ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ **28/01/2020**
1ο Εξάμηνο Χημικών Μηχανικών
Εξεταστική Περίοδος Ιανουάριος 2020
Διδάσκοντες: Γ. Κακάλη, Κ. Κορδάτος

ΘΕΜΑ 1

i. Κατά τη φωτοσύνθεση, η πράσινη χρωστική των φύλλων, η χλωροφύλλη, απορροφά φως μήκους κύματος 440 nm και εκπέμπει φως μήκους κύματος 670 nm. Πόση ενέργεια διατίθεται για τη φωτοσύνθεση από την απορρόφηση – εκπομπή ενός mole φωτονίων; (Σταθερά Planck h= 6,63 × 10^{-34} J s. Ταχύτητα του φωτός c= 3,00 × 10^{8} m s^{-1}).

Η ενέργεια ενός φωτονίου δίνεται από τη σχέση E = h ν = h c/λ .

(h η σταθερά δράσεως του Planck (= 6,63 × 10^{-34} J s), c η ταχύτητα του φωτός (= 3,00 × 10^{8} m s^{-1}) και λ το μήκος κύματος).

Είναι λ = 440 nm = 4,40 × 10-^{7} m. Άρα, η ενέργεια που απορροφάται ανά φωτόνιο είναι

E = h c/λ = [(6,63 × 10^{-34} J s) x (3,00 × 10^{8} m s^{-1})]/4,40 x 10^{-7} m => E_1 = 4,52 × 10^{-19} J (ανά φωτόνιο)

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι η ενέργεια που εκπέμπεται μετά τη φωτοσύνθεση είναι

E_2= 2,97 × 10^{-19} J / φωτόνιο

Άρα, η ενέργεια που δεσμεύεται για φωτοσύνθεση είναι

E = E_1 – E_2 = 4,52 ×10^{-19} J / φωτόνιο – 2,97 × 10^{-19} J / φωτόνιο = 1,55 × 10^{-19} J / φωτόνιο

ή E = (1,55 × 10^{-19} J / φωτόνιο) × (6,02 × 10^{23} φωτόνια / mol) = 9,33 × 10^{4} J / mol)

ή E = 93,3 kJ / mol

ii. Να αποδείξετε, με εφαρμογή των κανόνων του Slater, ότι η ενέργεια πρώτου ιονισμού του $_{19}$K είναι μικρότερη από την ενέργεια τρίτου ιονισμού του $_{21}$Sc.

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: K: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$, Sc: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^14s^2$ και Sc^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^63d^1$

Για το τελευταίο ηλεκτρόνιο του K: s = 8 x 0.85 + 10 x 1 =16.8 και Z_{eff} = 19-16.8=2.2

Για το τελευταίο ηλεκτρόνιο του Sc^{2+}: s = 18 x 1 =18 και Z_{eff} = 21 – 18 = 3

Επομένως στο Sc, το ηλεκτρόνιο έλκεται ισχυρότερα από τον πυρήνα και η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνσή του είναι μεγαλύτερη.

ΘΕΜΑ 2

i. Βρείτε τα τέσσερα ιόντα που έχουν τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές:

(α) [Ar]$3d^{10}4s^24p^6$, (β) [Ne]$3s^23p^6$, (γ) [Kr]$4d^{10}$, (δ) [Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^2$

Το (α) έχει φορτίο –1, το (β) –2, το (γ) +1 και το (δ) +3.

(α) Το ιόν αυτό (X^-) έχει 18+10+2+6=36 ηλεκτρόνια (18 από το [Ar] και 18 από τους υπόλοιπους όρους). Επειδή φέρει φορτίο –1, το ουδέτερο άτομο (X) θα έχει 35 ηλεκτρόνια και φυσικά ατομικό αριθμό 35. Από τον Π.Π. βρίσκουμε ότι πρόκειται για το στοιχείο βρώμιο (Br), το οποίο στη θεμελιώδη κατάσταση έχει δομή [Ar]$3d^{10}4s^24p^5$ (Πίνακας 2.2). Άρα, το ζητούμενο ιόν είναι το Br^-.

(β) Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι εδώ το ουδέτερο άτομο έχει 18–2=16 ηλεκτρόνια και άρα Z=16. Πρόκειται δηλαδή για το στοιχείο θείο (S) και το ιόν είναι το S^{2-}.

(γ) Εδώ επειδή έχουμε κατιόν με φορτίο +1, πρέπει να προσθέσουμε ένα ηλεκτρόνιο για να βρούμε τον αριθμό ηλεκτρονίων του ουδέτερου ατόμου και κατά συνέπεια το Z. Έτσι βρίσκουμε ότι Z=36+10+1=47, το στοιχείο δηλαδή είναι ο άργυρος (Ag) και το ιόν το Ag^+.

(δ) Όπως στο (γ) βρίσκουμε Z=54+14+10+2+3=83 (βισμούθιο, Bi) ⇒ ιόν Bi^{3+}.

ii. Βρείτε τα στοιχεία που ικανοποιούν τις ακόλουθες ηλεκτρονικές καταστάσεις:

α. Το πρώτο στοιχείο που έχει ένα ηλεκτρόνιο πέραν του συμπληρωμένου υποφλοιού 4*s*.

β. Το στοιχείο με το οποίο συμπληρώνεται η κατάληψη του φλοιού *n* = 3.

γ. Δύο στοιχεία με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια το καθένα στον υποφλοιό 4*p*.

δ. Το στοιχείο με ένα ηλεκτρόνιο σε υποφλοιό *p* και πλήρη υποφλοιό 4*d*.

ε. Το πρώτο στοιχείο με *p* ηλεκτρόνια που ταυτόχρονα δεν διαθέτει ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

Υπόδειξη: Από τα δεδομένα, προσπαθήστε να εντοπίσετε τον τομέα (*s, p, d, f*), την περίοδο και την ομάδα στην οποία ανήκει το στοιχείο.

(α) 4s συμπληρωμένο + 1 ηλεκτρόνιο ⇒ εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4s^2 3d^1$ ⇒ πρόκειται για το πρώτο στοιχείο του τομέα d δηλαδή το Sc (σκάνδιο).

(β) Ο φλοιός n = 3 περιλαμβάνει τους υποφλοιούς 3s, 3p και 3d. Ο υποφλοιός 3d αρχίζει να συμπληρώνεται μετά τον 4s ⇒ εξωτερική ηλεκτρονική δομή $3d^{10}4s^2$ ⇒ Zn (ψευδάργυρος). Όμως, πριν από τον Zn, τον υποφλοιό 3d έχει συμπληρώσει ο χαλκός. Άρα το ζητούμενο στοιχείο είναι ο Cu (χαλκός).

(γ) Τα ζητούμενα στοιχεία ανήκουν στον τομέα p, στην 4η περίοδο και έχουν εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4s^2 4p^2$ ή $4s^2 4p^4$. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για στοιχείο της ομάδας 4A, δηλαδή το Ge (γερμάνιο), ενώ στη δεύτερη περίπτωση για στοιχείο της ομάδας 6A, δηλαδή το Se (σελήνιο).

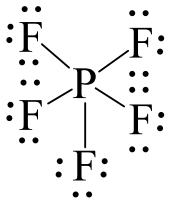
(δ) Εξωτερική ηλεκτρονική δομή $4d^{10}5s^2 5p^1$ ⇒ στοιχείο του τομέα p, της 5ης περιόδου και της ομάδας 3A ⇒ In (ίνδιο).

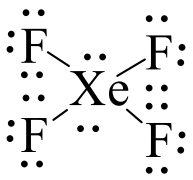
(ε) Από το βόριο μέχρι και το φθόριο έχουμε p ηλεκτρόνια, πάντοτε όμως υπάρχει και κάποιο ή κάποια ασύζευκτα. ⇒ το νέο (Ne), με ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6$ είναι το ζητούμενο στοιχείο.

ΘΕΜΑ 3

i. (α) Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα χημικά μόρια: PF_5 και XeF_4. (β) Σε μία από τις δομές Lewis υπολογίστε όλα τα τυπικά φορτία των ατόμων της δομής που επιλέξατε. (γ) Να προβλέψετε τις γεωμετρίες των δύο χημικών ενώσεων και (δ) το αν εμφανίζουν ή μη, πολικότητα. (ε) Να βρείτε τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται από τα κεντρικά άτομα στα δύο χημικά μόρια. (στ) Σε ένα από τα δύο της επιλογής σας, να δείξετε επακριβώς πως προκύπτει ο συγκεκριμένος υβριδισμός του κεντρικού ατόμου.

(α) Οι δομές Lewis των ενώσεων είναι:





(β) τα τυπικά φορτία όλων των ατόμων (του P και των 5 F) της ένωσης PF_5 είναι μηδέν. Τα τυπικά φορτία όλων των ατόμων (του Xe και των 4 F) της ένωσης XeF_4 είναι επίσης μηδέν.

(γ) Για το PF_5, VSEPR → είναι της μορφής AX_5, άρα η γεωμετρία του μορίου είναι τριγωνική διπυραμιδική.

Για το XeF_4, VSEPR → είναι της μορφής AX_4E_2, άρα η γεωμετρία του μορίου είναι επίπεδη τετραγωνική.

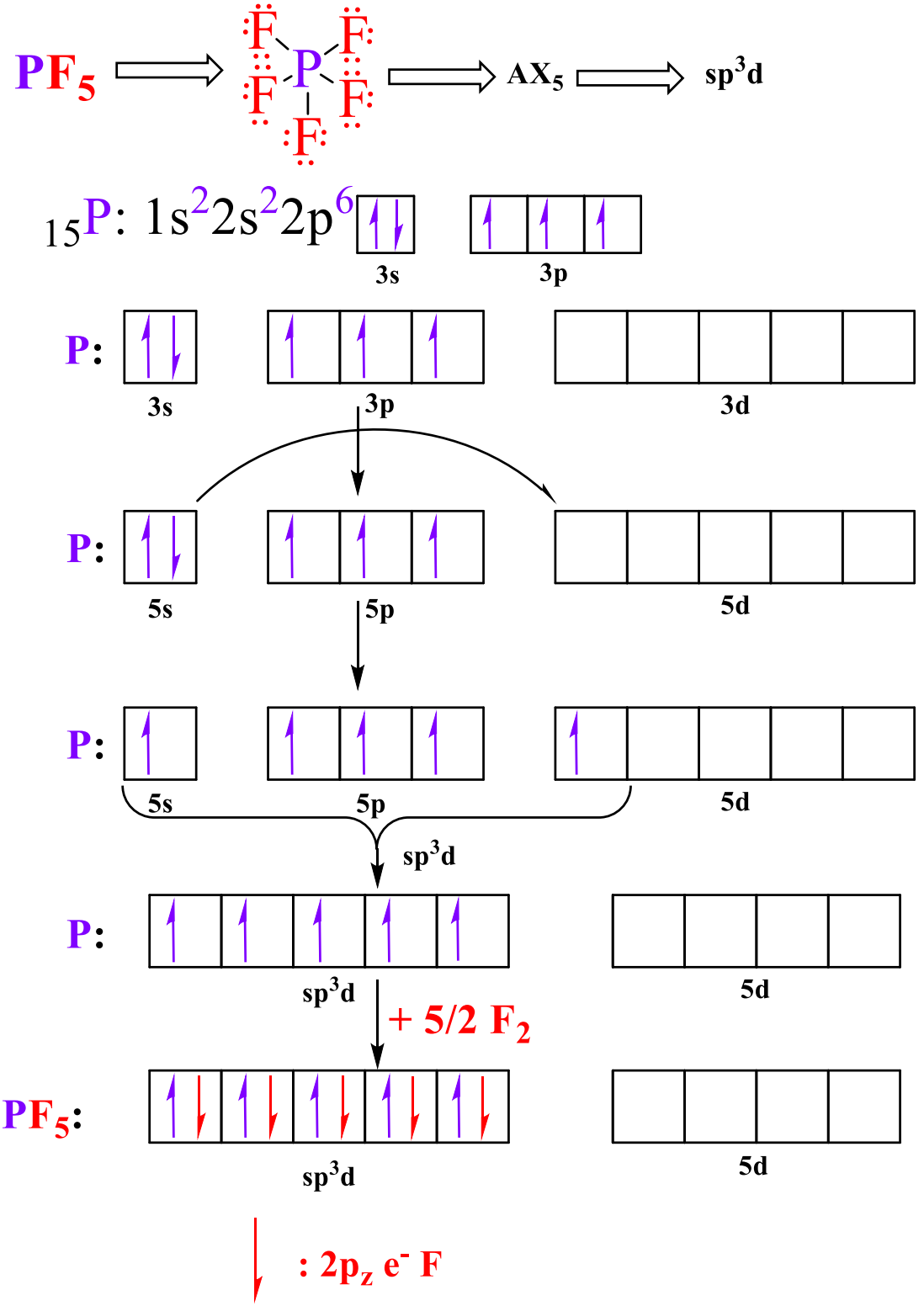
(δ) Στην ένωση PF_5, λόγω του ότι το κεντρικό άτομο διαθέτει πέντε δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και κανένα μη δεσμικό, υπάρχει ιδανική γεωμετρία, και λόγω της γεωμετρίας του μορίου (AX_5, συμμετρική ένωση) το μόριο δεν είναι πολικό, η συνισταμένη διπολική ροπή είναι ίση με 0 (μ=0).

Στην ένωση XeF_4, παρόλο που δεν υπάρχει ιδανική γεωμετρία, λόγω του ότι το κεντρικό άτομο διαθέτει τόσο δεσμικά όσο και μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων (AX_4E_2), η γεωμετρία της ένωσης είναι επίπεδη τετραγωνική και λόγω γεωμετρίας του μορίου (συμμετρική ένωση) το μόριο δεν εμφανίζει διπολική ροπή (μ=0) και άρα δεν είναι πολικό.

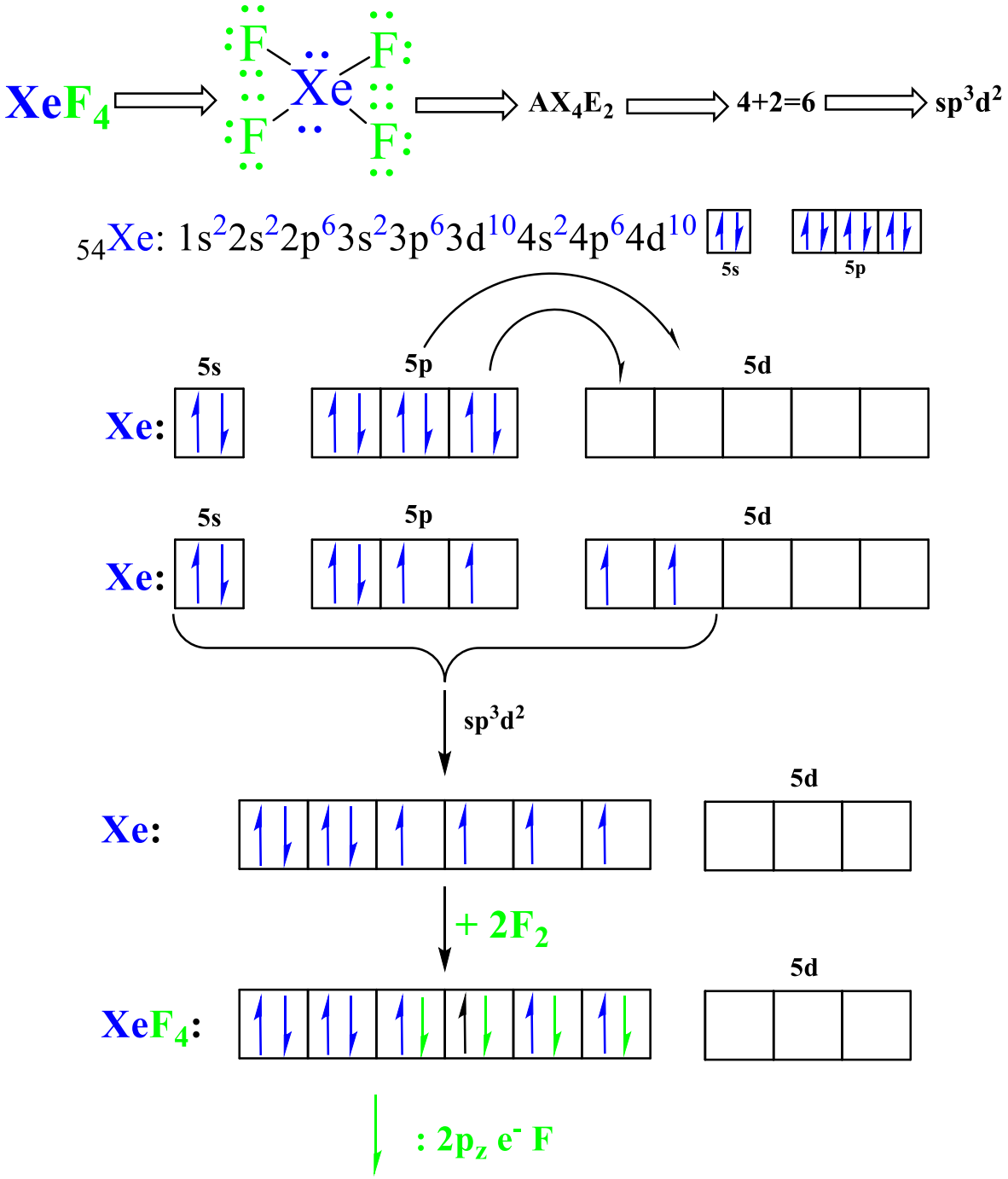
(ε) Για το PF_5, VSEPR → είναι της μορφής AX_5, άρα η γεωμετρία των δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων είναι τριγωνική διπυραμιδική, με συνέπεια, το κεντρικό άτομο, P, να εμφανίζει sp^3d υβριδισμό.

Για το XeF_4, VSEPR → είναι της μορφής AX_4E_2, 4+2 = 6, άρα η γεωμετρία των δεσμικών και των μη δεσμικών ζευγών ηλεκτρονίων είναι οκταεδρική, με συνέπεια, το κεντρικό άτομο, Xe, να εμφανίζει sp^3d^2 υβριδισμό.

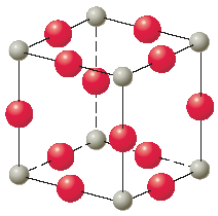
(στ) Ο sp^3d υβριδισμός του κεντρικού ατόμου P στο PF_5 προκύπτει ως εξής:



Ο sp^3d^2 υβριδισμός του κεντρικού ατόμου Xe στο XeF_4 προκύπτει ως εξής:



ii. Το ρήνιο σχηματίζει μια σειρά στερεών οξειδίων: Re_2O_7 (κίτρινο), ReO_3 (ερυθρό), Re_2O_5 (κυανό), ReO_2 (καστανόχρωμο). Ένα από τα οξείδια του έχει κρυσταλλική δομή, η μοναδιαία κυψελίδα της οποίας απεικονίζεται στο διπλανό σχήμα. (α) Πόσα κατιόντα ρηνίου (μικρές σφαίρες) και (β) πόσα ανιόντα οξυγόνου (μεγάλες σφαίρες) υπάρχουν στην μοναδιαία κυψελίδα; (γ) Ποιο είναι το χρώμα της ένωσης και (δ) σε τι οξειδωτική βαθμίδα βρίσκεται το Re; Να αιτιολογήσετε την απάντησή σας.



(α) Υπάρχει 8 x 1/8 = <u>1 κατιόν ρηνίου</u> ανά μοναδιαία κυψελίδα (στις κορυφές του κύβου, 8 κορυφές και κάθε κατιόν που βρίσκεται στην κορυφή του κύβου ανήκει κατά το 1/8 στην μοναδιαία κυψελίδα).

(β) Υπάρχουν 12 x 1/4 = <u>3 ανιόντα οξυγόνου</u> ανά μοναδιαία κυψελίδα (στις ακμές του κύβου, 12 ακμές και κάθε ανιόν που βρίσκεται στην ακμή του κύβου ανήκει κατά το 1/4 στην μοναδιαία κυψελίδα).

(γ) Ο μοριακός τύπος της ένωσης, ο οποίος προκύπτει από τα (α) και (β) είναι ReO_3, κατά συνέπεια το χρώμα του οξειδίου από τα δεδομένα της εκφώνησης είναι ερυθρό.

(δ) Η οξειδωτική βαθμίδα του Re στο ερυθρό οξείδιο ReO_3 είναι +6.

ΘΕΜΑ 4

i. Ερμηνεύστε τις διαφορές στα σημεία βρασμού σε κάθε ζευγάρι: (α) HF (20°C) και HCl (-85°C), (β) $CHCl_3$ (61°C) και $CHBr_3$ (150°C) , (γ) αιθυνελογλυκόλη $HOCH_2CH_2OH$ (198°C) και αιθανόλη CH_3CH_2OH (78°C). Να αναφέρετε όλα τα είδη διαμοριακών δεσμών που επικρατούν σε κάθε περίπτωση.

Στο (α), το HF εμφανίζει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως από το αντίστοιχο του HCl, λόγω του ότι υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού διαμοριακών δεσμών υδρογόνου (Η) μεταξύ των διαφορετικών μορίων HF (ύπαρξη Η ενωμένου με το ισχυρά ηλεκτραρνητικό άτομο του F) κάτι που στην περίπτωση των μορίων HCl δεν μπορεί να συμβεί. Μεταξύ των διαφορετικών μορίων HF, εμφανίζονται εκτός από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου, που στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι οι δεσμοί υδρογόνου, ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις London, οι οποίες όμως δεν έχουν μεγάλη συνεισφορά στο καθορισμό του σημείου ζέσεως, λόγω της ύπαρξης των δεσμών Η μεταξύ των μορίων HF. Παρόμοια, μεταξύ των διαφορετικών μορίων HCl εμφανίζονται διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις διπόλου – διπόλου, μιας και το HCl είναι πολική ένωση (μ≠0), καθώς επίσης και διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις London.

Στο (β), το $CHBr_3$ εμφανίζει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως από το αντίστοιχο του $CHCl_3$, λόγω της ύπαρξης των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων London, οι οποίες καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις ιδιότητες αυτών των ενώσεων στην υγρή φάση. Ισχύει ότι όσο πιο μεγάλη είναι η σχετική μοριακή μάζα των μορίων τόσο πιο ισχυρές είναι οι διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις London, κάτι που έχει ως συνέπεια να αυξάνονται τα αντίστοιχα σημεία ζέσεως των αντίστοιχων ενώσεων. Οπότε, το $CHBr_3$ έχει πιο μεγάλη σχετική μοριακή μάζα σε σχέση με την αντίστοιχη του $CHCl_3$ και άρα πιο ισχυρές διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις London, με συνέπεια να εμφανίζει μεγαλύτερο σημείο βρασμού. Και στα δύο μόρια, εκτός των διαμοριακών ελκτικών δυνάμεων London συνυπάρχουν και διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις διπόλου-διπόλου, μιας και τα δύο μόρια είναι πολικά (μ≠0), οι οποίες επιδρούν σε μικρότερο βαθμό στις τελικές ιδιότητες των ενώσεων.

Στο (γ), η αιθυνελογλυκόλη εμφανίζει μεγαλύτερο σημείο ζέσεως από το αντίστοιχο της αιθανόλης, λόγω του ότι διαθέτει δύο υδροξυλομάδες σε αντίθεση με την αιθανόλη που διαθέτει μόνο μία, με αποτέλεσμα να υπάρχει η δυνατότητα σχηματισμού μεγαλύτερου αριθμού δεσμών υδρογόνου (Η) μεταξύ των διαφορετικών μορίων $HOCH_2CH_2OH$, συγκριτικά με το μικρότερο αριθμό δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των μορίων αιθανόλης. Τόσο μεταξύ των διαφορετικών μορίων $HOCH_2CH_2OH$, όσο και μεταξύ των διαφορετικών μορίων CH_3CH_2OH εμφανίζονται, εκτός από τις δυνάμεις διπόλου-διπόλου, που στις συγκεκριμένες περιπτώσεις είναι δεσμοί υδρογόνου, ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις London, οι οποίες όμως δεν έχουν μεγάλη συνεισφορά στον καθορισμό των σημείων ζέσεως, λόγω της ύπαρξης δεσμών Η μεταξύ των μορίων.

ii. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός ημιαγωγού είναι δυνατόν να αυξηθεί με την προσθήκη κατάλληλων προσμείξεων. Με ποιο από τα στοιχεία Al, C, P θα νοθεύατε (εμβολιάζατε) τον κρύσταλλο καθαρού πυριτίου (Si), ώστε να προκύψει ημιαγωγός n-τύπου. Αιτιολογείστε την απάντησή σας, αναφέροντας τι συμβαίνει σε κάθε περίπτωση.

Όταν νοθεύσουμε τον κρύσταλλο καθαρού Si με Al, τότε λόγω του ότι το Al έχει ένα ηλεκτρόνιο σθένους λιγότερο από όσα διαθέτει το Si στην στιβάδα σθένους (3 στο Al αντί για 4 στο Si) δημιουργείται για κάθε ένα Al που προστίθεται στον κρύσταλλο, μία θετική οπή (θετικό φορτίο), έτσι ηλεκτρόνιο(α) μετακινείται(ούνται) εύκολα από τον ημιαγωγό στην στάθμη του δέκτη (Al) αφήνοντας πίσω στη ταινία σθένους του ημιαγωγού θετικές οπές (θετικά φορτία), με συνέπεια να αυξάνεται έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού, λόγω του ότι ο ημιαγωγός μετατρέπεται σε p-τύπου.

Όταν νοθεύσουμε τον κρύσταλλο καθαρού Si με C, τότε λόγω του ότι ο C έχει ακριβώς τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων σθένους με όσα διαθέτει το Si στην στιβάδα σθένους του (4 ηλεκτρόνια) δεν μεταβάλλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του Si με την συγκεκριμένη νόθευση.

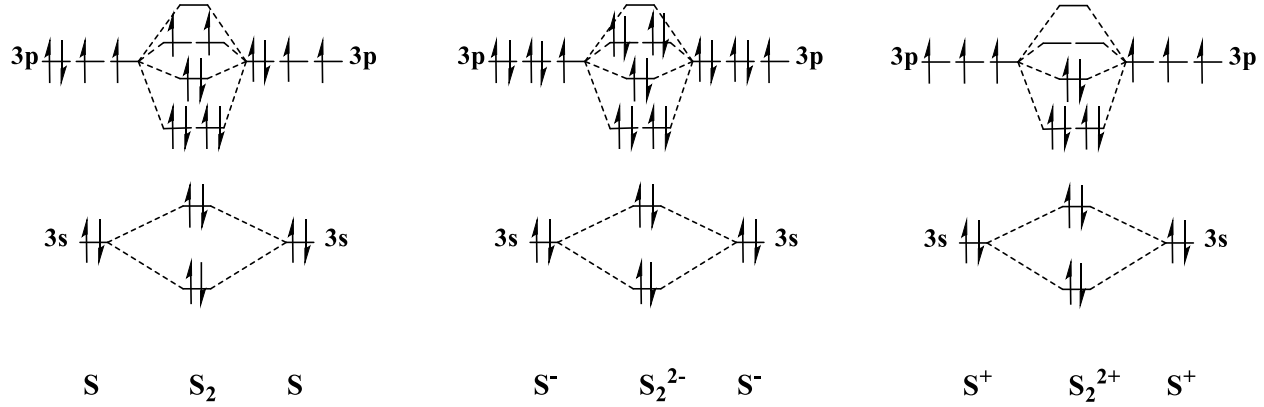
Όταν νοθεύσουμε τον κρύσταλλο καθαρού Si με P, τότε λόγω του ότι ο P έχει ένα ηλεκτρόνιο σθένους περισσότερο από όσα διαθέτει το Si στην στιβάδα σθένους (5 στον P αντί για 4 στο Si) δημιουργείται για κάθε ένα P που προστίθεται στον κρύσταλλο, ένα επιπλέον αρνητικό φορτίο, έτσι ηλεκτρόνιο(α) μετακινείται(ούνται) εύκολα από την στάθμη του δότη (P) στην ταινία αγωγιμότητας του ημιαγωγού (Si), με συνέπεια να αυξάνεται έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του ημιαγωγού, λόγω του ότι ο ημιαγωγός μετατρέπεται σε n-τύπου.

Συνεπώς, η σωστή απάντηση είναι ότι ο κρύσταλλος Si θα πρέπει να νοθευτεί με P για να προκύψει ημιαγωγός n-τύπου.

ii) Το στερεό θείο συνίσταται κανονικά από κρυστάλλους μορίων S_8. Όταν όμως θερμαίνεται ισχυρά, το στερεό εξατμίζεται και δίνει κυρίως μόρια S_2, μαζί με άλλα μοριακά είδη. Περιγράψτε τον δεσμό στο S_2 βάσει της θεωρίας

μοριακών τροχιακών. Τι θα περιμένατε να συμβεί στο μήκος και την ισχύ του δεσμού θείου-θείου, αν προστίθεντο δύο ηλεκτρόνια για να δώσουν το ιόν S_2^{2-}; Τι θα περιμένατε να συμβεί στο μήκος και την ισχύ του δεσμού θείου-θείου, αν αντίθετα, απομακρύνονταν δύο ηλεκτρόνια για να δώσουν το ιόν S_2^{2+}; Σε ποια(ες) από τις παραπάνω τρεις περιπτώσεις εμφανίζεται παραμαγνητισμός;

Στο μόριο S_2, το ενεργειακό διάγραμμα των μοριακών του τροχιακών απεικονίζεται παρακάτω. Επίσης, δίνονται τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα των μοριακών τροχιακών για τα μοριακά ιόντα S_2^{2-} και S_2^{2+}.



Η τάξη δεσμού είναι 2 για το S_2, 1 για το S_2^{2-} και 3 για το S_2^{2+}, αντίστοιχα. Άρα, καθώς περνάμε από το S_2 στο S_2^{2-}, το μήκος του δεσμού αυξάνεται (απλός δεσμός στο S_2^{2-}, από διπλός που ήταν στο S_2) και κατά συνέπεια η ισχύς του δεσμού στο S_2^{2-} ελαττώνεται συγκριτικά με την αντίστοιχη ισχύ του δεσμού στο S_2. Αντιθέτως, καθώς περνάμε από το S_2 στο S_2^{2+}, το μήκος του δεσμού μειώνεται (τριπλός δεσμός στο S_2^{2+}, από διπλός που ήταν στο S_2) και κατά συνέπεια η ισχύς του δεσμού στο S_2^{2+} αυξάνεται συγκριτικά με την αντίστοιχη ισχύ του δεσμού στο S_2. Όσο αφορά τον παραμαγνητισμό, μπορούμε να δούμε από τα αντίστοιχα ενεργειακά διαγράμματα των μοριακών τροχιακών ότι, παραμαγνητισμός παρουσιάζεται μόνο στην περίπτωση του S_2, αφού είναι το μόνο που διαθέτει ασύζευκτα (μονήρη) ηλεκτρόνια. Στα άλλα δύο μοριακά ιόντα (S_2^{2-} και S_2^{2+}), όλα τα ηλεκτρόνια είναι σε ζεύγη, αντιπαράλληλα, κάτι που υποδεικνύει ότι έχουν διαμαγνητικές ιδιότητες.