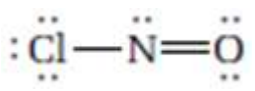
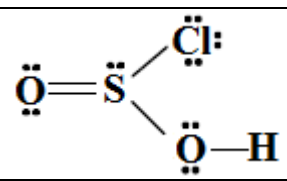
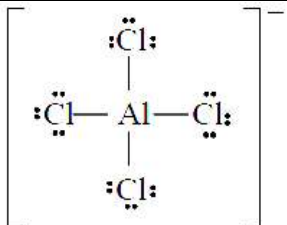
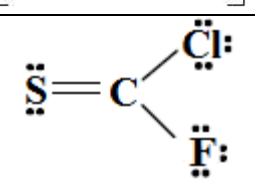
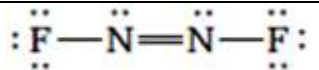


1^η Άσκηση

Με βάση τη θεωρία VSEPR, προβλέψτε την ηλεκτρονιακή και μοριακή γεωμετρία των παρακάτω ενώσεων ή πολυατομικών ιόντων:

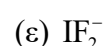
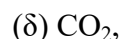
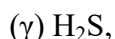
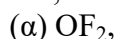
(α) NOCl (β) HSO₂Cl (γ) AlCl₄⁻ (δ) CSFCl (ε) N₂F₂

Απάντηση

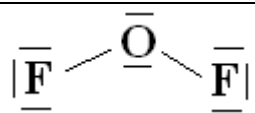
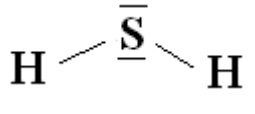
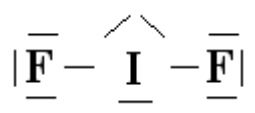
Δομή Lewis	Συμβολισμός VSEPR	Υβριδισμός	Ηλεκτρονιακή γεωμετρία	Μοριακή γεωμετρία
	AX ₂ E	sp ²	επίπεδη τριγωνική	κεκαμμένη γωνιακή
	AX ₃ E	sp ³	τετραεδρική	τριγωνική πυραμιδική
	AX ₄	sp ³	τετραεδρική	τετραεδρική
	AX ₃	sp ²	επίπεδη τριγωνική	επίπεδη τριγωνική
	AX ₂ E	sp ²	επίπεδη τριγωνική	κεκαμμένη γωνιακή

2^η Άσκηση

Με βάση τη θεωρία VSEPR, προβλέψτε ποια από τα παρακάτω μόρια ή ιόντα είναι πολικά;



Απάντηση

Μόριο ή ιόν	Δομή Lewis	Συμβολισμός VSEPR-Υβριδισμός	Ηλεκτρονική Γεωμετρία	Μοριακή Γεωμετρία	Συμπέρασμα
OF ₂		AX ₂ E ₂ (sp ³)	τετραεδρική (109,5°)	κεκαμμένη γωνιακή	Πολικό , λόγω μονήρων ζευγών και γεωμετρίας
HCN	$\text{H}-\text{C}\equiv\bar{\text{N}}$	AX ₂ (sp)	γραμμική (180°)	γραμμική	Πολικό , λόγω υποκαταστατών με διαφορετική ηλεκτραρνητικότητα
H ₂ S		AX ₂ E ₂ (sp ³)	τετραεδρική (109,5°)	κεκαμμένη γωνιακή	Πολικό , λόγω μονήρων ζευγών και γεωμετρίας
CO ₂	$\bar{\text{O}}=\text{C}=\bar{\text{O}}$	AX ₂ (sp)	γραμμική (180°)	γραμμική	Μη πολικό , λόγω γραμμικής γεωμετρίας
IF ₂ ⁻		AX ₂ E ₃ (sp ³ d ²)	τριγωνική διπυραμδική (180°, 120°, 90°)	γραμμική επειδή τα τρία μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν τις τρεις ισημερινές θέσεις	Μη πολικό , λόγω γραμμικής γεωμετρίας

3^η Άσκηση

Ποια η δομή Lewis των ιόντων

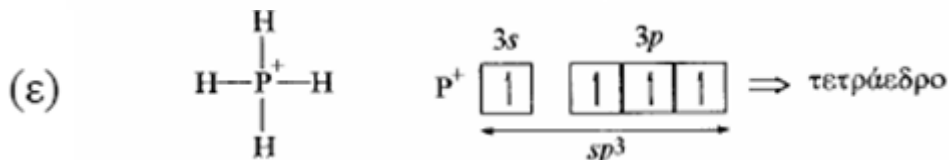
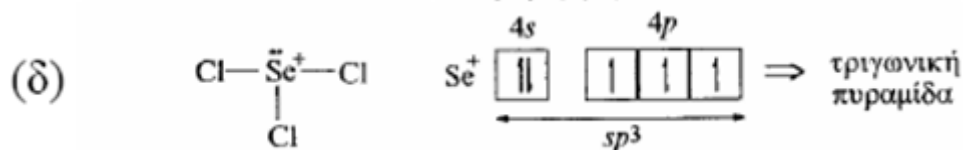
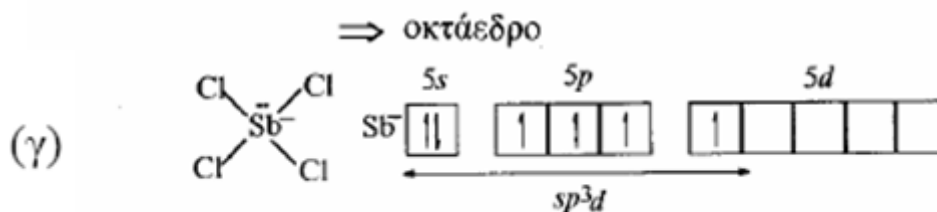
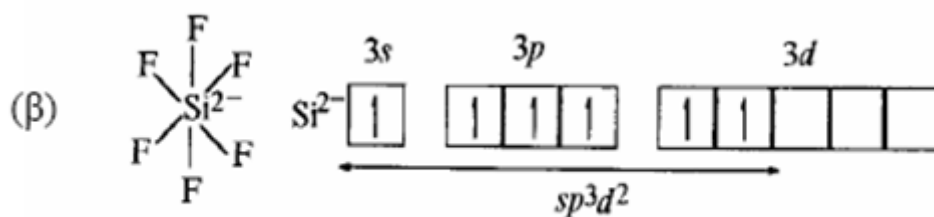
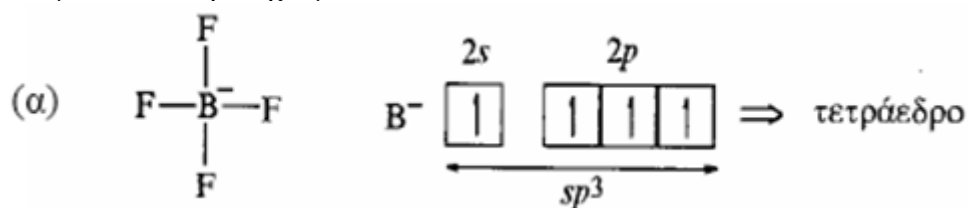


Με βάση τη θεωρία δεσμού-σθένους ερμηνεύστε το σχηματισμό των δεσμών στα ιόντα αυτά. Ποια είναι η μοριακή τους γεωμετρία;

Απάντηση

Γράφουμε τη δομή Lewis του ιόντος και στη συνέχεια την εξωτερική ηλεκτρονική δομή του κεντρικού ατόμου, έτσι ώστε στα τροχιακά σθένους αυτού να υπάρχουν τόσα ζεύγη ηλεκτρονίων όσα είναι τα ελεύθερα ζεύγη στη δομή Lewis και τόσα μονήρη ηλεκτρόνια όσοι και οι δεσμοί που σχηματίζει με τους υποκαταστάτες. Από το σύνολο των τροχιακών που περιέχουν τα ηλεκτρονικά ζεύγη και από τα μονήρη ηλεκτρόνια συμπεραίνουμε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου.

Σύμφωνα με τα ανωτέρω έχουμε:



4^η Άσκηση

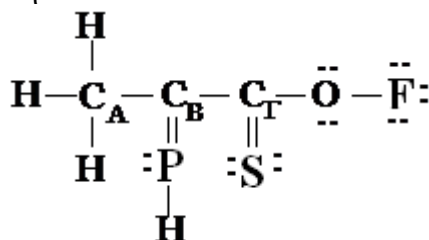
Θεωρήστε το ακόλουθο υποθετικό οργανικό μόριο.



- (i) Πόσοι σ και πόσοι π δεσμοί υπάρχουν στο μόριο;
 (ii) Περιγράψτε όλους τους δεσμούς του μορίου με τη μέθοδο VB. (Για κάθε δεσμό που υπάρχει στο μόριο, γράψτε ποια τροχιακά επικαλύπτονται για το σχηματισμό του δεσμού. Π.χ. το μεθάνιο, CH_4 , έχει 4 σ δεσμούς C–H που προκύπτουν με επικάλυψη των sp^3 τροχιακών του C με τα $1s$ τροχιακά των τεσσάρων H. Οι δεσμοί λοιπόν περιγράφονται ως $\text{C}(sp^3) - \text{H}(1s)$).

Απάντηση

Η δομή Lewis για την ένωση είναι:



(α) Όπως μπορούμε να δούμε από τη δομή Lewis της ένωσης, στο μόριο υπάρχουν 8 απλοί δεσμοί και 2 διπλοί δεσμοί. Γνωρίζουμε ότι οι απλοί δεσμοί είναι σ δεσμοί, ενώ οι διπλοί δεσμοί αποτελούνται από ένα σ δεσμό και ένα π δεσμό. Άρα, συνολικά υπάρχουν 10 σ δεσμοί και 2 π δεσμοί.

(β) Οι σ δεσμοί προκύπτουν όταν η επικάλυψη των τροχιακών γίνεται κατά μήκος του άξονά τους. Ένας π δεσμός μεταξύ ατόμων της 2^{ης} Περιόδου προκύπτει όταν δύο p τροχιακά επικαλύπτονται πλευρικά. Το υδρογόνο χρησιμοποιεί στους δεσμούς του το τροχιακό $1s$, ενώ τα υπόλοιπα άτομα (C,P,O,S,F) τα υβριδικά τροχιακά (sp^3 ή sp^2). Τέλος, όσα άτομα έχουν υβριδισμό sp^2 , έχουν και ένα μη υβριδοποιημένο $2p$ τροχιακό. Τα μη υβριδοποιημένα $2p$ τροχιακά επικαλύπτονται μεταξύ τους πλευρικά και δημιουργούν τους π δεσμούς.

Έτσι, σύμφωνα με τα παραπάνω, η περιγραφή των δεσμών του μορίου παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί.

σ δεσμοί		π δεσμοί	
$3 \times \text{C}_A - \text{H}$	$sp^3 - 1s$		
$\text{C}_A - \text{C}_B$	$sp^3 - sp^2$		
$\text{C}_B - \text{C}_\Gamma$	$sp^2 - sp^2$		
$\text{C}_B - \text{P}$	$sp^2 - sp^2$	$\text{C}_B - \text{P}$	$2p - 3p$
$\text{C}_\Gamma - \text{S}$	$sp^2 - sp^2$		
$\text{C}_\Gamma - \text{O}$	$sp^2 - sp^3$	$\text{C}_\Gamma - \text{S}$	$2p - 3p$
$\text{P} - \text{H}$	$sp^2 - 1s$		
$\text{O} - \text{F}$	$sp^3 - sp^3$		

5^η Άσκηση

Με βάση τη θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ), βρείτε ποιος είναι ο αριθμός των ασυζεύκτων ηλεκτρονίων και η τάξη δεσμού στα παρακάτω χημικά είδη (πραγματικά ή υποθετικά);

(α) BN (β) B₂⁺ (γ) NF⁻ (δ) F₂⁺ (ε) BC

Απάντηση

Για ομοπυρηνικά και ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια, αντίστοιχα, τα διαγράμματα μοριακών τροχιακών για τα παραπάνω διατομικά μόρια ή ιόντα έχουν ως εξής (σε παρένθεση δίδεται ο αριθμός ηλεκτρονίων σθένους) :

σ_{2p}^* — ○ — π_{2p}^* — ○ ○ —	σ_{2p}^* — ○ — π_{2p}^* — ○ ○ —	σ_{2p}^* — ○ — π_{2p}^* — —	σ_{2p}^* — ○ — π_{2p}^* — —	σ_{2p}^* — ○ — π_{2p}^* — ○ ○ —
σ_{2p} — ○ — π_{2p} — —	σ_{2p} — ○ — π_{2p} — ○ —	π_{2p} — — σ_{2p} — —	π_{2p} — — σ_{2p} — —	σ_{2p} — ○ — π_{2p} — —
σ_{2s}^* — — σ_{2s} — —	σ_{2s}^* — — σ_{2s} — —	σ_{2s}^* — — σ_{2s} — —	σ_{2s}^* — — σ_{2s} — —	σ_{2s}^* — — σ_{2s} — —
BN (8 e)	B ₂ ⁺ (5 e)	NF ⁻ (13 e)	F ₂ ⁺ (13 e)	BC (7 e)

Με βάση τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτουν εύκολα ο αριθμός των ασυζεύκτων ηλεκτρονίων και η τάξη δεσμού (από τη σχέση $(n_b - n_a)/2$, όπου n_b και n_a είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων στα δεσμικά και τα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, αντίστοιχα), όπως φαίνεται στην πρώτη και τη δεύτερη γραμμή του παρακάτω πίνακα:

αριθμός ασύζευκτων ηλεκτρονίων	0	1	1	1	1
τάξη δεσμού	$(6-2)/2 = 2$	$(3-2)/2 = 0,5$	$(8-5)/2 = 1,5$	$(8-5)/2 = 1,5$	$(5-2)/2 = 1,5$

Παρατήρηση:

Όταν ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους σε μια ένωση είναι ≥ 12 , τότε η ενέργεια των μοριακών τροχιακών (ΜΟ) π_{2p} είναι μεγαλύτερη από εκείνη των σ_{2p} . Στην αντίθετη περίπτωση, που ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους σε μια ένωση είναι < 12 , τότε η ενέργεια των μοριακών τροχιακών π_{2p} είναι μικρότερη από εκείνη των σ_{2p} .

6^η Άσκηση

Υπολογίστε το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα του δεσμού O-H στο μόριο του νερού. Δίνονται: $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$, μήκος δεσμού O-H = 96 pm και γωνία δεσμού H-O-H=104°. (Σημείωση: Για τη λύση της άσκησης χρειάζεται να υπολογισθεί η συνισταμένη διπολική ροπή του μορίου με τον κανόνα του παραλληλογράμμου).

Απάντηση

Πρέπει πρώτα να βρεθεί η διπολική ροπή του δεσμού O-H. Το μόριο του H₂O (AX₂E₂) έχει κεκαμμένη γωνιακή γεωμετρία και η συνισταμένη διπολική ροπή του μπορεί να υπολογισθεί με τη μέθοδο του παραλληλογράμμου, δεδομένου ότι οι **διαγώνιοι του ρόμβου διχοτομούνται κάθετα μεταξύ τους**. Αυτή θα είναι:

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 2\mu_{\text{O-H}} \cos(104/2) = 6,2 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} \Leftrightarrow \mu_{\text{O-H}} = 5,0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$$

Απομένει λοιπόν να υπολογίσουμε την διπολική ροπή του *υποθετικού* O⁻H⁺, $\mu'_{\text{O-H}}$, από τη σχέση:

$$\mu'_{\text{O-H}} = (1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}) \cdot (96 \cdot 10^{-12} \text{ m}) = 1,5 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}$$

Συνεπώς το ιοντικό ποσοστό του πολωμένου ομοιοπολικού δεσμού O-H υπολογίζεται από το λόγο της *πειραματικής* τιμής της διπολικής ροπής του δεσμού O-H στο μόριο του H₂O, προς την διπολική ροπή του *υποθετικού* O⁻H⁺:

$$\frac{5,0 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}}{1,5 \cdot 10^{-29} \text{ Cm}} = 0,33 \text{ ή } 33 \%$$

7^η Άσκηση

Ποια από τις ακόλουθες ενώσεις:

αιθένιο (C₂H₄), χλωροφόρμιο (CHCl₃), αμμωνία (NH₃), και νερό (H₂O), εμφανίζει:

(α) τις ισχυρότερες δυνάμεις London; (β) τους ισχυρότερους δεσμούς H; (γ) μηδενικές δυνάμεις διπόλου-διπόλου.

Απάντηση

α) Οι δυνάμεις London (ή δυνάμεις διασποράς) αυξάνονται με αυξανόμενο μοριακό βάρος. Από τις δεδομένες ενώσεις, το μεγαλύτερο μοριακό βάρος έχει το CHCl₃ 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 NH₃, όπως και μεταξύ των μορίων H₂O, σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου. Ισχυρότεροι είναι οι δεσμοί H μεταξύ των μορίων H₂O, 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 $\mu_{\text{ολ}} = 0$.

Αυτό ισχύει μόνο στο αιθένιο, H₂C=CH₂.

8^η Άσκηση

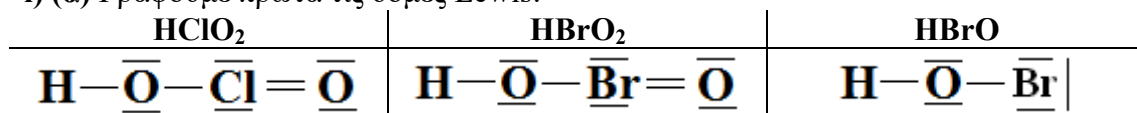
i) Ταξινομήστε τις ακόλουθες ενώσεις κατά αυξανόμενο όξινο χαρακτήρα:

(α) HClO₂, HBrO₂, HBrO (β) H₂S, HBr, H₂Se

ii) Δίνονται οι ενώσεις Mg₃N₂, Na₂O και NaF και οι τιμές ιοντικών ακτίνων 171 pm, 140 pm, 136 pm, 95 pm και 65 pm. Βρείτε ποια ακτίνα ταιριάζει σε καθένα από τα κατιόντα και ανιόντα που εμφανίζονται στις παραπάνω ενώσεις.

Απάντηση

i) (α) Γράφουμε πρώτα τις δομές Lewis:



Η ισχύς των οξέων εξαρτάται από δύο παράγοντες: **1)** την **ηλεκτραρνητικότητα** και **2)** την **ακτίνα του ανιόντος**. Όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το ανιόν τόσο ισχυρότερος ο δεσμός, ενώ όσο μεγαλύτερη είναι η ακτίνα του ανιόντος τόσο ασθενέστερος είναι ο δεσμός μεταξύ H και ανιόντος.

Έτσι το HCl είναι ισχυρότερο οξύ από το HF, αν και το F είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το Cl. Ο λόγος είναι το μεγαλύτερο μέγεθος του Cl, που επιτρέπει αποτελεσματικότερη διασπορά του αρνητικού φορτίου του ανιόντος και συνεπώς καλύτερη σταθεροποίηση σε στο υδατικό διάλυμα.

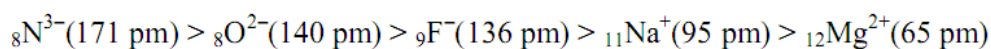
Τα HClO₂ και HBrO₂ αναμένεται λοιπόν να είναι ισχυρότερα οξέα σε σχέση με το HClO, διότι όπως φαίνεται και στις δομές Lewis επιτυγχάνεται αποτελεσματικότερη διασπορά του αρνητικού φορτίου στο ανιόν ([OCIO]⁻ και [OBrO]⁻) δεδομένου ότι το O είναι πιο ηλεκτραρνητικό τόσο από το Cl όσο και από το Br (O>Cl>Br). Μεταξύ HClO₂ και HBrO₂ το HClO₂ αναμένεται να είναι ισχυρότερο οξύ λόγω του ότι το Cl είναι πιο ηλεκτραρνητικό.

Συνεπώς είναι: **HBrO < HBrO₂ < HClO₂**.

(β) Το Se βρίσκεται κάτω από το S στην Ομάδα 6A του Π.Π. Επειδή μέσα σε μια ομάδα η ισχύς των υδριδίων H_nX ως οξέων αυξάνεται παράλληλα με το μέγεθος των ατόμων, θα είναι H₂Se > H₂S. Μέσα σε μια περίοδο του Π.Π., η ισχύς των οξέων H_nX αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά, παράλληλα με την ηλεκτραρνητικότητα (χ) των ατόμων X. Επειδή χ_{Br} > χ_{Se}, θα είναι HBr > H₂Se.

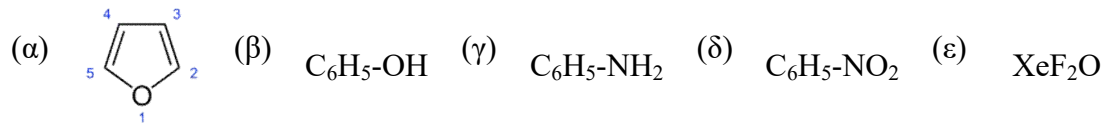
Η τελική σειρά λοιπόν είναι: **H₂S < H₂Se < HBr**

ii) Οι δεδομένες ενώσεις είναι ιοντικές και τα ιόντα που τις αποτελούν είναι τα Mg²⁺, N³⁻, Na⁺, O²⁻ και F⁻. Τα ιόντα αυτά είναι ισοηλεκτρονικά μεταξύ τους (10 ηλεκτρόνια) και έχουν την ηλεκτρονική δομή του Ne. Η ιοντική ακτίνα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ατομικού αριθμού Z, δηλαδή όσο περισσότερα πρωτόνια (θετικά φορτία) έχει ο πυρήνας, τόσο ισχυρότερα θα έλκονται τα 10 ηλεκτρόνια και τόσο μικρότερη θα είναι η ιοντική ακτίνα ⇒



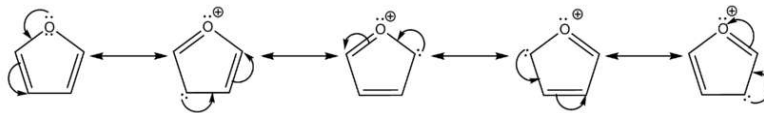
9^η Άσκηση

Γράψτε τις δομές συντονισμού των παρακάτω ενώσεων:

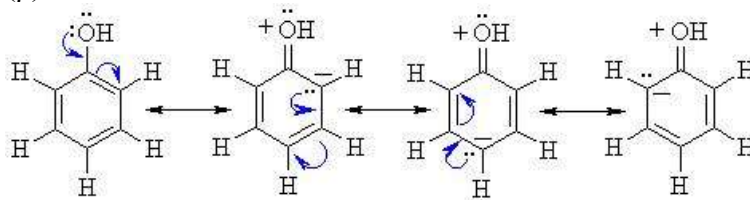


Απάντηση

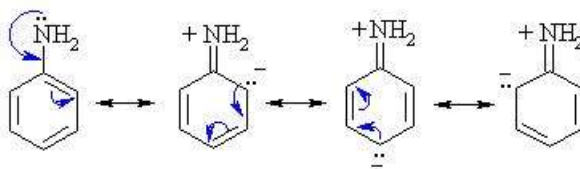
(α)



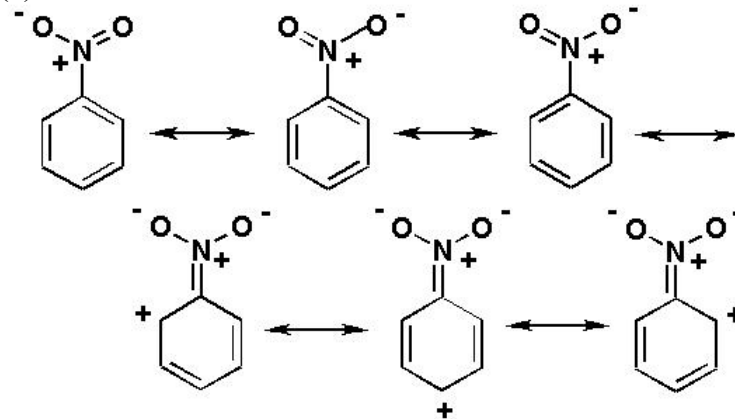
(β)



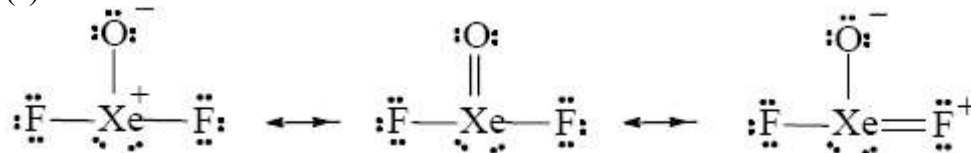
(γ)



(δ)

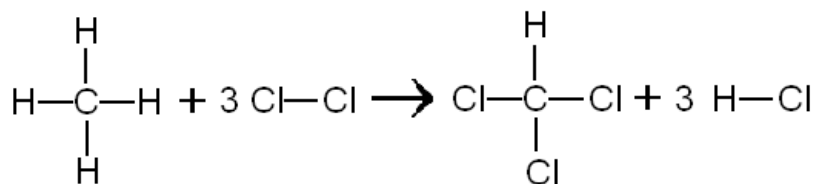


(ε)



10^η Άσκηση

Να υπολογισθεί η θερμότητα της αντίδρασης, ΔH , για το σχηματισμό του χλωροφορμίου.



Δίνονται: $\Delta H_{\text{C-H}} = 413 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{Cl-Cl}} = 243 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{H-Cl}} = 427 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{\text{C-Cl}} = 339 \text{ kJ/mol}$.

Θεωρείστε ότι όλοι οι δεσμοί των αντιδρώντων διασπώνται και όλοι οι δεσμοί των προϊόντων σχηματίζονται.

Απάντηση

Με βάση τα δεδομένα, για τη διάσπαση των δεσμών των αντιδρώντων έχουμε ότι:

$$4 \times \text{C-H} = (4 \text{ mol}) \times (413 \text{ kJ/mol}) = 1652 \text{ kJ}$$

$$3 \times \text{Cl-Cl} = (3 \text{ mol}) \times (243 \text{ kJ/mol}) = 729 \text{ kJ}$$

$$\Sigma \Delta H^0_{\text{διάσπασης}} = 2381 \text{ kJ}$$

Η συνολική ενέργεια σχηματισμού των δεσμών είναι:

$$3 \times \text{C-Cl} = (3 \text{ mol}) \times (-339 \text{ kJ/mol}) = -1017 \text{ kJ}$$

$$3 \times \text{H-Cl} = (3 \text{ mol}) \times (-427 \text{ kJ/mol}) = -1281 \text{ kJ}$$

$$1 \times \text{C-H} = (1 \text{ mol}) \times (-413 \text{ kJ/mol}) = -413 \text{ kJ}$$

$$\Sigma \Delta H^0_{\text{σχηματισμού}} = -2711 \text{ kJ}$$

Άρα, η συνολική μεταβολή της ενθαλπίας της αντίδρασης ΔH θα είναι:

$$\Delta H_{\text{αντ}} = \Sigma \Delta H^0_{\text{διάσπασης}} - \Sigma \Delta H^0_{\text{σχηματισμού}} = 2381 \text{ kJ} + (-2711 \text{ kJ}) = -330 \text{ kJ}$$