5/9/2019

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ
1^{ο} Εξάμηνο Χημικων Μηχανικών
Εξεταστική Περίοδος Σεπτέμβριος 2019
Διδάσκοντες: Γ. Κακάλη, Κ. Κορδάτος

ΘΕΜΑ 1

i) Να υπολογιστεί η ενέργεια ιοντισμού 1 mol υδρογόνου με βάση τη θεωρία του Bohr.
ii) Να υπολογιστεί η ταχύτητα δέσμης νετρονίων με μήκος κύματος 75 pm.
Δίνονται h = 6,63×10^{-34} J s και μάζα νετρονίου m = 1,66054×10^{-27} kg

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

i) Η ενέργεια ιοντισμού του ατόμου του υδρογόνου δίνεται από τη σχέση: $E_ι = E_\infty - E_1$

Αντικαθιστούμε τα E_∞ και $E1$, στην σχέση

$$E_n = \frac{-2.18 \times 10^{-18}}{n^2} J \quad ή \quad E_n = \frac{-13.6}{n^2} eV$$

οπότε έχουμε:
$E_ι$ = (-2.18×10^{-18} J/∞^{2}) - (-2.18×10^{-18} J/1^2) = (0 J + 2.18×10^{-18} J).
Η ενέργεια που υπολογίστηκε αφορά την ενέργεια ενός ατόμου. Για την ενέργεια 1 mol έχουμε:
$E_ι$ = (2.18×10^{-18}· 6.022×10^{23})J mol^{-1} ή $E_ι$= 1310 kJ mol^{-1}

ii) Με βάση την κυματική εξίσωση του de Broglie u = h/(m·λ) όπου, h = 6,63×10^{-34} J s, m = 1,66054×10^{-27} kg και λ = 75×10^{-12} m, προκύπτει ότι u =5,3×103 m s^{-1}.

ΘΕΜΑ 2

i) Δώστε το όνομα καθενός στοιχείου, το οποίο περιγράφεται από το ακόλουθο χαρακτηριστικό.
(α) Το στοιχείο με ηλεκτρονική διαμόρφωση: [Ar] 3d^6 4s^2
(β) Το στοιχείο της Ομάδας των αλκαλικών γαιών με τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα.
(γ) Το στοιχείο της Ομάδας 6Α με τη μεγαλύτερη ενέργεια πρώτου ιοντισμού.
(δ) Το στοιχείο του οποίου το δισθενές ανιόν είναι ισοηλεκτρονικό με το τρίτο ευγενές αέριο.

ii) Κατατάξτε τις παρακάτω τριάδες ατόμων ή ιόντων κατά σειρά ελαττούμενου μεγέθους, δικαιολογώντας τις απαντήσεις σας.
(α) Co, Co^{2+}, Co^{3+} (β) S^{2-}, Ar, K^+ (γ) Li, Na, Rb (δ) C, N, O (ε) Ne, Na, Mg

iii) Το μεθανικό οξύ, HCOOH, με κοινή ονομασία μυρμηκικό οξύ, διαθέτει δύο δεσμούς άνθρακα-οξυγόνου. Υπάρχει διαφορά στο μήκος των δεσμών αυτών;

iv) Δίδονται τα εξής τετραεδρικά μόρια, στα οποία κεντρικό άτομο είναι ο άνθρακας:
CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. Σε ποιές περιπτώσεις εμφανίζονται, σε υγρή κατάσταση, δυνάμεις διπόλου-διπόλου; Να καταταχθούν οι ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενου σ.ζ.

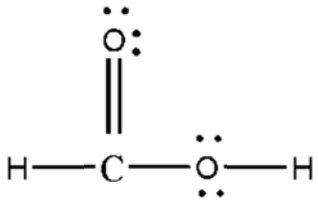
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

i)
(α) Το στοιχείο αυτό ανήκει στην 4η Περίοδο (n = 4). Έχει ασυμπλήρωτο τον d υποφλοιό και διαθέτει 8 ηλεκτρόνια σθένους (6 στον υποφλοιό 3d και 2 στον 4s). Συνεπώς, το στοιχείο ανήκει στην Ομάδα 8Β και είναι ο **σίδηρος (Fe).**

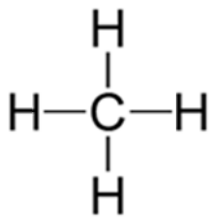
(β) Επειδή η ατομική ακτίνα αυξάνεται στην ίδια ομάδα από πάνω προς τα κάτω (1/157), μεγαλύτερο θα είναι το τελευταίο στοιχείο της ομάδας των αλκαλικών γαιών (Ομάδα 2Α), δηλαδή το **ράδιο (Ra).**
(γ) Η ενέργεια πρώτου ιοντισμού σε κάθε ομάδα του Π.Π. ελαττώνεται καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός (1/175). Άρα, μεγαλύτερη τιμή θα έχει το πρώτο στοιχείο της Ομάδας 6Α, δηλαδή το **οξυγόνο (Ο).**
(δ) Το τρίτο ευγενές αέριο είναι το αργό (Ar) με ατομικό αριθμό Z = 18. Το ισοηλεκτρονικό ανιόν πρέπει να έχει, επίσης, 18 ηλεκτρόνια και αφού είναι δισθενές, το πυρηνικό του φορτίο θα είναι κατά δύο μικρότερο από τον αριθμό ηλεκτρονίων. Άρα, ο Z του στοιχείου είναι 16 και το στοιχείο είναι **το θείο (S).**

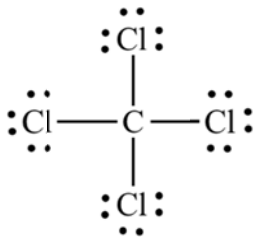
ii) Για τις τριάδες των ατόμων ή ιόντων της άσκησης, ισχύουν τα παρακάτω:
(α) Τα κατιόντα είναι μικρότερα από τα στοιχεία από τα άτομα των στοιχείων από τα οποία προέρχονται. Για διαφορετικά κατιόντα του ίδιου στοιχείου, η ιοντική ακτίνα ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το φορτίο του ιόντος.
Επομένως, ως προς την ατομική ή ιοντική ακτίνα έχουμε: **Co > Co^{2+} > Co^{3+}**.
(β) Σε μια σειρά ισοηλεκτρονικών ατόμων ή ιόντων, η ακτίνα ελαττώνεται καθώς αυξάνει το φορτίο του πυρήνα, ή, με άλλα λόγια, καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του στοιχείου ή του ιόντος.
Τα S^{2-}, Ar και K^{+} είναι ισοηλεκτρονικά, αφού όλα διαθέτουν 18 ηλεκτρόνια. Δεδομένου ότι ο ατομικός αριθμός τους είναι 16, 18 και 19, αντίστοιχα, συνάγεται ότι ως προς την ατομική ή ιοντική ακτίνα έχουμε: **S^{2-} > Ar > K^{+}**
(γ) Για τα στοιχεία της ίδιας ομάδας του ΠΠ, η ατομική ακτίνα γενικά αυξάνεται καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα.
Τα στοιχεία Li, Na και Rb ανήκουν στην ίδια ομάδα (1Α) του ΠΠ, και στις περιόδους 2, 3 και 4, αντιστοίχως. Επομένως, ως προς την ατομική ακτίνα έχουμε: **Rb > Na > Li**.
(δ) Για τα στοιχεία της ίδιας περιόδου του ΠΠ, η ατομική ακτίνα γενικά ελαττώνεται καθώς προχωρούμε από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος της περιόδου.
Τα στοιχεία C, N και O είναι στοιχεία της $2^{ης}$ περιόδου, με το N να βρίσκεται δεξιά του C, και το O δεξιά του N, οπότε ως προς την ατομική ακτίνα έχουμε: **C > N > O**.
(ε) Το στοιχείο Ne βρίσκεται στο τέλος της $2^{η}$ περιόδου του ΠΠ, ενώ με τα στοιχεία Na και Mg αρχίζει η $3^{η}$ περίοδος. Σύμφωνα με την απάντηση στο υποερώτημα (γ), το Ne έχει μικρότερη ακτίνα από το Ar, οπότε Ne < Ar. Όμως, το Ar έχει μικρότερη ακτίνα από όλα τα στοιχεία της $3^{ης}$ περιόδου, οπότε Ar < Mg < Na. Συνδυάζοντας τις ανισότητες, έχουμε κατά σειρά ελαττούμενου μεγέθους **Na > Mg > Ne**.

iii) Από τη δομή κατά Lewis του HCOOH, είναι φανερό ότι το μόριο διαθέτει έναν διπλό δεσμό C=O και έναν απλό δεσμό C–O. Η τάξη δεσμού του διπλού δεσμού είναι μεγαλύτερη από αυτή του απλού και επομένως, ο δεσμός C=O έχει μικρότερο μήκος δεσμού .

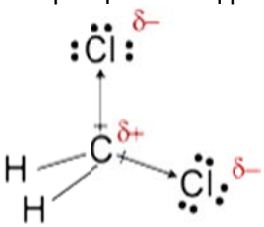


iv) Λόγω συμμετρίας, η συνιστάμενη διπολική ροπή στα τετραεδρικά μόρια CH_4, και CCl_4 θα είναι ίση με μηδέν και στις ενώσεις αυτές **δεν θα επικρατούν δυνάμεις διπόλου-διπόλου.**





Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις θα εμφανίζονται **δυνάμεις διπόλου-διπόλου**, επειδή προφανώς σ' αυτές η συνιστάμενη διπολική ροπή είναι διάφορη του μηδενός.



Τα σημεία ζέσεως των παραπάνω ενώσεων θα είναι ανάλογα προς την ισχύ των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων από τις οποίες το σπουδαιότερο ρόλο εδώ παίζουν οι δυνάμεις London οι οποίες είναι ανάλογες με τη μοριακή μάζα της ένωσης.
Έτσι τα σ.ζ θα αυξάνονται κατά αυξανόμενη μοριακή μάζα:

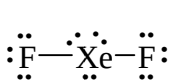
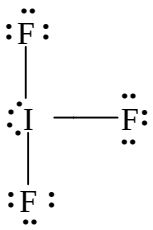
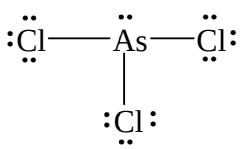
CH_4, < CH_3Cl, < CH_2Cl_2, < $CHCl_3$, <CCl_4

ΘΕΜΑ 3

i) Να σχεδιάσετε τη δομή Lewis και να προβλέψετε την γεωμετρία των μορίων XeF_2, IF_3 και $AsCl_3$
ii) Να χρησιμοποιείστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο μόριο NH_3 σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.

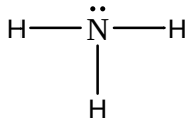
ΑΠΑΝΤΗΣΗ

i)

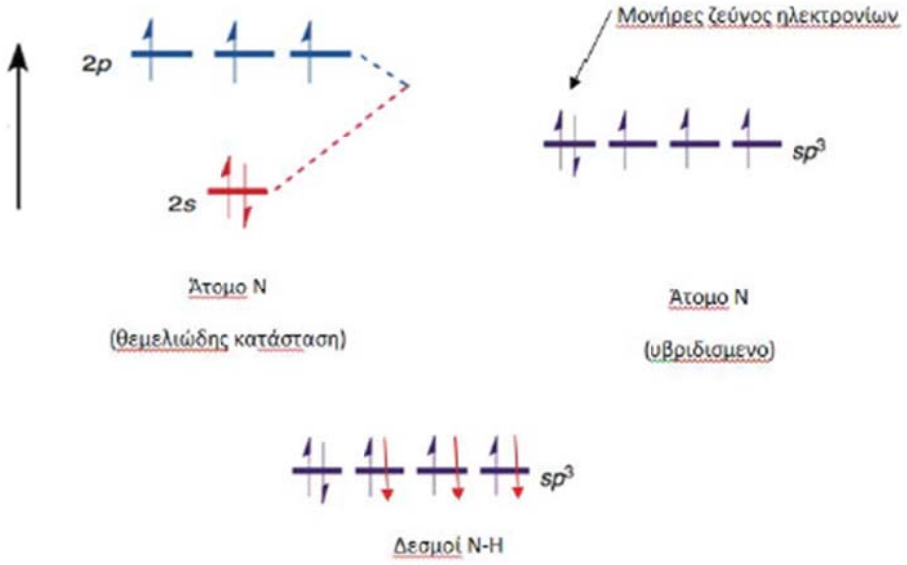
	Δομή Lewis	Δεσμικά (Δ) και μονήρη (Ε) ζεύγη	Μοριακή Γεωμετρία
XeF_2		Δ = 2 Ε = 3	Γραμμική
IF_3		Δ = 3 Ε = 2	Σχήματος Τ
$AsCl_3$		Δ = 3 Ε = 1	Τριγωνική πυραμιδική

ii) Σχεδιάζουμε την δομή Lewis της αμμωνίας NH_3.
Το άτομο του αζώτου έχει 5 ηλεκτρόνια σθένους.

Το άτομο του Η έχει 1 ηλεκτρόνιο σθένους. Συνολικά έχουμε 3 άτομα Η άρα και τρία ηλεκτρόνια σθενους. Συνολικά έχουμε 8 ηλεκτρόνια σθένους.
Τοποθετούμε τα τρία Η γύρω από το άτομο του αζώτου και επιπλέον τοποθετούμε τα δύο ηλεκτρόνια που περισσεύουν. Έτσι έχουμε την δομή Lewis.



Σχεδιάζουμε το τροχιακά του αζώτου στην θεμελιώδη κατάσταση και στην υβριδισμένη.

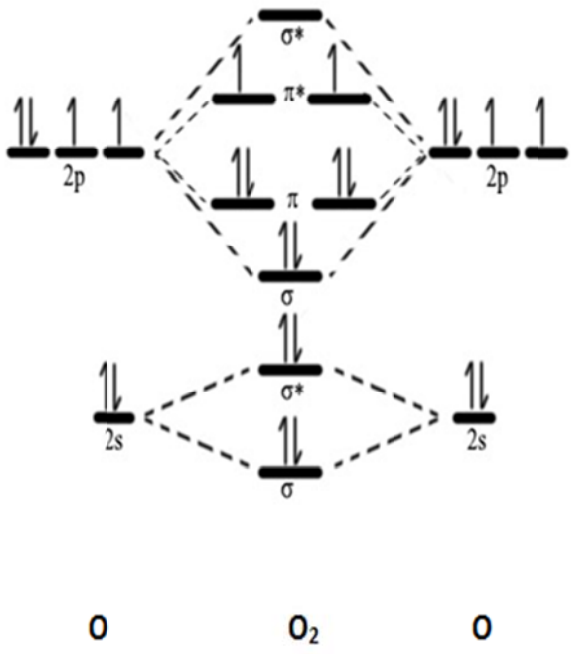


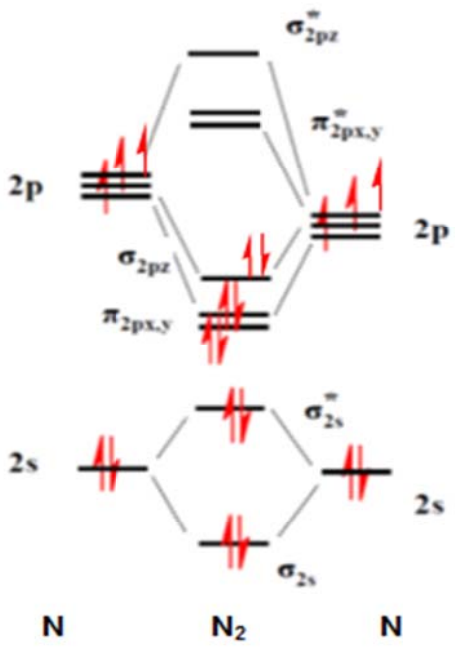
Έτσι κάθε δεσμός N-H σχηματίζεται με την επικάλυψη ενός s τροχιακού από πλευράς Η και με ένα από τα ημικατειλημμένα sp^3 υβριδικά τροχιακά του αζώτου.

ΘΕΜΑ 4

Η ενέργεια ιοντισμού του O_2 είναι μικρότερη από την ενέργεια ιοντισμού του ατομικού Ο. Το αντίθετο αληθεύει για τις ενέργειες ιοντισμού του N_2 και του ατομικού Ν. Εξηγήστε τη συμπεριφορά αυτή βάσει των ενεργειακών διαγραμμάτων μοριακών τροχιακών των O_2 και N_2.

ΑΠΑΝΤΗΣΗ
Στο πιο κάτω σχήμα βλέπουμε ότι η ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού στο ατομικό άζωτο (2p) είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού του N_2 (σ_{2p}). Επομένως, τα εξώτερα ηλεκτρόνια του ατομικού αζώτου βρίσκονται πιο μακριά από τον πυρήνα και έτσι χαρακτηρίζονται από μικρότερη ενέργεια ιοντισμού σε σχέση με το N_2.
Στο διάγραμμα μοριακών τροχιακών του O_2 (στο πιο κάτω σχήμα και μετά από προσθήκη δύο ηλεκτρονίων στα τροχιακά (π^*_{2p})), βλέπουμε, αντίθετα ότι η ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού του ατομικού οξυγόνου (2p) είναι μικρότερη από την ενέργεια του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού του O2 (π^*_{2p}). Επομένως τα εξώτερα ηλεκτρόνια του μοριακού οξυγόνου βρίσκονται πιο μακριά από τους πυρήνες και έτσι χαρακτηρίζονται από μικρότερη ενέργεια ιοντισμού σε σχέση με το ατομικό οξυγόνο.


σ*
π*
2p
π
2p
σ
σ*
2s
2s
σ
O
O2
O


σ*2pz
π*2px,y
2p
2p
σ2pz
π2px,y
σ*2s
2s
2s
σ2s
N
N2
N