άτομα H και να σχηματίσει δύο μονούς δεσμούς μαζί τους. Σε αυτή την περίπτωση, το N παραμένει με ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Σε αυτή την περίπτωση προσελκύει ένα ακόμη ηλεκτρόνιο για να ικανοποιεί τον κανόνα της οκτάδας, σχηματίζοντας το ιόν NH_2^- .

Όπως γίνεται κατανοητό, ενώσεις που μετά την σύναψη δεσμών αποκτούν δομή όπου ένα από τα άτομα της δομής διατηρεί ένα ασυζεύκτο μονήρες ηλεκτρόνιο, έχουν την τάση να προσελκύουν το ηλεκτρόνιο που τους λείπει, σχηματίζοντας ιόντα. Αυτή τη συμπεριφορά την παρατηρήσαμε και με το N σε αυτό το παράδειγμα αλλά και με το O στο αμέσως προηγούμενο παράδειγμα.

Η δομή Lewis είναι τελικά η ακόλουθη:



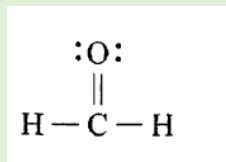
4. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τις ακόλουθες χημικές ενώσεις:

(α) HCHO , (β) CH_3OH , (γ) $\text{H}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

Στρατηγική: Ακολουθούμε πλήρως την στρατηγική που αναπτύχθηκε στο Παράδειγμα 3 και στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2» της παρούσας σειράς ασκήσεων. Καθώς η επανάληψη της στρατηγικής είναι περιττή, παρουσιάζονται οι δομές Lewis των ιόντων και, όπου κρίνεται σκόπιμο, δίνονται εξειδικευμένες παρατηρήσεις και σχόλια.

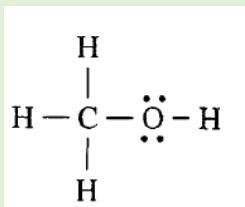
Επίλυση

(α) Όπως αναφέραμε και νωρίτερα, στις περιπτώσεις που υπάρχουν περισσότερα από ένα πιθανά κεντρικά άτομα, η ορθή πρακτική είναι να ξεκινάμε δοκιμάζοντας τη δομή που ταιριάζει στον χημικό τύπο που μας δίνεται. Εφαρμόζοντας στο συγκεκριμένο παράδειγμα αυτή την αρχή, η πρώτη μας προσέγγιση θα ήταν να δοκιμάσουμε να σχηματίσουμε τη δομή Lewis του HCHO , με τον άνθρακα ως κεντρικό άτομο να συνδέεται με τα δύο άτομα H με απλούς δεσμούς και στη συνέχεια με το άτομο του O, σύμφωνα με τα διαθέσιμα ηλεκτρόνια. Πράγματι εφαρμόζοντας τις αρχές που γνωρίζουμε, προκύπτει η δομή Lewis του συγκεκριμένου μορίου:



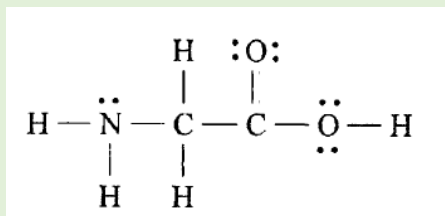
Αν ακολουθούσαμε την παρόρμηση μας και αντί να συντάξουμε τη δομή σύμφωνα με το χημικό τύπο, να αναπτύσσαμε μια δομή με τη ρίζα $-\text{OH}$ να συνδέεται με το άνθρακα, θα καταλήγαμε σε μια χημικά μια έγκυρη δομή (αφήνεται για εξάσκηση).

(β) Σε αντίθεση με το (α), αυτή τη φορά ο χημικός τύπος που μας δίνεται, μας κατευθύνει σε μια δομή που πράγματι θα εμφανίζεται η ρίζα $-\text{OH}$ να συνδέεται με το άνθρακα. Η δομή Lewis είναι η ακόλουθη:



(γ) Ο χημικός τύπος μας κατευθύνει ξανά. Είναι προφανές ότι το ένα άτομο άνθρακα θα συνδέεται με δύο άτομα H και την ομάδα NH_2 , ενώ είναι προφανής η παρουσία της ρίζας $-\text{COOH}$. Το θεμελιώδες ζήτημα που έχουμε να λύσουμε αν τα δύο άτομα C θα συνδέονται μεταξύ τους ή αν θα παρεμβάλλεται το άτομο N ανάμεσά τους. Είμαστε υποχρεωμένοι να εξετάσουμε και τις δύο επιλογές ώστε να επιλέξουμε αυτή που είναι χημικά έγκυρη.

Στην προκειμένη περίπτωση, τα δύο άτομα C συνδέονται μεταξύ τους και η χημικά έγκυρη δομή είναι η ακόλουθη:



5. Σχεδιάστε τις δομές Lewis που συνεισφέρουν στη υβριδική δομή μεσομέρειας της ένωσης ClNO_2 (το N είναι το κεντρικό άτομο).

Στρατηγική: Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2» της παρούσας σειράς ασκήσεων, για να σχεδιάσετε μια δομή Lewis. Παρατηρώντας την, κρίνετε στη συνέχεια αν υπάρχει και κάποια άλλη ισοδύναμη δομή που προκύπτει από την ανταλλαγή ενός μονού δεσμού με ένα διπλό ή έναν τριπλό δεσμό. Αν ναι, αναπαραστήστε την πραγματική δομή σαν ένα υβριδικό μεσομέρειας αυτών των δομών Lewis, όπως περιγράφεται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 3».

Επίλυση



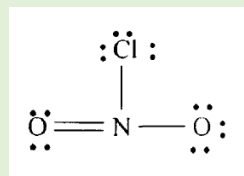
Βήμα 1: Μετρήστε τα ηλεκτρόνια σθένους και συνυπολογίστε το σθένος των ιόντων (όπου υπάρχουν)

$$7 + 5 + 6 + 6 = 24$$

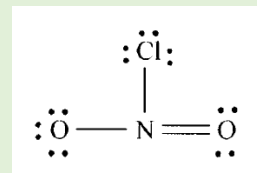
Βήμα 2: Μετρήστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων

$$12$$

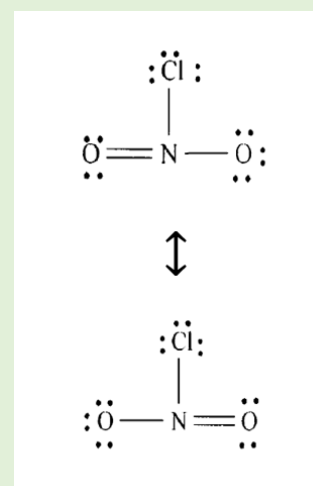
Βήμα 3: Σχεδιάστε κατά τα γνωστά τη δομή Lewis για το μόριο. Από τη στιγμή που συνίσταται να τοποθετήσετε το N ως κεντρικό άτομο, είναι προφανής ο σχηματισμός ενός δεσμού με το άτομο του Cl. Συνεπώς απομένουν τρία ζεύγη ηλεκτρονίων που πρέπει να μοιραστούν ανάμεσα στο N και τα δύο άτομα O.



Βήμα 4: Σχεδιάστε μια δεύτερη δομή Lewis ανταλλάζοντας τη θέση του διπλού δεσμού.



Βήμα 5: Σχεδιάστε την υβριδική δομή Lewis (μεσομέρεια).



6. Ακριβώς όπως κάποια στοιχεία χαρακτηρίζονται ηλεκτραρνητικά, έτσι και κάποια μπορούν να χαρακτηριστούν και **ηλεκτροθετικά**. Ο χαρακτηρισμός ενός στοιχείου ως ηλεκτροθετικό σημαίνει ότι έχει την τάση να προσφέρει ηλεκτρόνια σθένους του με ευκολία. Συνεπώς, τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία είναι ταυτόχρονα και τα περισσότερο ηλεκτροθετικά. Υπό αυτό το πρίσμα, μπορείτε να προβλέψετε ποια είναι η τάση του ηλεκτροθετικού χαρακτήρα για τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες;

Απάντηση

Όπως είναι γνωστό, η ηλεκτραρνητικότητα ελαττώνεται καθώς κινούμαστε κάθετα στην ίδια ομάδα (δηλαδή από μικρότερο σε μεγαλύτερο αριθμό περιόδου). Συνεπώς, τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών βρίσκονται στην 2^η περίοδο του πίνακα (Li και Be) αντίστοιχα και τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά είναι στην 7^η περίοδο. Η ηλεκτροθετικότητα συνεπώς θα ακολουθεί την αντίστροφη πορεία, με τα πιο ηλεκτροθετικά να βρίσκονται στην 7^η περίοδο και τα λιγότερο ηλεκτροθετικά. Με σειρά αυξανόμενης ηλεκτροθετικότητας συνεπώς έχουμε:

- $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Fr}$
- $\text{Be} < \text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba} < \text{Ra}$

7. Εξηγήστε με την κλασσική θεωρία Lewis τη δομή των παρακάτω ιοντικών ενώσεων MgF_2 , CaF_2 και ZrO_2 . Σε ποια από τις αυτές τις ενώσεις οι ιοντικοί δεσμοί είναι ισχυρότεροι;

Επίλυση

Σύμφωνα με την θεωρία Lewis έχουμε αντίστοιχα για κάθε μια από τις ενώσεις:

• MgF_2

Η ηλεκτρονική δομή του Mg στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $[\text{Ne}] 3s^2$. Με την παροχή των δύο ηλεκτρονίων σθένους της υποστιβάδας 3s, το Mg αποκτά τη δομή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου, δηλαδή $[\text{Ne}]$.

Αντίστοιχα, η ηλεκτρονική δομή του F είναι στη θεμελιώδη κατάσταση: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$. Με την πρόσληψη ενός ηλεκτρονίου, αποκτά τη δομή του ευγενούς αερίου που βρίσκεται στην ίδια περίοδο με αυτό, δηλαδή $[\text{Ne}]$.

Συνεπώς, από ενεργειακής άποψης, η παροχή του δύο ηλεκτρονίων από το Mg και η πρόσληψη τους από δύο άτομα F μπορεί να οδηγήσει στην σύναψη ενός ιοντικού δεσμού που ελαχιστοποιεί την ενέργεια των στοιχείων. Όλα τα στοιχεία της ένωσης ικανοποιούν την συμπλήρωση οκτάδας ηλεκτρονίων σθένους, όπως επιτάσσει η θεωρία Lewis.

• CaF_2

Η ηλεκτρονική δομή του Ca στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $[\text{Ar}] 4s^2$. Με την παροχή των δύο ηλεκτρονίων σθένους της υποστιβάδας 4s, το Ca αποκτά τη δομή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου, δηλαδή $[\text{Ar}]$.

Η ηλεκτρονική δομή του F στη θεμελιώδη κατάσταση παρουσιάστηκε και προηγουμένως και είναι: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$.

Και σε αυτή την περίπτωση η παροχή δύο ηλεκτρονίων από το Ca και η πρόσληψη τους από δύο άτομα F οδηγεί στην σύναψη ιοντικού δεσμού, με όλα τα άτομα των στοιχείων που συμμετέχουν να ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας, όπως επιτάσσει η θεωρία Lewis.

• ZrO_2

Η ηλεκτρονική δομή του Zr στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $[\text{Kr}] 4d^2 5s^2$ και για να αποκτήσει τη δομή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου πρέπει να αποβάλλει τα ηλεκτρόνια σθένους των 4d και 5s υποστιβάδων, αποκτώντας έτσι σθένος +4.

Η ηλεκτρονική δομή του O στη θεμελιώδη κατάσταση είναι $[\text{He}] 2s^2 2p^4$. Συνεπώς, με την πρόσληψη δύο ηλεκτρονίων θα συμπληρώσει την οκτάδα ηλεκτρονίων σθένους και θα προσομοιάζει τη δομή του ευγενούς αερίου της περιόδου του, δηλαδή τη δομή του $[\text{Ne}]$.

Συνεπώς, το Zr, παρέχοντας 4 ηλεκτρόνια προς 2 άτομα O, που μπορούν να υποδεχτούν από δύο ηλεκτρόνια το καθένα ($2 \times 2 = 4$), σχηματίζει μαζί τους ιοντικό δεσμό, ώστε όλα τα άτομα της δομής να ικανοποιούν τον κανόνα της οκτάδας, σύμφωνα με τη Θεωρία Lewis.

Τα ιόντα Mg και Ca έχουν το ίδιο θετικό φορτίο +2, καθώς ανήκουν στην ίδια ομάδα του περιοδικού πίνακα (ομάδα 2). Όμως, τα ιόντα Ca έχουν μεγαλύτερο μέγεθος καθώς το Ca βρίσκεται πιο χαμηλά από το Mg στην κοινή τους ομάδα. Κατά συνέπεια, οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Mg – F είναι ισχυρότερες από αυτές Ca – F, καθώς τα ηλεκτρόνια τα οποία παρέχονται από Mg βρίσκονται σε τροχιακά που είναι πιο κοντά στον πυρήνα του ατόμου - δηλαδή βρίσκονται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Συνεπώς ο δεσμός Mg – F αναμένεται να είναι ισχυρότερος από τον δεσμό Ca – F.

Το Zr ανήκει στην 4η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Συνεπώς, το μέγεθος του ιόντος του Zr θα είναι μεγαλύτερο από αυτό του Mg και του Ca. Από την άλλη πλευρά, το φορτίο του ιόντος Zr είναι διπλάσιο (+4 έναντι +2 για τα μέταλλα της 2ης ομάδας του περιοδικού πίνακα). Επιπλέον, λαμβάνοντας υπόψη ότι το φορτίο του ιόντος του O είναι κι αυτό διπλάσιο από το φορτίο του ιόντος F (-2 έναντι -1) συμπεραίνουμε ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Zr – O είναι ισχυρότερες από αυτές ανάμεσα σε Ca – F και Mg – F. Οπότε ο δεσμός Zr – O αναμένεται να είναι ισχυρότερος και από τον δεσμό Ca – F και από τον δεσμό Mg – F.

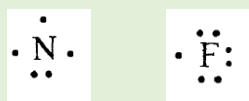
Συνεπώς, εκ των τριών δεσμών που μελετήθηκαν, ο ισχυρότερος δεσμός αναμένεται να είναι αυτός που αναπτύσσεται μεταξύ Zr – O.

8. Προβλέψτε τον χημικό τύπο της ένωσης που προκύπτει όταν άζωτο αντιδρά με φθόριο και προσδιορίστε την κατά Lewis δομή της (κλασσική θεωρία περί δεσμού). Τι είδους δεσμοί σχηματίζονται;

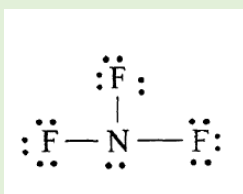
Επίλυση

Όπως πάντα σημείο εκκίνησης είναι η ηλεκτρονική δομή των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση.

Η δομή του ατόμου του N είναι: $[\text{He}]2s^22p^3$ ενώ η δομή του ατόμου του F είναι: $[\text{He}]2s^22p^5$. Συνεπώς, σύμφωνα με τη θεωρία Lewis, το N χρειάζεται ακριβώς 3 ηλεκτρόνια για ικανοποιεί τον κανόνα της οκτάδας και το F ένα. Καθώς και τα δύο αυτά στοιχεία ανήκουν στα στοιχεία με μερικά συμπληρωμένη την p υποστιβάδα (δεξιό μέρος του περιοδικού πίνακα), περιμένουμε τη σύναψη ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στα άτομα. Για να ερευνήσουμε τη διάταξη των δεσμών, θα πρέπει να αναπαραστήσουμε τα ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων, που φαίνεται ακολούθως:



Παρατηρώντας τη δομή της στοιβάδας σθένους των δύο ατόμων φαίνεται σαν λογική επιλογή το άτομο του N να είναι το κεντρικό άτομο της δομής και 3 άτομα φθορίου να συνδεθούν μαζί του στις θέσεις που βρίσκονται τα 3 ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Η εν λόγω δομή παρουσιάζεται παρακάτω:



Παρατηρήσεις

Ο παρατηρητικός αναγνώστης θα έχει ήδη εντοπίσει ότι ασχοληθήκαμε με τη συγκεκριμένη δομή και στην Άσκηση 2 (δ) του παρόντος φυλλαδίου. Ο λόγος που επαναλαμβάνεται η άσκηση σχετίζεται εν γένει με τον τρόπο διατύπωσης του προβλήματος. Στην Άσκηση 2 το ερώτημα διατυπώθηκε με τη γνώριμη μορφή που έχετε συνηθίσει στην έως τώρα εκπαιδευτική σας πορεία – δηλαδή με τη μορφή υπολογιστικής άσκησης όπου σας παρέχονται πλήρως ο αριθμός και το είδος των ατόμων. Δυστυχώς, η πραγματική ζωή και η εργασιακή πρακτική απέχουν από αυτή την απλοϊκή προσέγγιση της δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης.

Η διατύπωση στην Άσκηση 8 είναι πιο κοντά στον τρόπο που σαν μηχανικοί θα διατυπώνατε ένα χημικό ερώτημα. Για παράδειγμα μπορεί η χημική ανάλυση ενός αερίου ρύπου να περιέχει κυρίως άζωτο και φθόριο. Γνωρίζοντας τις σχετικές περιεκτικότητες των δύο στοιχείων στο ρύπο σας, έρχεστε να ελέγξετε με ποιους πιθανούς τρόπους συνδέονται μεταξύ τους αυτά τα δύο στοιχεία για να προβλέψετε τη μορφή της χημικής ένωσης που κυριαρχεί. Συνεπώς, οι δομές Lewis έχουν και αυτή τη χρησιμότητα για τον σύγχρονο μηχανικό: αποτελούν μια αφετηρία για

να εξερευνήσει και να εξετάσει πιθανές χημικές ενώσεις σε ρεύματα ρύπων ή προϊόντων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα φαινόμενα και τις διεργασίες που μελετά.

9. Ποιος δεσμός είναι περισσότερο πολικός:

(α) B – Cl ή C – Cl, (β) P – F ή P – Cl

Υποδείξτε σε κάθε περίπτωση το άτομο που έχει συγκεντρώσει το αρνητικό φορτίο.

Στρατηγική: Η πολικότητα ενός δεσμού συνδέεται άμεσα με την ηλεκτραρνητικότητα των επιμέρους στοιχείων που τον συνθέτουν και όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα στοιχεία που σχηματίζουν το δεσμό, τόσο πιο πολικός είναι. Παρότι υπάρχουν σαφείς τάσεις στον περιοδικό πίνακα ως προς την τιμή ηλεκτραρνητικότητας των διαφόρων στοιχείων (η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνει καθώς κινούμαστε από τα αριστερά προς τα δεξιά σε μια περίοδο του πίνακα και ελαττώνεται καθώς κινούμαστε από πάνω προς τα κάτω στην ίδια ομάδα), είναι πάντα χρήσιμο να συμβουλευέστε τις πρότυπες τιμές ηλεκτραρνητικότητας που είναι διαθέσιμες σε επιστημονικές δημοσιεύσεις. Στη άσκηση αυτή απαντώνται τα ερωτήματα με βάση τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling.

Επίλυση

(α) Δίνονται παρακάτω οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling των στοιχείων B, C και Cl.

5 B Boron 2.04	6 C Carbon 2.55	17 Cl Chlorine 3.16
--------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------

Όπως εύκολα μπορεί να συμπεράνει κανείς, ο δεσμός B – Cl είναι πιο πολικός από αυτόν C – Cl γιατί το B είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από τον C. Το αρνητικό φορτίο συγκεντρώνεται στο Cl που είναι ηλεκτραρνητικότερο στοιχείο από τα B και C.

(β) Οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας P, F και Cl δίνονται στον παρακάτω

15 P Phosphorus 2.19	9 F Fluorine 3.98	17 Cl Chlorine 3.16
--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------

Ο δεσμός P – F είναι πιο πολικός από αυτόν P – Cl γιατί το F είναι πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο από το Cl. Το αρνητικό φορτίο συγκεντρώνεται στο F που είναι και το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο στη φύση.

10. Εξηγήστε με την κλασσική θεωρία Lewis τη δομή της ιοντικής ένωσης MgO.

Απάντηση

Η Θεωρία Lewis στηρίζεται στην παραδοχή ότι τα άτομα σχηματίζουν δεσμούς για να έχουν συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια τη στιβάδα σθένους τους και να προσομοιάζουν τη δομή ευγενούς αερίου. Η θεωρία είναι επιτυχής για τα περισσότερα στοιχεία των τριών πρώτων περιόδων του περιοδικού πίνακα, ενώ με κατάλληλες τροποποιήσεις μπορεί να επεκταθεί και στα υπόλοιπα στοιχεία. Αν στοιχεία που έχουν s- ή d- στιβάδες σθένους σχηματίζουν δεσμό με στοιχεία που έχουν p- στιβάδα σθένους, συνήθως ο δεσμός είναι ιοντικός, καθώς τα μεν s- και d- στοιχεία έχουν την τάση να δίνουν ηλεκτρόνια για να προσομοιάσουν τη δομή του ευγενούς αερίου της αμέσως προηγούμενης περιόδου, ενώ δε τα p- έχουν την τάση να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια, ώστε να προσομοιάσουν τη δομή του ευγενούς αερίου της ίδιας περιόδου.

Συνεπώς, το Mg με ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση $[\text{Ne}]3s^2$, έχει την τάση να παρέχει τα δύο ηλεκτρόνια της s- υποστιβάδας για να προσομοιάσει τη δομή του Ne. Αντίστοιχα το O με ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση $[\text{He}]2s^2 2p^4$, έχει την τάση να προσλάβει δύο ηλεκτρόνια για να συμπληρώσει την p- υποστιβάδα του και να προσομοιάσει τη δομή του Ne. Συνεπώς, με τη σύναψη ιοντικού δεσμού, όπου το Mg είναι ο δότης ηλεκτρονίων και το οξυγόνο ο δέκτης, και τα δύο στοιχεία προσομοιάζουν τη δομή ευγενούς αερίου, όπως επιτάσσει η θεωρία Lewis.

11. Εξηγήστε γιατί ο ιοντικός δεσμός στο BaO είναι ισχυρότερος του ιοντικού δεσμού στο KF;

Απάντηση

Το Ba βρίσκεται σε μεγαλύτερη περίοδο του περιοδικού πίνακα από το K, συνεπώς αναμένουμε ότι το ιόν του θα είναι μεγαλύτερο. Αντιστοίχως, το O και το F βρίσκονται στην ίδια περίοδο του περιοδικού πίνακα και σε διπλάνες θέσεις, οπότε αναμένουμε το μέγεθος του ιόντος του O να είναι ελαφρά μεγαλύτερο από αυτό του F. Συνεπώς, αν εξετάζαμε αποκλειστικά το μέγεθος των ιόντων θα αναμέναμε ότι ο δεσμός στην ένωση KF θα ήταν ισχυρότερος. Όμως, αν εξετάσουμε τα φορτία των ιόντων, το φορτίο του ιόντος Ba είναι διπλάσιο του φορτίου του ιόντος K (+2 έναντι +1) και το φορτίο του ιόντος του O είναι διπλάσιο από αυτό του ιόντος F (-2 έναντι -1). Συνεπώς, συμπεραίνουμε ότι οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις Ba – O είναι ισχυρότερες από αυτές K – F και συνεπώς ο δεσμός Ba – O θα πρέπει να είναι ισχυρότερος από αυτόν του K – F.

12. Ποιοι από τους παρακάτω δεσμούς είναι πολικοί: (α) B – F, (β) Cl – Cl, (γ) Se – O, (δ) H – I;

Υποδείξτε σε κάθε περίπτωση πολικού δεσμού το ηλεκτραρνητικότερο άτομο.

Απάντηση

Πολικοί δεσμοί αναπτύσσονται μόνο ανάμεσα σε άτομα με διαφορετικές τιμές ηλεκτραρνητικότητας. Συνεπώς, ο δεσμός (β) ανάμεσα στα δύο άτομα Cl δεν είναι πολικός.

Για να εξετάσουμε τους υπόλοιπους δεσμούς ως προς την πολικότητα θα εξετάσουμε τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας των στοιχείων τους. Παρακάτω δίνονται οι τιμές ηλεκτραρνητικότητας κατά Pauling των B, F, Se, O, H και I.

5 B Boron 2.04	9 F Fluorine 3.98	34 Se Selenium 2.55	8 O Oxygen 3.44	1 H Hydrogen 2.2	53 I Iodine 2.66
-------------------------	----------------------------	------------------------------	--------------------------	---------------------------	---------------------------

Από τις τιμές ηλεκτραρνητικότητας, συνάγουμε ότι στο δεσμό B – F το φθόριο είναι το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο, στο δεσμό Se – O το οξυγόνο και στο δεσμό H – I το ιώδιο.