

ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ Ι

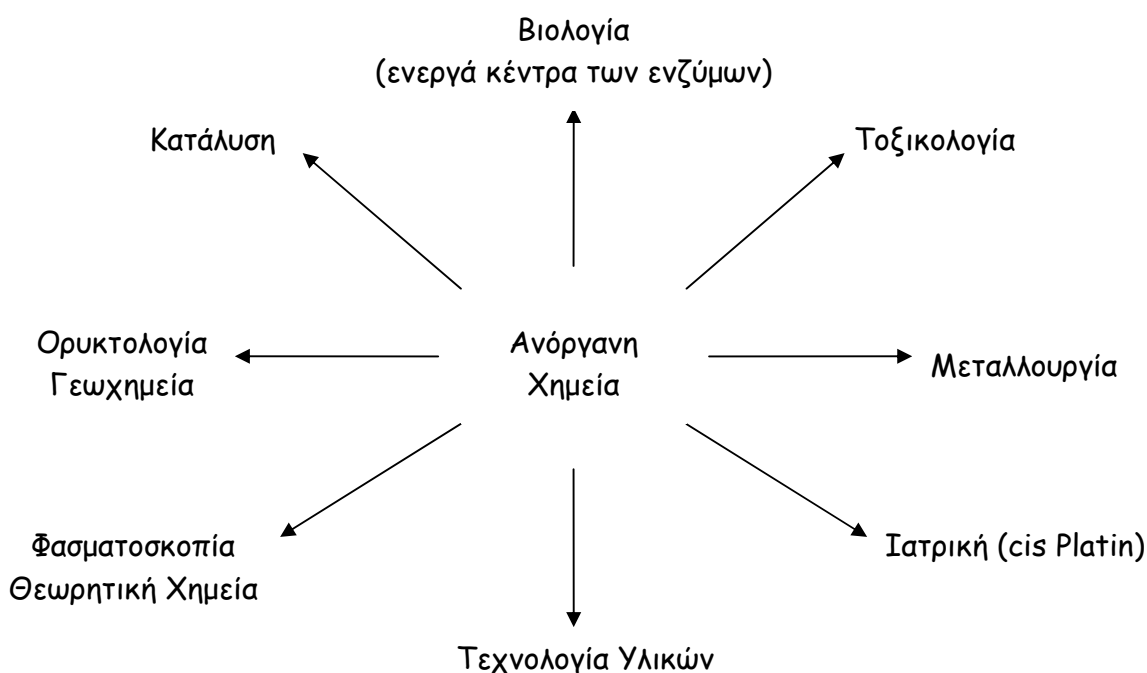
Διδάσκων: Κώστας Δημάδης

e-mail: demadis@chemistry.uoc.gr

Τηλέφωνο: 2810-545051

Εισαγωγή

Η Ανόργανη χημεία σε σχέση με τις άλλες επιστήμες...



Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα η Ανόργανη χημεία είναι άμεσα συνδεδεμένη με πολλές από τις σύγχρονες επιστήμες.

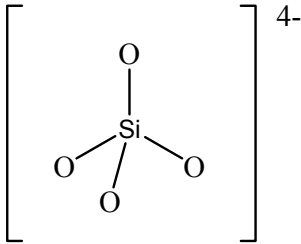
Τι είναι αυτό που κάνει την ανόργανη χημεία τόσο σημαντική;

Αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι από τη συνολική μάζα της γης (περίπου 6×10^{24} kg) μόνο 1 μόριο στα 1.000.000.000 (10^9) είναι βιολογικής ή οργανικής φύσης. Αυτό οφείλεται στο ότι το 1/3 της μάζας της γης είναι στον πυρήνα (κράματα Fe/Ni) και 2/3 στον μανδύα. Ο φλοιός, όπου και υπάρχουν οι βιολογικοί οργανισμοί, αποτελεί το 0,5 % της συνολικής μάζας του πλανήτη.

Στο φλοιό της γης υπάρχουν πολύ μεγάλες ποσότητες σιδήρου (Fe), αλουμινίου (Al), μαγνησίου (Mg) και μικρότερες ποσότητες μολυβδαινίου (Mo), βολφραμίου (W) και κασσιτέρου (Sn). Επίσης υπάρχουν μεγάλες ποσότητες ορυκτών του πυριτίου (Si) με το οξυγόνο.

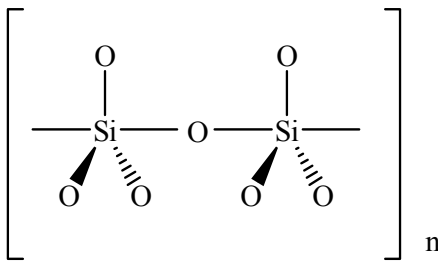
Παραδείγματα αυτών των ορυκτών είναι:

Ολιβίνης



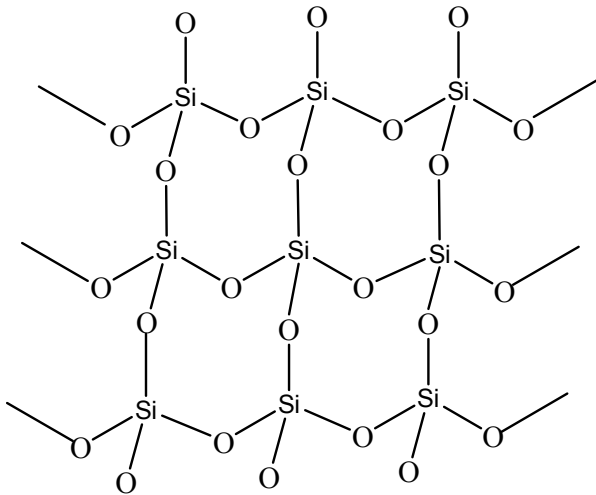
Τα τετράεδρα συγκρατούνται από σίδηρο και μαγνήσιο (Fe, Mg).

Πυρόξενος:



Πολυμερές SiO_3^{2-} το οποίο και πάλι συγκρατείται με Fe^{2+} και Mg^{2+} .

Χαλαζίας:



Ο χαλαζίας έχει τρισδιάστατο πλέγμα όπως φαίνεται στο σχήμα και έχει γενικό τύπο SiO_2 .

2. Ο αζιμουθιακός κβαντικός αριθμός $l=0,1,2,\dots,(n-1)$ που καθορίζει την τροχιακή στροφορμή του ηλεκτρονίου.
3. Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ που καθορίζει την Z συνιστώσα της τροχιακής στροφορμής.
4. Ο κβαντικός αριθμός του spin $m_s = \pm 1/2$.

Το Άτομο του Υδρογόνου (H)

Η επίλυση της εξίσωσης Schrödinger για το άτομο του υδρογόνου βοήθησε στην μελέτη του ηλεκτρονίου του. Αυτή η εξίσωση περιγράφει την κίνηση και την ενέργεια ενός ηλεκτρονίου μέσα στον «κλωβό» του ατόμου του υδρογόνου με ένα πρωτόνιο¹.

Αρχές Δόμησης

- ✓ Οι ηλεκτρονικές δομές μπορούν να περιγραφούν με το ίδιο είδος ενεργειακών επιπέδων και τροχιακών όπως στο υδρογόνο, εκτός από:
 - Καταστάσεις διαφορετικού l για συγκεκριμένο n δεν είναι εκφυλισμένες.
 - Το μέγεθος όλων των τροχιακών και η ενέργεια ελαττώνεται καθώς αυξάνει το πυρηνικό φορτίο. Έτσι για δεδομένο n η διάταξη των ενεργειακών επιπέδων είναι $E_s < E_p < E_d$.
- ✓ Είναι απόλυτα αναγκαίο να ληφθεί υπ' όψη η ιδιότητα του ηλεκτρονικού spin. Σε ένα άτομο ή μόριο δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια με όλους τους κβαντικούς αριθμούς ίδιους (**Απαγορευτική Αρχή του Pauli**).
- ✓ Από την ερμηνεία των κυματοσυναρτήσεων προκύπτει:
 - Η τροχιά των ηλεκτρονίων είναι ακαθόριστη.
 - Η ακριβής θέση του ηλεκτρονίου δεν είναι γνωστή. Γνωρίζουμε μόνο την πιθανότητα του ηλεκτρονίου να βρίσκεται σε ορισμένη περιοχή του χώρου.
 - Η παράσταση του ηλεκτρονικού νέφους δεν είναι ακριβώς σωστή, αλλά μια στατιστική απεικόνιση.
 - Το άτομο δεν έχει όρια.

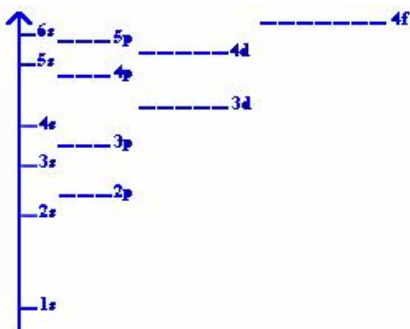
Με τους παραπάνω κανόνες καθορίζεται η κατανομή ηλεκτρονίων σε τροχιακά.

Οικοδόμηση των ατόμων βήμα προς βήμα.

Η διάταξη των ενεργειών των τροχιακών διατηρείται με την αύξηση του πυρηνικού φορτίου και προστίθενται πρωτόνια στον πυρήνα και ηλεκτρόνια στα τροχιακά, έτσι

¹ Η επίλυση της εξίσωσης του Schrödinger για άτομα με ατομικό αριθμό (Z) μεγαλύτερο του 1 γίνεται μόνο προσεγγιστικά.

ώστε να οικοδομήσουμε το επιθυμητό άτομο στη θεμελιώδη του κατάσταση, δηλαδή με την ελάχιστη ενέργεια (αρχή δόμησης Aufbau).



Ενέργεια ιονισμού

Η ενέργεια ιονισμού (ή δυναμικό ιονισμού) ορίζεται ως την ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση του εξωτερικού ηλεκτρονίου ενός ατόμου ή ιόντος στην αέρια φάση.

Η πρώτη ενέργεια ιονισμού ενός ατόμου είναι πάντα μικρότερη από τη δεύτερη η οποία με τη σειρά της είναι μικρότερη από την τρίτη.

$$EI_1 < EI_2 < EI_3 < \dots < EI_n$$

Η τάση που ισχύει γενικά στον Περιοδικό Πίνακα είναι η ενέργεια ιονισμού να αυξάνει από κάτω προς τα πάνω και από αριστερά προς τα δεξιά.

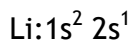
Γενικά η ενέργεια ιονισμού αυξάνει όσο αφαιρούνται ηλεκτρόνια λόγω της έλξης που δέχονται από τον πυρήνα. Η έλξη αυτή εξαρτάται από την απόσταση των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα καθώς και από την προστασία.

Προστασία και κανόνες Slater

Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο άτομο είναι ανάλογη του λόγου $\frac{z^2}{n}$ όπου z ο ατομικός αριθμός του ατόμου και n ο κύριος κβαντικός αριθμός του ηλεκτρονίου. Επειδή όμως το z αυξάνεται ταχύτερα από το n θα περιμέναμε η ενέργεια απομάκρυνσης ενός ηλεκτρονίου να αυξάνεται συνεχώς με το n . Κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει με το υδρογόνο (H) και το λίθιο (Li). Η ενέργεια ιονισμού είναι 1312 kJ/mol για το υδρογόνο και 520 kJ/mol για το λίθιο.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των ατόμων αυτών έχει ως εξής:





Τα $1s^2$ ηλεκτρόνια προστατεύουν τον πυρήνα αποτελεσματικά με αποτέλεσμα το $2s^1$ ηλεκτρόνιο να αντιμετωπίζει μέρος μόνο του συνολικού πυρηνικού φορτίου. Το πυρηνικό φορτίο το οποίο γίνεται αντιληπτό από τα ηλεκτρόνια ονομάζεται δρών ή αποτελεσματικό πυρηνικό φορτίο (z^*).

$$z^* = z - s$$

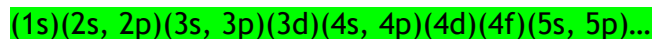
όπου z το πραγματικό πυρηνικό φορτίο και s η σταθερά προστασίας.

Κατά συνέπεια η σειρά αυξανόμενης προστασίας που προσφέρουν τα ηλεκτρόνια έχει ως εξής: $3d < 3p < 3s$. Τα $3d$ είναι λιγότερο διεισδυτικά και συνεπώς η προάσπιση που προσφέρουν είναι μικρή.

Το μέγεθος της προστασίας αυτής μπορεί να εκτιμηθεί με τους κανόνες Slater. Αν και οι κανόνες είναι προσεγγιστικοί τα συμπεράσματα που παίρνουμε από αυτούς είναι αρκετά κοντά στην πραγματικότητα και συνεπώς αρκετά χρήσιμα.

Κανόνες Slater

1. Αναγράφεται η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του στοιχείου ως εξής:



2. Σε κάθε ομάδα που βρίσκεται δεξιά της ομάδας (ns, np) τα ηλεκτρόνια δεν συνεισφέρουν στην σταθερά προστασίας.

3. Όλα τα υπόλοιπα ηλεκτρόνια στην ομάδα (ns, np) προστατεύουν το ηλεκτρόνιο σθένους με συνεισφορά 0,35 το κάθε ένα.

4. Όλα τα ηλεκτρόνια στην $n-1$ στοιβάδα προστατεύουν το ηλεκτρόνιο σθένους με συνεισφορά 0,85 το κάθε ένα.

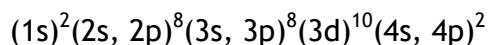
5. Όλα τα ηλεκτρόνια στην $n-2$ στοιβάδα ή χαμηλότερα προστατεύουν πλήρως το ηλεκτρόνιο σθένους δηλαδή με συνεισφορά 1 το κάθε ένα.

Όταν το ηλεκτρόνιο σθένους βρίσκεται σε nd ή nf τροχιακό οι κανόνες 4 και 5 μετατρέπονται ως εξής:

6. Όλα τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε ομάδες αριστερά της ομάδας nd ή nf συνεισφέρουν κατά 1.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Zn ($z=30$)



$$s = 1 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1 = 21,15$$

άρα το δρών πυρηνικό φορτίο είναι:

$$z^* = z - s = 30 - 21,15 = 8,85$$

Μειονεκτήματα των κανόνων Slater:

1. Θεωρεί ότι τα τροχιακά δεν έχουν κομβικά σημεία (υδρογονοειδή).
2. Για βαρέα άτομα θα έπρεπε να γίνεται χρήση του n^* αντί του n όπου n^* η κβαντική ατέλεια.

Μεγέθη ατόμων

Το μέγεθος των ατόμων στο περιοδικό σύστημα προσδιορίζεται από διαφορετικές παραμέτρους που περιλαμβάνουν τόσο τις συνθήκες όσο και τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση.

Παρ' όλα αυτά επικρατούν ορισμένες τάσεις στον περιοδικό πίνακα που αντανakλούν την επίδραση του κβαντικού αριθμού n και εκείνη του z^* στο μέγεθος του ατόμου.

Σε γενικές γραμμές η τάση που επικρατεί είναι αύξηση της ατομικής ακτίνας σε σχέση με το n . Στην τάση αυτή αντιτίθεται η επίδραση του z^* που τείνει να προκαλεί συστολή των τροχιακών. Έτσι παρατηρούνται τα παρακάτω:

1. Σε μια ομάδα του περιοδικού συστήματος το z^* αυξάνεται πολύ αργά:

H	1,0
Li	1,3
Na	2,2
K	2,2
Rb	2,2
Cs	2,2

Αποτέλεσμα των αντίθετων τάσεων του n και του z^* είναι το ατομικό μέγεθος να αυξάνεται από πάνω προς τα κάτω.

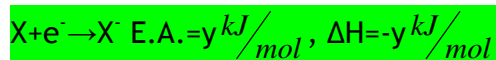
2. Σε μια δεδομένη περίοδο το z^* αυξάνεται σταθερά ενώ το n παραμένει αμετάβλητο.

Έτσι για τη δεύτερη περίοδο έχουμε:

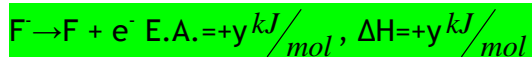
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	<u>Αποτέλεσμα είναι η συρρίκνωση του ατομικού μεγέθους από τα αριστερά προς τα δεξιά.</u>
1,3	1,95	2,6	3,25	3,9	4,55	5,2	5,85	

Ηλεκτρονιακή Συγγένεια

Η ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity, E.A.) αναφέρεται στην ενέργεια που απελευθερώνεται όταν προστίθεται ένα ηλεκτρόνιο στη στοιβάδα σθένους του ατόμου.



Οι τάσεις που επικρατούν στο περιοδικό σύστημα για την ηλεκτρονιακή συγγένεια είναι οι ίδιες με αυτές της ενέργειας ιονισμού αφού θεωρείται ότι η ηλεκτρονιακή συγγένεια αντικατοπτρίζει την ενέργεια ιονισμού ανιόντος:



Ηλεκτραρνητικότητα

Ο όρος ηλεκτραρνητικότητα αναφέρεται στην τάση που έχουν τα άτομα να προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια.

Οι τάσεις που υπάρχουν στο περιοδικό σύστημα για την ηλεκτραρνητικότητα είναι:

1. Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από αριστερά προς τα δεξιά του περιοδικού πίνακα κατά μήκος μιας περιόδου.
2. Η ηλεκτραρνητικότητα αυξάνεται από κάτω προς τα πάνω σε μια ομάδα του περιοδικού πίνακα.

Χημικοί Δεσμοί

Υπάρχει ποικιλία ειδών δεσμών και αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων. Οι τύποι των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι:

1. Ομοιοπολικός δεσμός	πολύ ισχυρός	Συγκριτικά μεγάλης εμβέλειας
2. Ιοντικός δεσμός	πολύ ισχυρός	Συγκριτικά μεγάλης εμβέλειας
3. Ιόντος - διπόλου	ισχυρός	Μικρής εμβέλειας
4. Διπόλου - διπόλου	μέτρια ισχυρός	Μικρής εμβέλειας
5. Ιόντος επαγόμενου διπόλου	ασθενής	Πολύ μικρής εμβέλειας
6. Διπόλου επαγόμενου διπόλου	ασθενής	Πάρα πολύ μικρής εμβέλειας
7. Δυνάμεις διασποράς London	πολύ ασθενείς	Πάρα πολύ μικρής εμβέλειας

Από τις παραπάνω αλληλεπιδράσεις θα μας απασχολήσουν μόνο ο ομοιοπολικός και ο ιοντικός δεσμός αφού αυτοί υπάρχουν σε χημικές ενώσεις.

Ιοντικός δεσμός

Ο ιοντικός δεσμός είναι ηλεκτροστατικής φύσεως. Καθοριστικά για τις κρυσταλλικές δομές που επιτυγχάνονται είναι το μέγεθος και ο αριθμός των συμμετεχόντων ιόντων. Η ενέργεια ενός ζεύγους ιόντων σε ιοντική ένωση δίδεται προσεγγιστικά από τη σχέση:

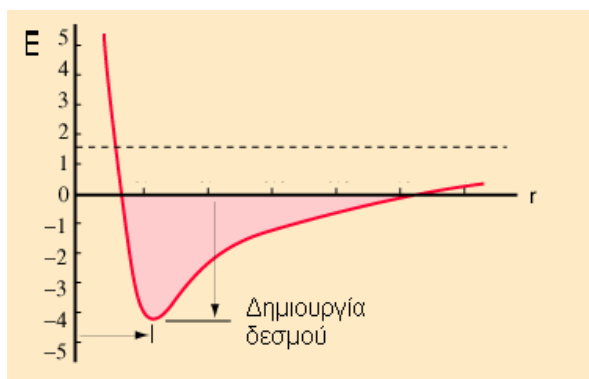
$$E = \frac{z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Όπου z^+ το θετικό φορτίο, z^- το αρνητικό φορτίο, e η ενέργεια του ηλεκτρονίου και r η ακτίνα μεταξύ των φορτίων.

Ιδιότητες των ιοντικών ενώσεων:

- ✓ Χαμηλή αγωγιμότητα.
- ✓ Υψηλά σημεία τήξης.
- ✓ Είναι εύθραυστες και σκληρές.
- ✓ Είναι διαλυτές σε πολικούς διαλύτες.

Η ενέργεια του μορίου συναρτήσει της απόστασης r μεταξύ των ατόμων φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα:



Ομοιοπολικός δεσμός

Ο δεσμός αυτός είναι ισχυρά κατευθυνόμενος λόγω της συγκεκριμένης αλληλεπικάλυψης τροχιακών προς επίτευξη μέγιστης ισχύος. Είναι πολύ ισχυρός δεσμός και καθοριστικός στην επίτευξη μοριακών δομών.

Σύμφωνα με τη Θεωρία Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory) ο ομοιοπολικός δεσμός μπορεί να εξηγηθεί μέσω της αλληλεπικάλυψης ατομικών τροχιακών και τη δημιουργία των αντίστοιχων μοριακών τροχιακών.

Έστω δύο απομονωμένα άτομα υδρογόνου με κυματοσυναρτήσεις Ψ_A και Ψ_B για τα $1s$ τροχιακά. Η κυματοσυνάρτηση του μοριακού υδρογόνου θα έπρεπε να έχει τη μορφή:

$$\Psi = \Psi_{A(1)} \times \Psi_{B(2)}$$

Με βάση την παραπάνω εξίσωση η ενέργεια σαν συνάρτηση της απόστασης θα έπρεπε να είναι -24 kJ/mol σε απόσταση 90 pm . Στην πραγματικότητα η ενέργεια είναι $E = -458 \text{ kJ/mol}$ σε απόσταση 90 pm . Από αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η παραπάνω εξίσωση είναι υπερβολική προσέγγιση.

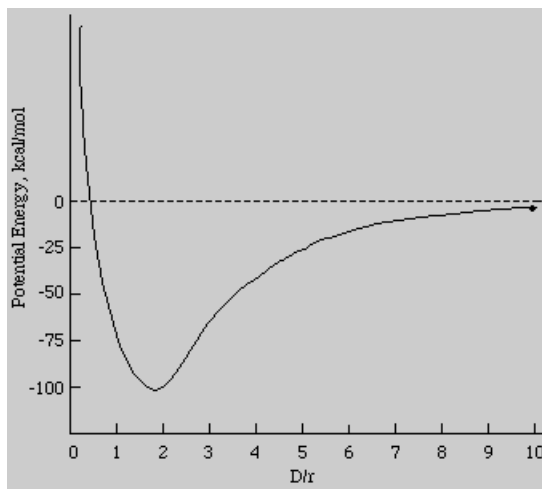
Η παραπάνω απόκλιση οφείλεται στους δύο παρακάτω λόγους:

1. Δεν μπορούμε να αριθμήσουμε τα ηλεκτρόνια.
2. Δεν μπορούμε να είμαστε σίγουροι για το ποια είναι η θέση τους σε μια δεδομένη χρονική στιγμή.

Για να επιτύχουμε τιμές πιο κοντά στην πραγματικότητα τροποποιούμε την κυματοσυνάρτηση του μορίου, οπότε αυτή παίρνει την παρακάτω μορφή:

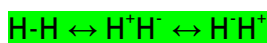
$$\Psi = \Psi_{A(1)} \times \Psi_{B(2)} + \Psi_{A(2)} \times \Psi_{B(1)}$$

Από την παραπάνω κυματοσυνάρτηση η ενέργεια υπολογίζεται σε -303 kJ/mol . Παρατηρούμε ότι η απόκλιση από την πειραματική τιμή είναι αρκετά μικρότερη. Ένα ποιοτικό διάγραμμα αυτής της λύσης είναι το παρακάτω:



Αν λάβουμε υπ' όψη μας την προστασία ή προάσπιση τότε μπορούμε να βελτιώσουμε περαιτέρω τη λύση.

Αν υποθέσουμε ότι τα ηλεκτρόνια ξοδεύουν τον ίδιο χρόνο στα δύο άτομα καταλήγουμε στο ότι:

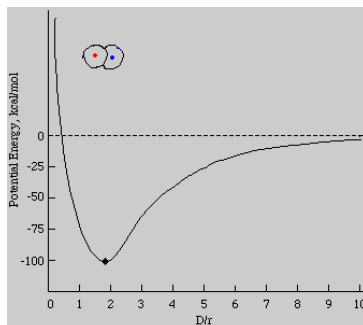


ομοιοπολική ιοντικές

Άρα συμπεραίνουμε ότι μπορούν να γίνουν βελτιώσεις αν αποσύρουμε τις διάφορες υποθέσεις.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Αν υποθέσουμε ότι έχουμε δύο πυρήνες σε απόσταση ισορροπίας όπως στο παρακάτω σχήμα



τα ηλεκτρόνια πηγαίνουν σε μοριακά τροχιακά ανάλογα με τα ατομικά τροχιακά. Προκύπτει όμως μεγάλο πρόβλημα όταν προσπαθήσουμε να λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger για βαριά άτομα. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε την προσέγγιση του Γραμμικού Συνδυασμού Ατομικών Τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO). Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, θεωρούμε τις κυματοσυναρτήσεις:

$$\Psi_{\delta} = \Psi_A + \Psi_B$$

$$\Psi_{\alpha} = \Psi_A - \Psi_B$$

Όπου α , δ αντιδεσμικό και δεσμικό τροχιακό αντίστοιχα.

Για να κατανοήσουμε την παραπάνω προσέγγιση θα πάρουμε για παράδειγμα το μόριο του υδρογόνου H_2^+ . Στο μόριο αυτό το ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το δεσμικό τροχιακό.

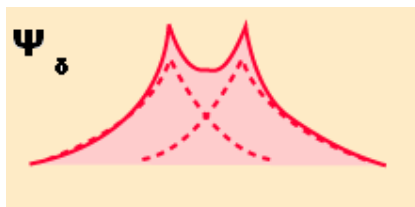
$$\Psi = \Psi_{\delta(1)} = \Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}$$

Για σύστημα δύο ηλεκτρονίων η $\Psi_{(ολική)}$ είναι γινόμενο των κυματικών συναρτήσεων για κάθε ηλεκτρόνιο.

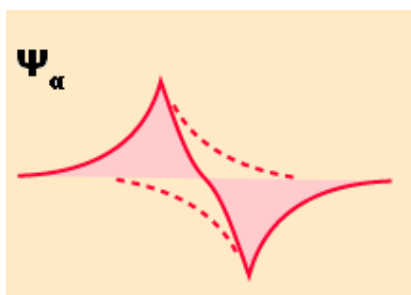
$$\Psi = \Psi_{\delta(1)} \Psi_{\delta(2)} = (\Psi_{A(1)} + \Psi_{B(1)}) (\Psi_{A(2)} + \Psi_{B(2)})$$

Τα δύο τροχιακά Ψ_{δ} και Ψ_{α} διαφέρουν.

✓ Στο Ψ_{δ} οι κυματικές συναρτήσεις των δύο ατόμων ενισχύουν η μια την άλλη στην περιοχή μεταξύ των πυρήνων.



✓ Στο Ψ_{α} οι κυματικές συναρτήσεις αφαιρούνται σχηματίζοντας κόμβο μεταξύ των πυρήνων.



Στην ουσία εμείς ενδιαφερόμαστε για τα τετράγωνα των συναρτήσεων αυτών οπότε:

