ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ **22/1/2018**
1ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών
Εξεταστική Περίοδος: Φεβρουάριος 2018
Διδάσκοντες: Γ. Κακάλη, Κ. Κορδάτος

ΘΕΜΑ 1

i) Άτομα υδρογόνου απορροφούν ενέργεια και τα ηλεκτρόνιά τους διεγείρονται ανερχόμενα στο ενεργειακό επίπεδο με n = 6. Μερικές από τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που ακολουθούν είναι οι εξής: (α) n = 2 → n = 1, (β) n = 3 → n = 2, (γ) n = 6 → n = 1, (δ) n = 6 → n = 5. **Χωρίς να κάνετε κανέναν αριθμητικό υπολογισμό**, βρείτε ποια από τις παραπάνω ηλεκτρονικές μεταπτώσεις παράγει φωτόνια που έχουν τη μεγαλύτερη ενέργεια, τη μικρότερη συχνότητα και το μικρότερο μήκος κύματος. Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.

ii) Η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από φύλλα αργύρου είναι $7{,}52\times10^{-19}$ J. Ποια θα είναι η μέγιστη ταχύτητα που μπορεί να αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο του αργύρου το οποίο αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο μήκους κύματος 360 Å; Δίνεται $h=6{,}626\times10^{-34}$Js και $c=2{,}998\times10^{8}$m/s

iii) Να καταταγούν τα άτομα ή ιόντα των παρακάτω τριάδων κατά σειρά ελαττωμένου μεγέθους.
(α) $_{26}Fe$, $_{26}Fe^{2+}$, $_{26}Fe^{3+}$ (β)$_{16}S^{2-}$, $_{19}K^{+}$, $_{20}Ca^{2+}$ (γ) $_{13}Al$, $_{15}P$, $_{17}Cl$ (δ) $_{20}Ca^{2+}$, $_{12}Mg^{2+}$, $_{20}Ca$

iv) Να διατάξετε τα τροχιακά 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d των ατόμων Η και Κ κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

i) Η ενέργεια του ηλεκτρονίου του ατόμου Η σε οποιοδήποτε ενεργειακό επίπεδο n δίνεται από τον τύπο En = –k/n2. Η σχέση αυτή σημαίνει ότι όσο το n μεγαλώνει, τόσο τα ενεργειακά επίπεδα πλησιάζουν μεταξύ τους (πυκνώνουν). Έτσι, οι μεταπτώσεις στο επίπεδο με n = 1 ελευθερώνουν τη μεγαλύτερη ενέργεια, ενώ μεταπτώσεις από υψηλά επίπεδα στα αμέσως κατώτερα ελευθερώνουν πολύ μικρότερη ενέργεια. Γνωρίζουμε επίσης ότι η ενέργεια των φωτονίων είναι ανάλογη προς τη συχνότητα και αντιστρόφως ανάλογη προς το μήκος κύματος του φωτός που εκπέμπεται (ή απορροφάται):
E = hν = hc/λ
Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα έχουμε:
Η μετάπτωση n = 6 → n = 1 παράγει φωτόνια με τη μεγαλύτερη ενέργεια, άρα και με τη μεγαλύτερη συχνότητα και το μικρότερο μήκος κύματος.
Η μετάπτωση n = 6 → n = 5 παράγει φωτόνια με τη μικρότερη ενέργεια, άρα και με τη μικρότερη συχνότητα.

ii) Η άσκηση αυτή είναι εφαρμογή του φωτοηλεκτρικού φαινομένου. Η ενέργεια *E* που προσφέρει το φως δαπανάται αρχικά για να ελευθερωθεί το ηλεκτρόνιο, προσφέροντας ενέργεια ίση με την ενέργεια που απαιτείται για να ελευθερωθεί (*Eo*) και το πλεόνασμα μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια *E*κιν.
E = *Eo* + *E*κιν (1)
Η ενέργεια *E* που προσφέρουμε είναι *E* = *h ν* = h c/λ (2)
Επίσης, 1 Å = 1×10^{-10} m και 360 Å = 360×10^{-10} m = $3{,}60\times10^{-8}$ m
Από τη σχέση (2) έχουμε:

$$E = \frac{6{,}626\times10^{-34}\,\mathrm{J\,s}\times2{,}998\times10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}}{3{,}60\times10^{-8}\,\mathrm{m}} \quad\Rightarrow\quad E = 5{,}52\times10^{-18}\,\mathrm{J}$$

Η *Eo* είναι *Eo* = $7{,}52\times10^{-19}$ J
Η κινητική ενέργεια, *E*κ, είναι *E*κ = *E* – *Eo* = ½ *m υ*2
Η μέγιστη ταχύτητα λοιπόν, την οποία μπορεί να αποκτήσει ένα ηλεκτρόνιο που ελευθερώνεται από το φύλλο αργύρου, είναι:

$$\upsilon = \sqrt{\frac{2(E-E_o)}{m}} \quad\Rightarrow\quad \upsilon = \sqrt{\frac{2(5{,}52\times10^{-18}\,\mathrm{J}-7{,}52\times10^{-19}\,\mathrm{J})}{9{,}109\times10^{-31}\,\mathrm{kg}}}$$

και υ= 3,24 106 m s–1

iii) (α) Τα κατιόντα είναι μικρότερα 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: **Fe > Fe^{2+} > Fe^{3+}**
(β) Σε μια σειρά ισοηλεκτρονιακών ατόμων ή ιόντων, η ακτίνα ελαττώνεται καθώς αυξάνεται το φορτίο του πυρήνα, ή, με άλλα λόγια, καθώς αυξάνεται ο ατομικός αριθμός του στοιχείου ή του ιόντος. Τα S^{2-}, K^{+} και Ca^{2+} είναι ισοηλεκτρονιακά, αφού όλα διαθέτουν 18 ηλεκτρόνια (δομή [Ar]). Δεδομένου ότι ο ατομικός αριθμός τους είναι 16, 19 και 20, αντίστοιχα, συνεπάγεται ότι ως προς την ιοντική ακτίνα έχουμε: **S^{2-} > K^{+} > Ca^{2+}**

(γ) Για τα στοιχεία της ίδιας περιόδου του Π.Π., η ατομική ακτίνα γενικά ελαττώνεται καθώς προχωρούμε από αριστερά προς τα δεξιά κατά μήκος της περιόδου. Τα στοιχεία Al, P και Cl είναι στοιχεία της $3^{ης}$ περιόδου, με το Al να βρίσκεται πριν από τον P, και ο P πριν από το Cl, οπότε ως προς την ατομική ακτίνα έχουμε: **Al > P> Cl**
(δ) Για τα στοιχεία της ίδιας ομάδας του Π.Π., η ατομική ακτίνα γενικά αυξάνεται, καθώς προχωρούμε από πάνω προς τα κάτω μέσα σε μια ομάδα. Ομοίως αυξάνεται και η ιοντική ακτίνα. Επιπλέον, τα κατιόντα είναι μικρότερα από τα άτομα των στοιχείων από τα οποία προέρχονται (βλέπε απάντηση υποερωτήματος α). Τα στοιχεία Mg και Ca ανήκουν στην ίδια ομάδα (2A) του Π.Π., και στις περιόδους 3 και 4, αντιστοίχως. Επομένως, ισχύει: **Ca > Ca^{2+}> Mg^{2+}**

iv) Στο άτομο του H, η ενέργεια των τροχιακών εξαρτάται μόνο από τον κύριο κβαντικό αριθμό *n*, δηλαδή τροχιακά με τον ίδιο *n* θα βρίσκονται στο ίδιο ενεργειακό επίπεδο (εκφυλισμένα τροχιακά).
Στα πολυηλεκτρονιακά άτομα, η ενέργεια των τροχιακών επηρεάζεται, εκτός από τον *n*, και από τον δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό l, δηλαδή για τον ίδιο *n* ισχύει: s < p < d < f (άρση του εκφυλισμού). Άρα, θα έχουμε: H : 1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d. K : 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d

ΘΕΜΑ 2
i) Για τα ιόντα A^{2+} και B^{-}, οι ηλεκτρονικές δομές καταλήγουν ως εξής: A^{+2} = … $3p^6$, B^{-} = … $3p^63d^{10}4s^24p^6$. Ποιες είναι οι ηλεκτρονικές δομές των ουδέτερων στοιχείων A και B; Ποια στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα είναι τα A και B. Τα στοιχεία A και B είναι παραμαγνητικά ή διαμαγνητικά;
ii) Γράψτε την τετράδα των κβαντικών αριθμών που χαρακτηρίζει τα ακόλουθα ηλεκτρόνια: (α) Το ηλεκτρόνιο που κερδίζει το ιόν $_{16}S^{-}$, όταν γίνεται $_{16}S^{2-}$. (β) Το ηλεκτρόνιο που χάνει το ιόν $_{26}Fe^{2+}$, όταν οξειδώνεται προς $_{26}Fe^{3+}$.
iii) Ποιες από τις ακόλουθες ηλεκτρονικές δομές αντιπροσωπεύουν, στη θεμελιώδη κατάσταση, την ηλεκτρονική δομή του ανιόντος που υπάρχει στο καρβίδιο του αργιλίου (ανθρακαργίλιο), Al_4C_3; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας. (α) $1s^22s^22p^2$ (β) $[He]2s^22p^6$ (γ) $1s^22s^22p^5$ (δ) [Ne] (ε) $1s^22s^22p^43s^2$
iv) Από τη θέση και μόνο που έχουν τα στοιχεία με *Z* = 17, 29, 47, 54 και 74 στον Π.Π. (ομάδα και περίοδος στην οποία ανήκουν), βρείτε την ηλεκτρονική δομή του φλοιού σθένους των στοιχείων αυτών.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ
i) (α) Στο ιόν A^{2+} τα 2 ηλεκτρόνια έχουν απομακρυνθεί από το ανώτερης ενέργειας 4s τροχιακό.
Επομένως A: $3p^64s^2$ που έχει συνολικά 20 ηλεκτρόνια. Συνεπώς ο ατομικός του αριθμός είναι 20 και πρόκειται για το στοιχείο Ca.
Στο ιόν B^{-} το ηλεκτρόνιο έχει προσληφθεί στο 4p τροχιακό.
Επομένως B: $3p^63d^{10}4s^24p^5$ που έχει συνολικά 35 ηλεκτρόνια. Συνεπώς ο ατομικός του αριθμός είναι 35 και πρόκειται για το στοιχείο Br.
(β) Παραμαγνητική είναι η χημική οντότητα που διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια και συνεπώς έλκεται από μαγνητικό πεδίο, ενώ διαμαγνητική είναι η χημική οντότητα της οποίας όλα τα ηλεκτρόνια είναι συζευγμένα.
Το Ca δε διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια και είναι διαμαγνητικό άτομο.
Το Br διαθέτει ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στο 4p τροχιακό και συνεπώς είναι παραμαγνητικό.

ii) Το S έχει την ηλεκτρονική δομή $_{16}S$ $[Ne]3s^23p^4$. Το ιόν S^{2-} θα έχει δύο επιπλέον e στο 3p τροχιακό.
Άρα, για το τελευταίο προστιθέμενο ηλεκτρόνιο είναι n = 3, l= 1, m_l=-1 ή 0 ή +1 και m_s = –1/2
Κατ' αναλογία, για το άτομο και τα ιόντα του σιδήρου, θα έχουμε:
$_{26}Fe$ $[Ar]3d^64s^2$ Fe^{2+} $[Ar]3d^6$ Fe^{3+} $[Ar]3d^5$. Το αποσπώμενο ηλεκτρόνιο έχει n = 3, l= 2, m_l = –2 ή -1 ή 0 ή 1 ή 2 και m_s = –1/2

iii) Η ένωση Al_4C_3 είναι ιοντική. Το κατιόν είναι το Al^{3+} και το ανιόν C^{4-} (καρβίδιο). Ο άνθρακας (C) έχει ατομικό αριθμό 6, ανήκει στην Ομάδα 4A και στη 2η Περίοδο. Συνεπώς, στη θεμελιώδη κατάσταση, έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^22s^22p^2$. Το ιόν C^{4-} σχηματίζεται από το ουδέτερο άτομο C με πρόσληψη τεσσάρων ηλεκτρονίων και διαθέτει 10 ηλεκτρόνια. Επειδή ο υποφλοιός *p* μπορεί να χωρέσει μέχρι 6 ηλεκτρόνια, τα τέσσερα επιπλέον ηλεκτρόνια θα προστεθούν στον υποφλοιό 2*p*, με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική δομή του ιόντος C^{4-}, στη θεμελιώδη κατάσταση, να είναι $1s^2\ 2s^22p^6$ ή $[He]2s^22p^6$ ή [Ne], δηλαδή, από τις δεδομένες ηλεκτρονικές δομές, σωστές είναι μόνο η (β) και η (δ).

iv) Το στοιχείο με ατομικό αριθμό 17 είναι το Cl το οποίο βρίσκεται στην $3^η$ Περίοδο και στην 17 ομάδα δηλαδή στην $5^η$ στήλη του τομέα p. Επομένως η στιβάδα σθένους είναι η n=3 με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $3s^23p^5$.
Το στοιχείο με ατομικό αριθμό 29 είναι ο Cu που βρίσκεται στην $4^η$ Περίοδο και στην 11 ομάδα δηλαδή στην $9^η$ στήλη του τομέα d. Επομένως η στιβάδα σθένους θα είχε ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $3d^94s^2$ και επειδή τα συμπληρωμένα ή ημισυμπληρωμένα d τροχιακά είναι σταθερότερα, η διαμόρφωση γίνεται $3d^{10}4s^1$.
Ομοίως $_{47}Ag$: $4d^{10}5s^1$, $_{54}Xe$: $5s^25p^6$, $_{74}W$: $5d^56s^1$

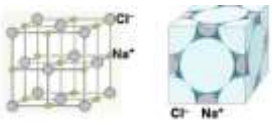
ΘΕΜΑ 3

i) Προβλέψτε τη γεωμετρία των παρακάτω μορίων ή ιόντων με βάση τη θεωρία VSEPR (α) IF_2^-, (β) IF_4^+, (γ) IF_5, (δ) PCl_3. Δίνονται $_{53}I$, $_{15}P$, $_9F$, $_{17}Cl$.

ii) Ποια από τα ακόλουθα μοριακά ιόντα είναι παραμαγνητικά; O_2^+, N_2^-, Li_2^+ O_2^{2-}. Για τα ιόντα που είναι παραμαγνητικά να προσδιορίσετε τον αριθμό των ασύζευκτων e. Επίσης, να βρείτε την τάξη δεσμού σε κάθε μοριακό ιόν. Δίνονται $_7N$, $_8O$, $_3Li$.

iii) Ποια υβριδικά τροχιακά εμφανίζουν τα κεντρικά άτομα σε κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα: (α) XeF_2, (β) BrF_3, (γ) $SiCl_2$, (δ) $SnCl_3^-$. Δίνονται $_{50}Sn$, $_{54}Xe$, $_{14}Si$, $_9F$, $_{17}Cl$,.

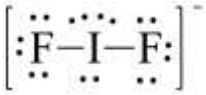
iv) Στο διπλανό σχήμα εικονίζεται η στοιχειώδης κυψελίδα του NaCl. Υπολογίστε την πυκνότητα του NaCl σε g/cm^3. Δίνονται οι ιοντικές ακτίνες: Na^+ 97 pm και Cl^- 181 pm. Δίνονται τα ΜΒ: Na 23, Al 27



ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

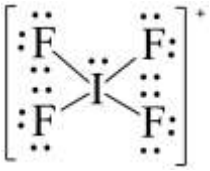
i) Για να βρούμε τη γεωμετρία ενός μορίου ή ιόντος βάσει της θεωρίας VSEPR, γράφουμε τη δομή Lewis του μορίου ή ιόντος και βρίσκουμε σε ποιο γενικό τύπο AX_nE_m ανήκει. Στον τύπο AX_nE_m, κεντρικό άτομο είναι το Α, το οποίο συνδέεται με n υποκατάστατες (X) και διαθέτει m ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων (E). Για τα δεδομένα μόρια ή ιόντα έχουμε:

(α) Δομή Lewis για το ανιόν IF_2^-:



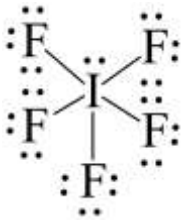
Θεωρία VSEPR: AX_2E_3, άρα η γεωμετρία του ανιόντος είναι γραμμική.

(β) Δομή Lewis του κατιόντος IF_4^+:



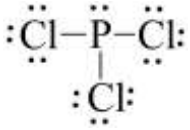
Θεωρία VSEPR: AX_4E, άρα η γεωμετρία του κατιόντος είναι παραμορφωμένη τετραεδρική.

(γ) Δομή Lewis της ένωσης IF_5:



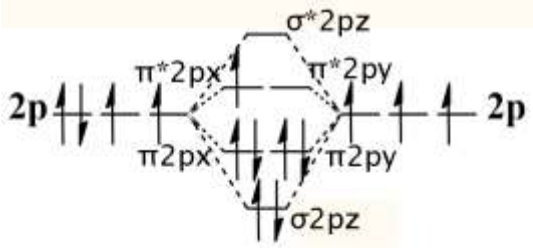
Θεωρία VSEPR: AX_5E, άρα η γεωμετρία της ένωσης είναι τετραγωνική πυραμιδική.

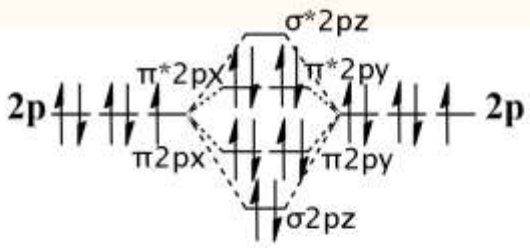
(δ) Δομή Lewis της ένωσης PCl_3:

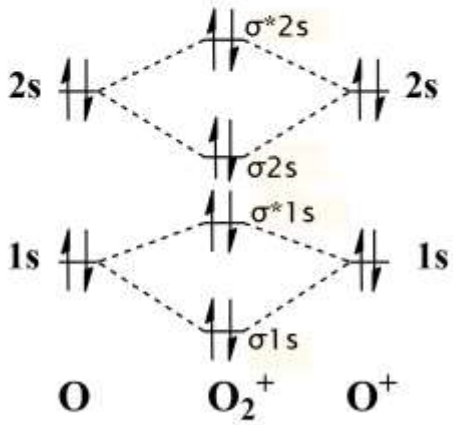


Θεωρία VSEPR: AX_3E, άρα η γεωμετρία της ένωσης είναι τριγωνική πυραμιδική.

ii) Για να βρούμε ποιο ή ποια από τα μοριακά ιόντα: O_2^+, N_2^-, Li_2^+ O_2^{2-}, είναι παραμαγνητικό/ά; σχεδιάζουμε τα διαγράμματα των μοριακών τροχιακών των ουδέτερων μορίων και προσθέτουμε η αφαιρούμε ηλεκτρόνια ανάλογα το φορτίο του μοριακού ιόντος που εξετάζουμε κάθε φορά. Αν κατά την ηλεκτρονιακή δόμηση των μοριακών τροχιακών, υπάρχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια, τότε τα μοριακά ιόντα είναι παραμαγνητικά, ειδάλλως είναι διαμαγνητικά. Για να βρούμε την τάξη δεσμού (ΒΟ), δηλαδή τον αριθμό των δεσμών που υφίσταται ανάμεσα στα δύο άτομα των μοριακών ιόντων, υπολογίζουμε το ήμισυ της διαφορά του αριθμού των ηλεκτρονίων, τα οποία βρίσκονται σε δεσμικά τροχιακά από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που βρίσκονται σε αντιδεσμικά τροχιακά. Οπότε σύμφωνα με τα παραπάνω, έχουμε:

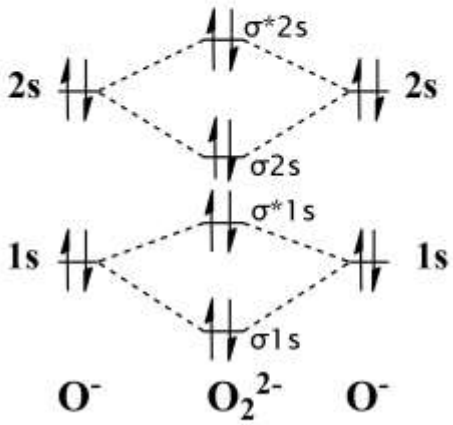






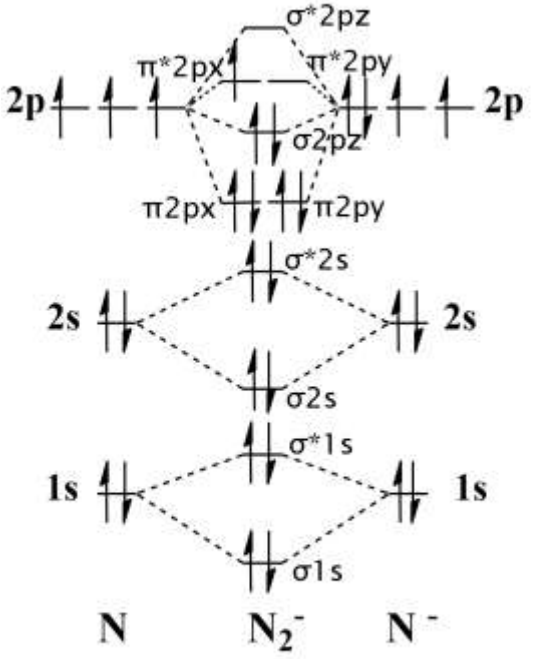
B.O. = (10 - 5)/2 = 2,5

Έχει 1 ασύζευκτο e, άρα παραμαγνητικό



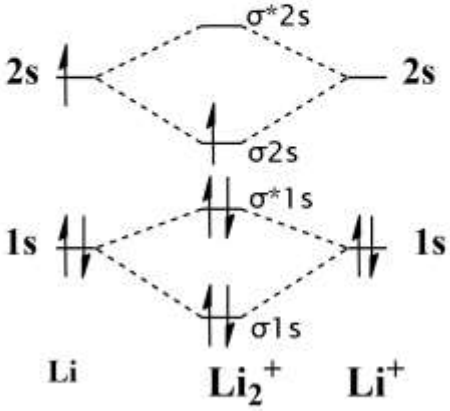
B.O. = (10 - 8)/2 = 1

Δεν έχει κανένα ασύζευκτο e, άρα διαμαγνητικό



B.O. = (10 - 5)/2 = 2,5

Έχει 1 ασύζευκτο e, άρα παραμαγνητικό



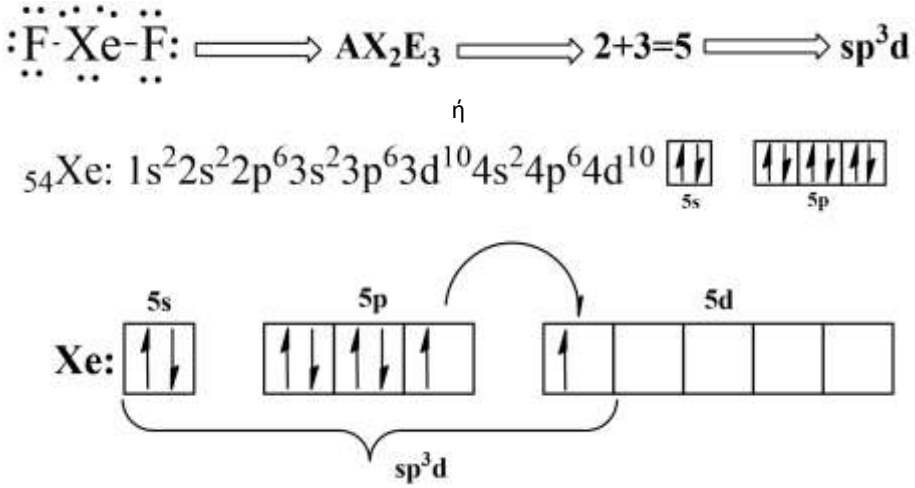
B.O. = (3 - 2)/2 = 0,5

Έχει 1 ασύζευκτο e, άρα παραμαγνητικό

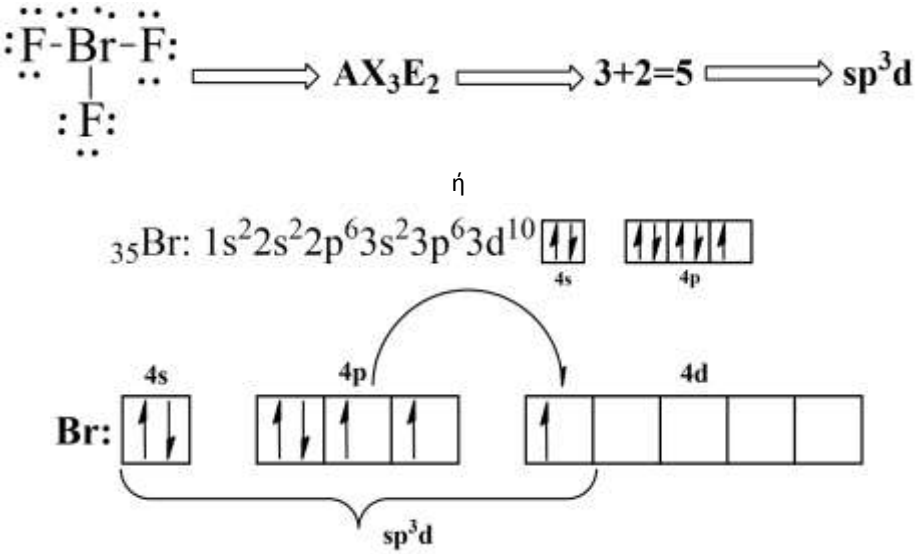
iii) Για να βρούμε ποια υβριδικά τροχιακά εμφανίζουν τα κεντρικά άτομα σε μόρια ή ιόντα γράφουμε τη δομή Lewis της ένωσης ή του ιόντος, και στη συνέχεια την εξωτερική ηλεκτρονιακή δομή του κεντρικού ατόμου, έτσι ώστε στα τροχιακά σθένους αυτού να υπάρχουν τόσα ζεύγη ηλεκτρονίων, όσα είναι τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων στη δομή Lewis και τόσα μονήρη ηλεκτρόνια όσοι είναι οι δεσμοί που σχηματίζει με τους υποκατάστατες. Από το σύνολο των τροχιακών που περιέχουν τα μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και τα μονήρη ηλεκτρόνια συμπεραίνουμε τον τύπο υβριδισμού του κεντρικού ατόμου. Εναλλακτικά, εφαρμόζοντας τη VSEPR θεωρία, γράφουμε τη δομή Lewis του

μορίου ή ιόντος και βρίσκουμε σε ποιο γενικό τύπο AX_nE_m ανήκει. Έχοντας καταλήξει στον τύπο AX_nE_m και θεωρώντας τα μη δεσμικά ζεύγη ως δεσμικά, τα αθροίζουμε όλα (n+m) και από το άθροισμα βρίσκουμε σε ποια κατηγορία ιδανικής γεωμετρίας ανήκει, AXn, για n = 2, 3, 4, 5 και 6. Ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου είναι: sp, sp^2, sp^3, dsp^3 ή sp^3d, d^2sp^3 ή sp^3d^2, αντίστοιχα. Οπότε, σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε:

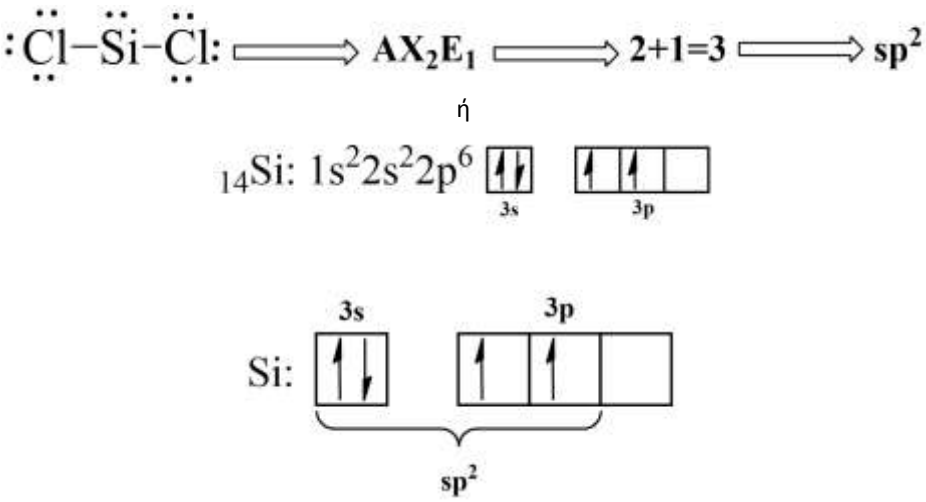
(α) XeF_2,



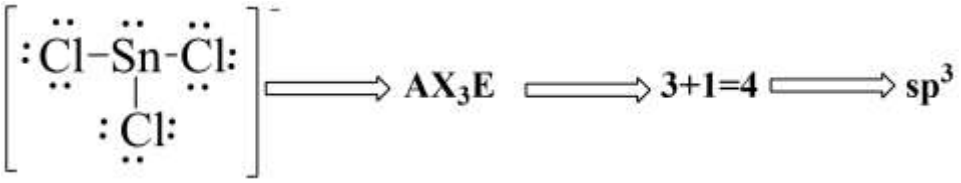
(β) BrF_3,



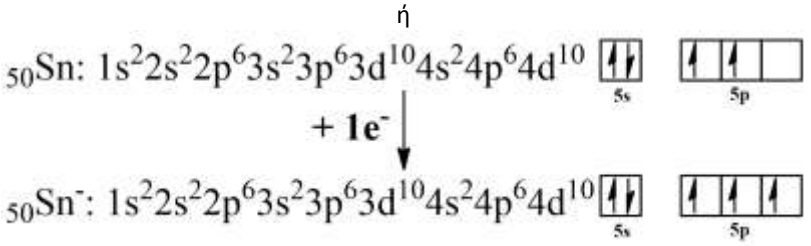
(γ) $SiCl_2$,

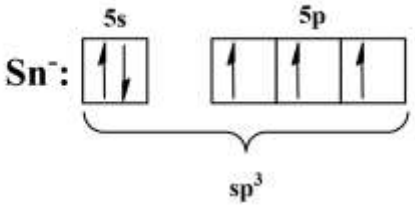


(δ) $SnCl_3^-$.



ή





iv) Η πυκνότητα d δίνεται από τον τύπο d = m/V, όπου m η μάζα της στοιχειώδους κυψελίδας και V ο όγκος της. Άρα, θα πρέπει να υπολογίσουμε τα δύο αυτά μεγέθη, μάζα και όγκο της κυψελίδας.

Υπολογισμός μάζας: Υπάρχουν 8 ιόντα Cl^- στις 8 κορυφές της κυβικής κυψελίδας και 6 ιόντα Cl^- στις 6 έδρες της. Λαμβάνοντας υπ' όψιν τη συμμετοχή του κάθε ιόντος σε μία κυψελίδα, βρίσκουμε ότι σε μία κυψελίδα NaCl ανήκουν: 8(1/8) + 6(1/2) = 4 ιόντα Cl^-. Εξάλλου, σε μία κυψελίδα υπάρχουν 12 ιόντα Na^+ στα μέσα των 12 ακμών του κύβου, με συμμετοχή 1/4. Επίσης, υπάρχει 1 ιόν Na^+ στο κέντρο του κύβου. Δηλαδή, σε μία κυψελίδα υπάρχουν 12(1/4) + 1 = 4 ιόντα Na^+. Έτσι, η μάζα μίας κυψελίδας είναι:

$$m = 4x35,5/6,023x10^{23} + 4x23/6,023x10^{23} = 38,85x10^{-23}\ g$$

Υπολογισμός όγκου: [Σχήμα (β)] Αν α είναι το μήκος της ακμής της κυβικής κυψελίδας, τότε ο όγκος της είναι $V = \alpha^3$. Παρατηρούμε ότι κατά μήκος μιας ακμής έχουμε δύο μισά ιόντα Cl^- και ένα ολόκληρο ιόν Na^+. Με άλλα λόγια, το μήκος α απαρτίζεται από δύο ακτίνες Na^+ και δύο ακτίνες Cl^- , δηλαδή είναι α = 2(97 pm) + 2(181 pm) = 556 pm = 5,56 × 10^{-8} cm. Άρα,

$$V = a^3 = (5,56 \times 10^{-8}\ cm)^3 = 1,72 \times 10^{-22} cm^3$$

Τελικά: d=m/V= 2,26 g/cm^3

ΘΕΜΑ 4

i) Όπως είδατε στην εργαστηριακή άσκηση παρασκευής I_2, το I_2 σε υδατικό διάλυμα παρουσία ιόντων ιωδιδίου, I^-, σχηματίζει το ιό του τριωδιδίου, I_3^-. Περιγράψτε τους δεσμούς στο I_3^- με βάση τη θεωρία δεσμού σθένους, χρησιμοποιώντας υβριδικά τροχιακά. Τι υβριδισμό εμφανίζει το κεντρικό άτομο και ποια είναι η γεωμετρία της ένωσης. Δίνεται $_{53}I$.

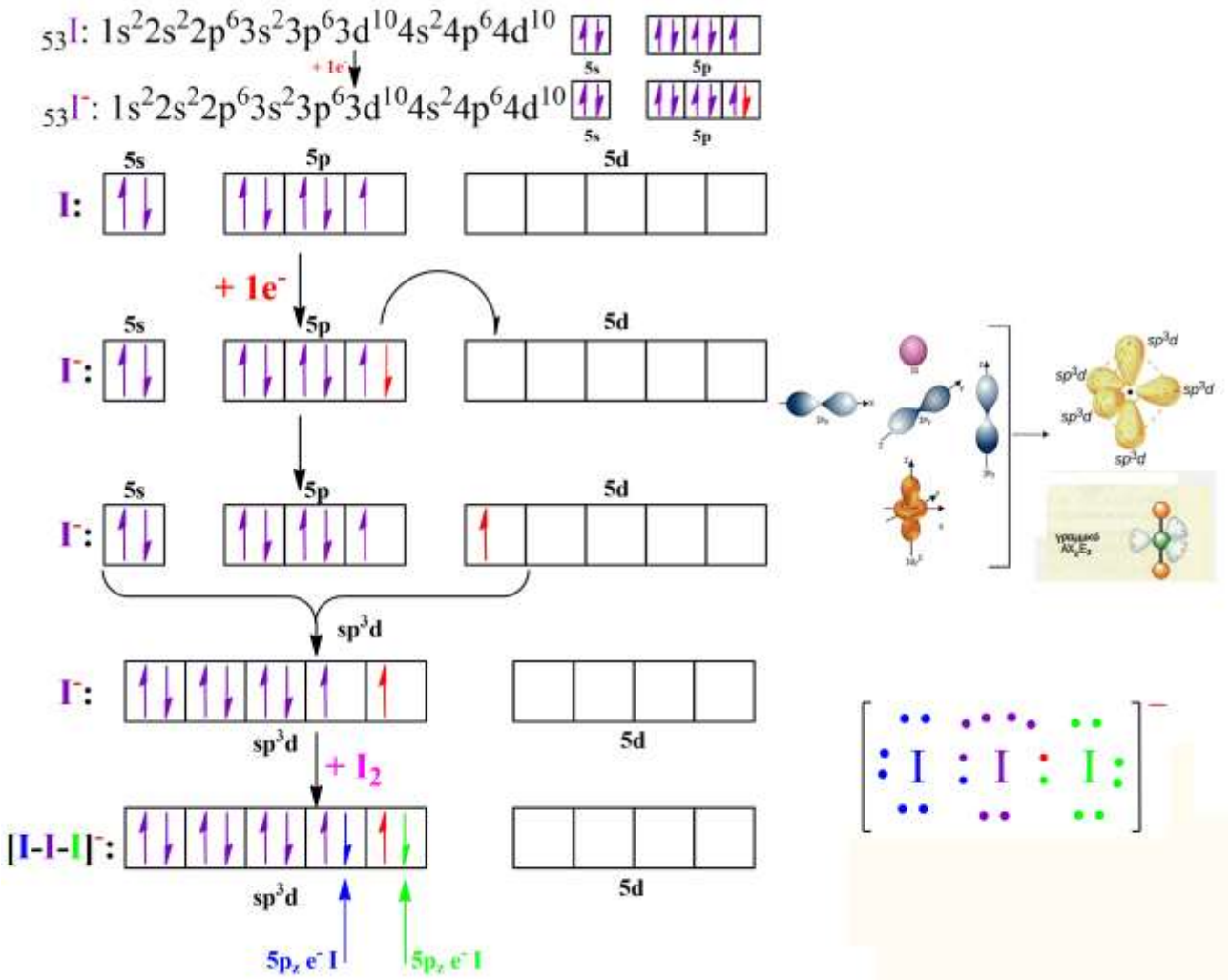
ii) Ποια από τις χημικές οντότητες CN και NO σταθεροποιείται περισσότερο με την προσθήκη ενός ηλεκτρονίου; Ποια με την αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου; Να εξηγήσετε βάσει της θεωρίας των μοριακών τροχιακών.

iii) Για το SO_2 και το SO_3^{2-}, να σχεδιάσετε τις μεσομερείς δομές Lewis (αν υπάρχουν) και να διατάξετε τα δύο χημικά είδη κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού S-O. Να υπολογίσετε το τυπικό φορτίο σε όλα τα άτομα του SO_3^{2-} . Δίνονται $_{16}S$, $_8O$.

iv) Από τις ουσίες: αιθένιο ($H_2C=CH_2$), χλωροφόρμιο ($CHCl_3$), αμμωνία (NH_3) και νερό (H_2O), ποια ουσία εμφανίζει
(α) τις ισχυρότερες δυνάμεις London, (β) τους ισχυρότερους δεσμούς υδρογόνου, (γ) Σε ποια ουσία οι δυνάμεις διπόλου– διπόλου είναι μηδενικές. Δίνονται: ηλεκτραρνητικότητα O=3,5 και N=3.

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

i) Ισχύει ότι προαναφέρθηκε στην απάντηση του θέματος 3(iii). Στην περίπτωση που ο υβριδισμός συμπεριλαμβάνει και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων, όπως ισχύει για το I_3^-, αυτά δεν λαμβάνονται υπόψη στην απόδοση της γεωμετρίας του μορίου ή ιόντος. Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε:

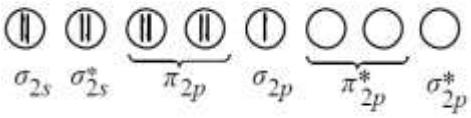


Το κεντρικό άτομο εμφανίζει sp^3d υβριδισμό. Τα υβριδισμένα τροχιακά του κεντρικού ατόμου εμφανίζουν μία τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρία, όπως φαίνεται παραπάνω (δεν χρειάζεται να σχεδιαστεί). Το μοριακό ιόν προκύπτει με αξονική επικάλυψη μεταξύ των δύο αξονικών sp^3d υβριδισμένων τροχιακών του κεντρικού I και των δύο $5p_z$ ατομικών τροχιακών των δύο περιφερειακών I.

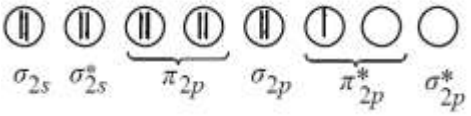
Θεωρία VSEPR: AX_2E_3, άρα η γεωμετρία του ανιόντος, I_3^-, είναι γραμμική.

ii) Τα διαγράμματα τροχιακών και οι τάξεις δεσμών για τα CN και NO είναι

CN (9 ηλεκτρόνια σθένους):
τάξη δεσμού = ½(7 – 2) = 2,5



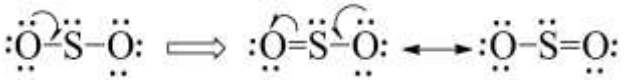
NO (11 ηλεκτρόνια σθένους):
τάξη δεσμού = ½(8 – 3) = 2,5



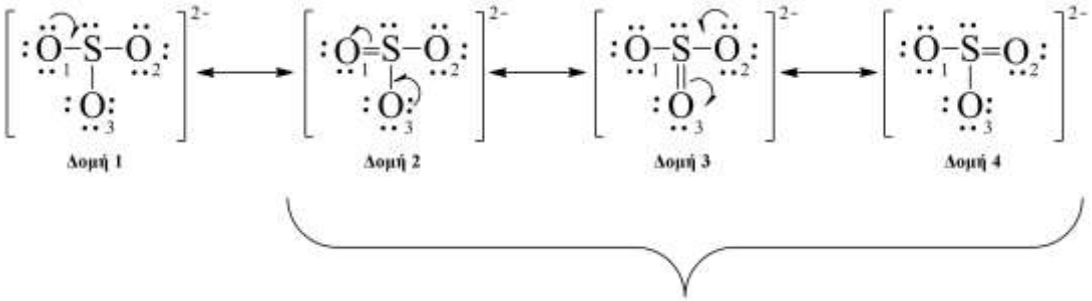
<u>Προσθήκη ενός ηλεκτρονίου:</u>
Για το CN^-, το επιπλέον ηλεκτρόνιο προστίθεται σε δεσμικό τροχιακό (σ_{2p}) και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού = ½(8 – 2) = 3.
Αντίθετα, για το NO^- το επιπλέον ηλεκτρόνιο προστίθεται σε αντιδεσμικό (π^*_{2p}) τροχιακό και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού = ½(8 – 4) = 2. Αυτό σημαίνει ότι ευνοείται ο σχηματισμός του CN^- (μεγαλύτερη τάξη δεσμού).
<u>Αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου:</u>

Για το CN^+, το ηλεκτρόνιο αφαιρείται από ένα δεσμικό τροχιακό (σ_{2p}) και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού = ½(6 – 2) = 2.
Αντίθετα, για το NO^+, το ηλεκτρόνιο έχει αποσπασθεί από αντιδεσμικό (π^*_{2p})) τροχιακό και η τάξη δεσμού γίνεται: τάξη δεσμού = ½(8 – 2) = 3. Αυτό σημαίνει ότι ευνοείται ο σχηματισμός του NO^+ (μεγαλύτερη τάξη δεσμού).

iii) Για να βρούμε τις μεσομερείς δομές του μορίου SO_2 και του ιόντος SO_3^{2-} ακολουθούμε τα εξής: γράφουμε τις αντίστοιχες δομές Lewis. Αν το κεντρικό άτομο δεν έχει 8 ηλεκτρόνια τότε μετατρέπουμε μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων των περιφερειακών ατόμων σε δεσμικά (σχηματίζοντας δεσμό ή δεσμούς με το κεντρικό άτομο) και εφόσον υπάρχουν, σχεδιάζουμε τις μεσομερείς δομές τους. Σε κάποιες περιπτώσεις, το κεντρικό άτομο μπορεί να είναι υπερσθενές, δηλαδή να έχει περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια, όπως ισχύει εδώ στην περίπτωση του SO_3^{2-}. Για να δούμε ποιες από τις μεσομερείς δομές συνεισφέρουν πιο πολύ στη δομή του μορίου, υπολογίζουμε τα τυπικά φορτία σε όλα τα άτομα του μορίου ή του ιόντος και βλέπουμε σε ποιες δομές αυτά ελαχιστοποιούνται. Αυτές οι δομές, με τα ελάχιστα τυπικά φορτία μεταξύ των ατόμων συνεισφέρουν πιο πολύ στη δομή του μορίου ή ιόντος. Στη συγκεκριμένη άσκηση έχει ζητηθεί να υπολογιστούν τα τυπικά φορτία μόνο για το ανιόν SO_3^{2-}. Το τυπικό φορτίο (FC) υπολογίζεται από τον τύπο, FC = V – L – ½ P (V = ηλεκτρόνια σθένους, L = μη δεσμικά ηλεκτρόνια, P = δεσμικά ηλεκτρόνια). Σύμφωνα με τα παραπάνω έχουμε:
SO_2:



Στην συγκεκριμένη ένωση υπάρχουν δύο μεσομερείς δομές, όπως φαίνονται (πάνω δεξιά), οι οποίες συνεισφέρουν το ίδιο στη δομή του μορίου. Γι' αυτό, ο δεσμός μεταξύ του S και των δύο O είναι κάτι μεταξύ απλού και διπλού δεσμού. Δηλαδή η τάξη δεσμού είναι 1,5.
SO_3^{2-}:



Στο συγκεκριμένο ανιόν, υπάρχουν τέσσερις μεσομερείς δομές. Η Δομή 1, στην οποία το κεντρικό άτομο έχει 8 ηλεκτρόνια και οι Δομές 2, 3 και 4 στις οποίες, τα κεντρικά άτομα είναι υπερσθενεί και έχουν 10 ηλεκτρόνια, αντίστοιχα. Για να αποφανθούμε ποια ή ποιες από αυτές τις δομές συνεισφέρουν περισσότερο στη δομή του ιόντος, θα πρέπει να υπολογίσουμε τα τυπικά φορτία για όλα τα άτομα. Οπότε υπολογίζουμε τα τυπικά φορτία:

Δομή 1	Δομή 2	Δομή 3	Δομή 3
FC_{O1} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O1} = 6-4-4/2 = 0	FC_{O1} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O1} = 6-6-2/2 = -1
FC_{O2} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O2} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O2} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O2} = 6-4-4/2 = 0
FC_{O3} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O3} = 6-6-2/2 = -1	FC_{O3} = 6-4-4/2 = 0	FC_{O3} = 6-6-2/2 = -1
FC_S = 6-2-6/2 = +1	FC_S = 6-2-8/2 = 0	FC_S = 6-2-8/2 = 0	FC_S = 6-2-8/2 = 0

Όπως μπορούμε να δούμε από τους υπολογισμούς των τυπικών φορτίων, οι Δομές 2, 3 και 4, εξασφαλίζουν τα χαμηλότερα τυπικά φορτία και άρα αυτές συνεισφέρουν εξίσου στη δομή του ιόντος. Όπως φαίνεται στις δομές 2, 3 και 4, οι δεσμοί μεταξύ του S και των οξυγόνων είναι λόγω μεσομέρειας 1 + 1/3, δηλαδή η τάξη των δεσμών S-O είναι: 1,333.
Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω, τα δύο χημικά είδη διατάσσονται κατά σειρά αυξανόμενου μήκους δεσμού S-O ως εξής: **$SO_2 < SO_3^{2-}$**.

iv) (α) Οι δυνάμεις London (ή δυνάμεις διασποράς) αυξάνονται με αυξανόμενο μοριακό βάρος. Από τις δεδομένες ενώσεις, το μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχει το $CHCl_3$ και άρα αυτό έχει τις ισχυρότερες δυνάμεις London.
(β) Δεσμούς υδρογόνου έχουμε όταν το H συνδέεται άμεσα με ένα πολύ ηλεκτραρνητικό στοιχείο, όπως F, O ή N. Στις δύο πρώτες ενώσεις τα άτομα H συνδέονται με άτομα C και έτσι δεν έχουμε δεσμούς H. Όμως μεταξύ των μορίων NH_3, όπως και μεταξύ των μορίων H_2O, σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου. Ισχυρότεροι είναι οι δεσμοί H μεταξύ των μορίων H_2O, επειδή το O είναι περισσότερο ηλεκτραρνητικό και μικρότερο σε μέγεθος από το άτομο του N.
(γ) Οι δυνάμεις διπόλου–διπόλου είναι μηδενικές, όταν, λόγω συμμετρίας, οι επιμέρους διπολικές ροπές αλληλοεξουδετερώνονται και δίνουν $\mu_{ολ}$= 0.
Αυτό ισχύει μόνο στο αιθένιο, $H_2C{=}CH_2$.