

4^η Σειρά Ασκήσεων: Εισαγωγή στους Χημικούς Δεσμούς – Δομές Lewis

Σύνοψη Θεωρίας

Στην ενότητα της θεωρίας ήρθατε σε επαφή με θεμελιώδεις έννοιες περί χημικών δεσμών. Πιο συγκεκριμένα, μάθατε ότι στην περίπτωση του ιοντικού δεσμού, ηλεκτρόνια «μεταφέρονται» από το ένα άτομο στο άλλο, ενώ στην περίπτωση του ομοιοπολικού δεσμού ζεύγη ηλεκτρονίων «μοιράζονται» μεταξύ των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό. Σε κάθε περίπτωση, τα άτομα τείνουν να αποκτήσουν πλήρη δομή οκτάδας (ή δυάδας) ηλεκτρονίων. Η σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού των ιοντικών δεσμών, καθώς και των κοινών ζευγών ηλεκτρονίων στους ομοιοπολικούς δεσμούς, γίνεται με τη σχεδίαση των δομών Lewis. Στις επόμενες ασκήσεις θα γίνει προσπάθεια να αναπτυχθεί η χημική σας διαίσθηση με τη βοήθεια των δομών Lewis καθώς θα αναπτυχθούν, μεταξύ άλλων (α) η έννοια της μεσομέρειας (resonance structures), (β) η επέκταση της στοιβάδας σθένους για μόρια που περιέχουν στοιχεία πέραν της 3^{ης} περιόδου του Περιοδικού Πίνακα και (γ) η ιδιότητα της ηλεκτραρνητικότητας, που σας επιτρέπει να εκτιμήσετε ποιο από τα άτομα που συμμετέχουν σε ένα δεσμό προσελκύει περισσότερο το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων.

Δεξιότητες που θα αποκτήσετε δια μέσου των ασκήσεων

- Να σχεδιάζετε δομές Lewis μορίων και ιόντων
- Να σχεδιάζετε δομές μεσομέρειας για ένα μόριο
- Να προβλέπετε ανάμεσα σε δύο δεσμούς ποιος έχει περισσότερο ιοντικό και ποιο περισσότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα

Λυμένα Παραδείγματα

Για την επίλυση των παραδειγμάτων θεωρούνται δεδομένες οι γνώσεις σύγχρονης ατομικής θεωρίας (1^η Σειρά Ασκήσεων) και ανάπτυξης της ηλεκτρονικής δομής και των περιοδικών ιδιοτήτων των χημικών στοιχείων (2^η Σειρά Ασκήσεων). Επίσης, θεωρείται δεδομένη και μια στοιχειώδης εξοικείωση με την ονοματολογία των χημικών ενώσεων. Ο αναγνώστης που δεν έχει εξοικειωθεί με τις γνώσεις αυτές καλείται να τις μελετήσει προσεκτικά πριν την ενασχόληση με την παρούσα σειρά ασκήσεων.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 1: Τα κατιόντα των p- και d- στοιχείων του περιοδικού πίνακα

Η δημιουργία ενός ιοντικού δεσμού προϋποθέτει την εξοικείωση με την διαδικασία σχηματισμού κατιόντων και ανιόντων, καθώς, κατά τη σύναψη του δεσμού, τα κατιόντα είναι τα στοιχεία που έχουν την τάση να δίνουν ηλεκτρόνια και τα ανιόντα να τα προσλαμβάνουν. Μια ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα στοιχεία που ανήκουν στις ομάδες με p- και d- ηλεκτρόνια σθένους.

Όταν άτομα μετάλλων που βρίσκονται στα αριστερά της ομάδας των p-στοιχείων των περιόδων 2 και 3 το πίνακα χάνουν ηλεκτρόνια σθένους, σχηματίζουν ιόντα που έχουν την ηλεκτρονική δομή του αμέσως προηγούμενου ευγενούς αερίου. Για παράδειγμα το αλουμίνιο (Al), $[\text{Ne}]3s^23p^1$, σχηματίζει το ιόν Al^{3+} και αποκτά ίδια δομή με το Νέον (Ne). Παρόλ' αυτά, όταν τα μέταλλα των p-στοιχείων της περιόδου 4 και των μεγαλύτερων αυτής χάνουν τα s- και p-ηλεκτρόνια τους, αφήνουν έναν πυρήνα ευγενούς αερίου που, επιπρόσθετα, περικλείεται από μια πλήρη υποστιβάδα d-ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα το γάλλιο σχηματίζει το ιόν Ga^{3+} με δομή $[\text{Ar}]3d^{10}$. Κατά κανόνα τα d-ηλεκτρόνια των ατόμων των p-στοιχείων συνδέονται ισχυρά με τον πυρήνα και, στις περισσότερες περιπτώσεις, δεν μπορούν να χαθούν από το άτομο για να συμμετέχουν σε ιοντικό δεσμό.

Αντίθετα, τα μέταλλα που ανήκουν στην ομάδα των d-στοιχείων (στοιχεία μετάπτωσης), όταν ο πυρήνας τους καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια, τα $(n-1)$ d-τροχιακά έχουν χαμηλότερη στάθμη ενέργειας από τα ns-τροχιακά (όπου n ο κύριος κβαντικός αριθμός). Γι' αυτό το λόγο τα ns-ηλεκτρόνια είναι αυτά που χάνονται πρώτα για το σχηματισμό του ιόντος, ακολουθούμενα από έναν μεταβλητό αριθμό των $(n-1)$ d-ηλεκτρονίων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η δομή του τρισθενούς σιδήρου, Fe^{3+} . Για να αναπαραστήσουμε τη δομή του ξεκινάμε από τη δομή στη θεμελιώδη κατάσταση του Fe, $[\text{Ar}]3d^64s^2$, και αφαιρούμε τρία ηλεκτρόνια από αυτή. Τα πρώτα δύο ηλεκτρόνια που αφαιρούνται

είναι τα 4s-ηλεκτρόνια και μετά από αυτά, το τρίτο ηλεκτρόνιο, θα αφαιρεθεί από την 3d-υποστιβάδα, δίνοντας $[\text{Ar}]3d^5$. Γενικά, πολλά μέταλλα που ανήκουν στις ομάδες των p- και d-στοιχείων έχουν μεταβλητό αριθμό ηλεκτρονίων που μπορούν να χάσουν και συνεπώς να δημιουργήσουν ιόντα με διαφορετικά σθένη.

Παράδειγμα 1: Ηλεκτρονική δομή ιόντων

Τα άλατα του Ίνδιου (III) βρίσκουν χρήση σε διάφορα συμπληρώματα διατροφής, παρά τις γνωστές παρενέργειες τους, γιατί υποστηρίζεται από τις φαρμακευτικές εταιρίες ότι ενισχύουν την ταχύτητα της μνήμης και βοηθούν στην αρμονική ισορροπία. Από την άλλη πλευρά τα άλατα του Ίνδιου (I) είναι ασταθή σε υδατικά διαλύματα και η χρήση τους αποφεύγεται σε παρόμοια προϊόντα. Αν εργάζεστε σε μια φαρμακευτική εταιρία οφείλεται να μπορείτε να διαχωρίσετε τις ιδιότητες των αλάτων αυτών. Γράψτε την ηλεκτρονική δομή (α) του In^+ και (β) του In^{3+} .

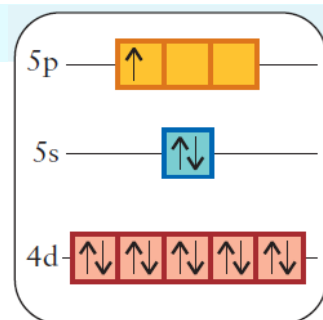
Τι αναμένουμε: Επειδή το Ίνδιο βρίσκεται στην 13^η ομάδα του Περιοδικού Πίνακα με γενική ηλεκτρονική δομή $[\text{Ευγενές Αέριο}]s^2p^1$, θα αναμένουμε την διαδοχική απώλεια του ενός p- και των δύο s-ηλεκτρονίων που θα οδηγήσουν στον αντίστοιχο σχηματισμό των δομών $[\text{Ευγενές Αέριο}]s^2$ και $[\text{Ευγενές Αέριο}]$.

Στρατηγική: Χρησιμοποιήστε τις τεχνικές που γνωρίζετε για την ανοικοδόμηση της ηλεκτρονικής δομής του ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση, με βάση τη θέση του στον Περιοδικό Πίνακα. Αφαιρέστε τα p-ηλεκτρόνια και στη συνέχεια τα s-ηλεκτρόνια (και, όπου είναι απαραίτητο τα d-ηλεκτρόνια) που απαιτούνται ώστε να προκύψουν τα ιόντα με το δοθέν σθένος.

Επίλυση

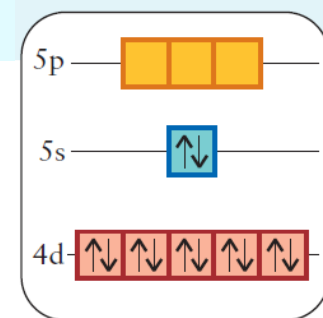
Προσδιορίζουμε αρχικά την ηλεκτρονική δομή του ατόμου στη θεμελιώδη κατάσταση.

Το Ίνδιο (In) βρίσκεται στην Περίοδο 5 και στην Ομάδα 13 του Περιοδικού Πίνακα, συνεπώς η ηλεκτρονική του δομή είναι $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$. Η κατανομή των ηλεκτρονίων σθένους στα αντίστοιχα τροχιακά δίνεται στη διπλανή εικόνα.



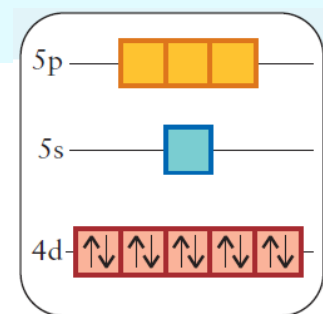
(α) Αφαιρούμε το μονήρες ηλεκτρόνιο από την 5p υποστιβάδα για να προκύψει η δομή του In^+ .

Η ηλεκτρονική του δομή είναι $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ και φαίνεται στη διπλανή εικόνα.



(β) Αφαιρούμε τα δύο ηλεκτρόνια από την 5s υποστιβάδα για να προκύψει η δομή του In^{3+} .

Η ηλεκτρονική του δομή είναι $[\text{Kr}]4d^{10}$ και φαίνεται στη διπλανή εικόνα.



Εκτίμηση αποτελέσματος: Τα δύο κατιόντα του Ίνδιου έχουν την ηλεκτρονική δομή που είχαμε προβλέψει εξ αρχής.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2: Πώς να σχεδιάσετε δομές Lewis μιας πολυατομικής ένωσης

Θεωρητική Βάση

Μια δομή Lewis θεωρείται έγκυρη μόνο όταν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους είναι χωροθετημένα ώστε να παρέχουν σε κάθε άτομο, εάν είναι εφικτό, μια οκτάδα (ή δυάδα, όπου εφαρμόζεται) ηλεκτρονίων.

Διαδικασία

Βήμα 1: Μετρήστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σθένους σε κάθε άτομο. Για ιόντα, τροποποιήστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων ώστε να ανταποκρίνεται στο σθένος τους. Διαιρέστε διά 2 το άθροισμα των ηλεκτρονίων σθένους το μορίου της ένωσης για να υπολογίσετε τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων.

Βήμα 2: Σχεδιάστε την πιο πιθανή διάταξη των ατόμων χρησιμοποιώντας τις γνωστές βέλτιστες τεχνικές. Συνοπτικά αυτές είναι:

- Τερματικό άτομο (terminal atom) ονομάζεται ένα άτομο που συνδέεται μόνο με ένα άλλο άτομο. Για παράδειγμα το H στο μεθάνιο (CH_4) είναι τερματικό γιατί κάθε υδρογόνο συνδέεται μια φορά με το άτομο C.

Γενικά, με μόνη εξαίρεση τα βοράνια (ανόργανες ενώσεις του Βόριου με το Υδρογόνο), ένα άτομο H είναι πάντα τερματικό άτομο.

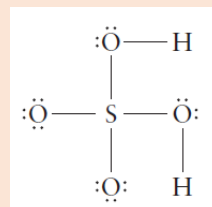
- Κεντρικό άτομο (central atom) ονομάζεται κάθε άτομο που συνδέεται με τουλάχιστον άλλα δύο άτομα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το O στο μόριο του νερού, HOH , και το άτομο του C στο μεθάνιο. Η διάταξη των ατόμων σε ένα μόριο και η ταυτότητα του κεντρικού ατόμου είναι συχνά γνωστά εξ αρχής για τα δημοφιλή μόρια. Για παράδειγμα είναι εύκολα να θυμάστε την διάταξη των ατόμων στα μόρια CH_4 , NH_3 ή H_2O .

Αν έχετε αμφιβολίες, μια καλή πρακτική για όλα τα μόρια όλων των κοινών ενώσεων (εκτός των ενώσεων του H) είναι να εκλέγεται ως κεντρικό άτομο το στοιχείο που έχει τη χαμηλότερη ενέργεια ιονισμού. Αυτή η διάταξη οδηγεί συχνά στην χαμηλότερη ενέργεια γιατί το άτομο στην κεντρική θέση θα μοιράζεται περισσότερα ηλεκτρόνια σε σχέση με την τοποθέτηση του σε τερματική θέση. Άτομα με υψηλές ενέργειες ιοντισμού δεν μοιράζονται το

ίδιο εύκολα τα ηλεκτρόνια τους και είναι πιο πιθανό να τα διατηρούν ως ασύζευκτα ζεύγη.

- Μια ακόμη εμπειρική πρόταση για την πρόβλεψη της διάταξης Lewis ενός μόριου είναι να διευθετείτε τα άτομα συμμετρικά γύρω από το κεντρικό άτομο. Για παράδειγμα η διάταξη για το SO_2 είναι OSO και όχι SOO . Μια κοινή εξαίρεση σε αυτόν τον κανόνα είναι το υποξείδιο του αζώτου, N_2O , που τα άτομα του διευθετούνται ασυμμετρικά στη διάταξη NNO .
- Άλλο ένα στοιχείο για την πρόβλεψη της διάταξης των ατόμων σε ένα μόριο είναι το γεγονός ότι, για απλές χημικές ενώσεις, το κεντρικό άτομο συνήθως αναφέρεται τρόπο στον χημικό τύπο τους και ακολουθείται από τα άτομα που κάνουν δεσμό μ' αυτό. Για παράδειγμα στη χημική ένωση με τύπο OF_2 , η διάταξη των ατόμων είναι FOF και όχι OFF . Αντίστοιχα στην ένωση με χημικό τύπο SF_6 , το άτομο του S περιβάλλεται από έξι άτομα F.

Μια εξαίρεση σε αυτό τον κανόνα είναι τα οξέα γιατί τα άτομα H γράφονται πάντα πρώτα στον χημικό τύπο, όπως για παράδειγμα στο H_2S , που έχει διάταξη HSH . Αν η ένωση που σας δίνεται είναι ένα οξοξύ (οξύ που περιέχει οξυγόνο), τότε ο όξινα υδρογονοάτομα συνδέονται με τα άτομα του οξυγόνου, που με τη σειρά τους συνδέονται με το κεντρικό άτομο. Για παράδειγμα, η διάταξη των ατόμων στο θειικό οξύ, H_2SO_4 , είναι $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ (δες εικόνα παρακάτω) και στο υποχλωρικό οξύ, HClO , η διάταξη είναι HOCl .



Βήμα 3: Τοποθετήστε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ανάμεσα σε κάθε ζεύγος ατόμων που συνδέονται με δεσμό.

Βήμα 4: Συμπληρώστε την οκτάδα (ή την δυάδα, στην περίπτωση του H) κάθε ατόμου, τοποθετώντας τα όποια εναπομείναντα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από τα άτομα. Αν δεν υπάρχουν αρκετά ζεύγη ηλεκτρονίων διαθέσιμα για τον αριθμό των ηλεκτρονίων που έχετε διαθέσιμο, σχηματίστε πολλαπλούς δεσμούς.

Βήμα 5: Αναπαραστήστε κάθε δεσμευμένο ζεύγος ηλεκτρονίων με μια γραμμή που ενώνει τα δύο άτομα που το μοιράζονται.

Για να ελέγξετε την εγκυρότητα της δομής Lewis, επιβεβαιώστε ότι κάθε άτομο διαθέτει μια οκτάδα (ή δυάδα αν είναι το H) ηλεκτρονίων. Όπως θα αναφέρουμε στη συνέχεια του φυλλαδίου, μια κοινή εξαίρεση σε αυτό τον κανόνα είναι η ύπαρξη κεντρικού ατόμου από στοιχείο που ανήκει στην 3η ή σε

μεγαλύτερη περίοδο του Περιοδικού Πίνακα. Ένα τέτοιο κεντρικό άτομο μπορεί να υποδεχτεί περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια στην στοιβάδα σθένους του (εξαιτίας των d-τροχιακών). Συνεπώς, η δομή Lewis με τη χαμηλότερη ενέργεια μπορεί να είναι μια δομή στην οποία το κεντρικό άτομο διαθέτει περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια.

Η παρούσα διαδικασία εφαρμόζεται στα επόμενα παραδείγματα.

Παράδειγμα 2: Σχεδίαση δομής Lewis μορίου ή ιόντος

Όταν εκτιμάται τις ιδιότητες μιας ένωσης, όπως είναι για παράδειγμα η ικανότητα της να λαμβάνει μέρος σε συγκεκριμένες χημικές αντιδράσεις, θα πρέπει να γνωρίζετε αν η βέλτιστη περιγραφή ενός μορίου της ένωσης προκύπτει με απλούς ή πολλαπλούς δεσμούς. Γράψτε τη δομή Lewis (α) του νερού, H_2O , (β) της μεθανάλης (φορμαλδεΐδη), H_2CO και (γ) του ιόντος χλωρίτη ClO_2^- .

Τι αναμένουμε: Χωρίς την απαραίτητη εμπειρία, είναι μάλλον υπερβολικό να αναμένετε πως θα είναι οι δομές Lewis. Καθώς εξοικειώνεστε, μέσα από τις ασκήσεις, θα γίνεται όλο και πιο εύκολο να σχεδιάζετε τις δομές Lewis χωρίς να ακολουθείτε τη συστηματική προσέγγιση που αναφέραμε παραπάνω.

Στρατηγική: Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2»

Επίλυση

	H ₂ O	H ₂ CO	ClO ₂ ⁻
Βήμα 1: Μετρήστε τα ηλεκτρόνια σθένους και συνυπολογίστε το σθένος των ιόντων (όπου υπάρχουν)	1 + 1 + 6 = 8	1 + 1 + 4 + 6 = 12	7 + 6 + 6 + 1 = 20
Μετρήστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων	4	6	10
Βήμα 2: Διατάξτε τα άτομα	H O H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} - \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	O Cl O
Βήμα 3: Τοποθετήστε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ανάμεσα σε κάθε δυάδα ατόμων	H : O : H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{C} : \text{O} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	O : Cl : O
Βήμα 4: Υπολογίστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων που δεν έχουν τοποθετηθεί στη δομή.	:: (2)	::: (3)	::: (8)
Συμπληρώστε τις οκτάδες με τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων. Αν δεν υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια για να παρέχουν σε κάθε άτομο την οκτάδα ηλεκτρονίων με απλούς δεσμούς, χρησιμοποιήστε πολλαπλούς δεσμούς.	H : $\ddot{\text{O}}$: H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{C} :: \ddot{\text{O}} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} : \text{Cl} : \text{O} \\ \\ \text{O} : \text{Cl} : \text{O} \end{array} \quad \text{[]}^-$
Βήμα 5: Αναπαραστήστε τους δεσμούς με γραμμές.	H — $\ddot{\text{O}}$ — H	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} = \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{O} : \text{Cl} : \text{O} \quad \text{[]}^-$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Παρατηρήστε ότι η μεθανάλη δεν διαθέτει αρκετά ηλεκτρόνια για να επιτύχει συμπληρωμένη οκτάδα σθένους χωρίς την εισαγωγή του διπλού δεσμού.

Παράδειγμα 3: Σχεδίαση δομής Lewis μορίων με περισσότερα από ένα κεντρικά άτομα

Οι χημικοί και οι μηχανικοί που εργάζονται με οργανικές ενώσεις, συνεχώς εξετάζουν τις αλλαγές στις οποίες υποβάλλονται τα οργανικά μόρια στη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης. Σε αυτή τους την ενασχόληση είναι πάντα χρήσιμο να σκιαγραφούν και να σχεδιάζουν τις αλλαγές αυτές με τη βοήθεια δομών Lewis.

Γράψτε τη δομή Lewis για το αιθανικό (ή οξικό) οξύ, CH_3COOH , το καρβοξυλικό οξύ που είναι υπεύθυνο για την αιχμηρή γεύση που έχει το ξύδι. Ο χημικός τύπος του αιθανικού οξέος υποδηλώνει ότι το μόριο του αποτελείται από μια ομάδα CH_3- και μια ομάδα $-\text{COOH}$.

Τι αναμένουμε: Μπορεί κανείς να υποθέσει με όσα αναφέρθηκαν πιο πάνω (Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2) στην ομάδα $-\text{COOH}$ και τα δύο άτομα O συνδέονται με το ίδιο κεντρικό άτομο C, και ότι ένα από αυτά θα συνδέεται με το τερματικό άτομο H. Για την ομάδα CH_3- κατ' αναλογία με τη δομή του μεθανίου (CH_4) θα αναμένουμε ότι τα τρία άτομα H θα συνδέονται με το κεντρικό άτομο C. Τέλος, στη δομή του οξέος αναμένουμε τα δύο άτομα άνθρακα να συνδέονται μεταξύ τους.

Στρατηγική: Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2»

Επίλυση

Βήμα 1: Μετρήστε τα ηλεκτρόνια σθένους και συνυπολογίστε το σθένος των ιόντων (όπου υπάρχουν)

Μετρήστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων

Βήμα 2: Διατάξτε τα άτομα (οι δεσμοί μεταξύ ατόμων εμφανίζονται με γκρι πλαίσια)

Βήμα 3: Τοποθετήστε ένα ζεύγος ηλεκτρονίων ανάμεσα σε κάθε δυάδα ατόμων

Βήμα 4: Υπολογίστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων που δεν έχουν τοποθετηθεί στη δομή.

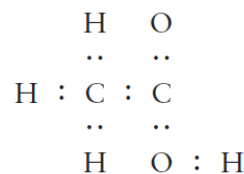
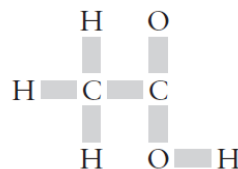
Συμπληρώστε τις οκτάδες με τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων. Αν δεν υπάρχουν αρκετά ηλεκτρόνια για να παρέχουν σε κάθε άτομο την οκτάδα ηλεκτρονίων με απλούς δεσμούς, χρησιμοποιήστε πολλαπλούς δεσμούς.

Βήμα 5: Αναπαραστήστε τους δεσμούς με γραμμές.

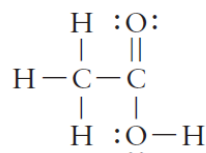
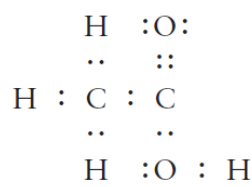


$$4 + (3 \times 1) + 4 + 6 + 6 + 1 = 24$$

12



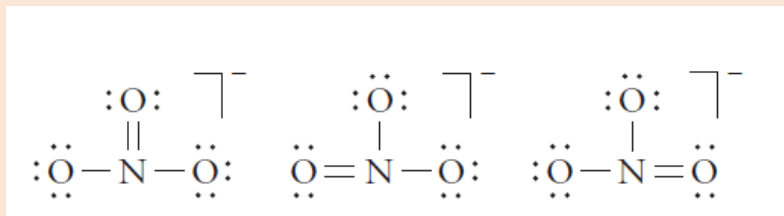
: : : : (5 ζεύγη)



Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως αναμενόταν, οι δύο ομάδες του αιθανικού οξέος έχουν τις δομές Lewis που προβλέψαμε. Με την κατάλληλη πρακτική, σε σύντομο διάστημα θα μπορείτε να αναγνωρίζετε κοινές διατάξεις ατόμων σε πολλά οργανικά (και ανόργανα) μόρια.

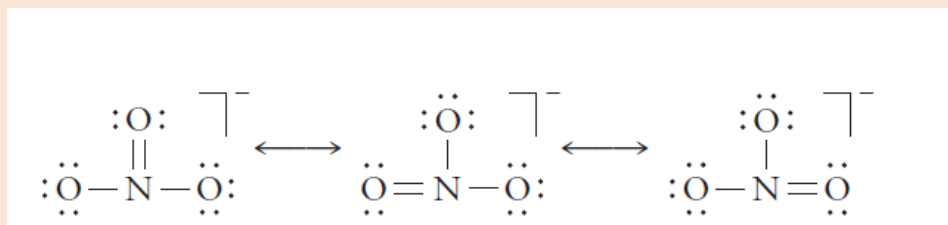
Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 3: Μεσομέρεια (Resonance)

Υπάρχουν μόρια ή ιόντα που δεν περιγράφονται επαρκώς από μια και μοναδική δομή Lewis. Για παράδειγμα, ας εξετάσουμε το νιτρικό ιόν, NO_3^- , το οποίο, με τη μορφή του νιτρικού κάλλιου, χρησιμοποιείται στα πυροτεχνήματα και στα λιπάσματα. Οι τρεις δομές Lewis που παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα διαφέρουν μόνο ως προς τη θέση του διπλού δεσμού και όλες είναι ισοδύναμες και αντιστοιχούν στην ίδια ενεργειακή κατάσταση.



Αν μόνο μια από τις εικονιζόμενες δομές ήταν σωστή, θα αναμέναμε το νιτρικό ιόν να εμφανίζει δύο επιμήκεις απλούς δεσμούς έναν, βραχύ, διπλό δεσμό (καθώς ένας διπλός δεσμός είναι πάντα βραχύτερος από έναν απλό δεσμό ανάμεσα στα ίδια είδη ατόμων). Παρ' όλα αυτά, λεπτομερείς μετρήσεις έχουν δείξει ότι τα μήκη δεσμών στο νιτρικό ιόν είναι όλα ίσα. Όντας στα 124 pm, είναι ελαφρώς μακρύτεροι από έναν τυπικό διπλό δεσμό $\text{N}=\text{O}$ (120 pm) αλλά βραχύτεροι από ένα τυπικό μονό δεσμό (140 pm). Συνεπώς η τάξη δεσμού του νιτρικού ιόντος είναι μεταξύ 1 (που αντιστοιχεί σε έναν μονό δεσμό) και 2 (που αντιστοιχεί σε έναν διπλό δεσμό).

Επειδή και οι τρεις δεσμοί έχουν αποδειχτεί ισοδύναμοι πειραματικά, ένα βελτιωμένο μοντέλο για το νιτρικό ιόν, θα περιγραφόταν από μια μείξη και των τριών δομών Lewis, με κάθε δεσμό να έχει ενδιάμεσες ιδιότητες μεταξύ μονού και διπλού δεσμού. Αυτή η μείξη δομών, που ονομάζεται μεσομέρεια, απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα με την χρήση των δικέφαλων βελών.



Οι αναμειγμένη δομή λέγεται και υβριδικό μεσομέρειας (resonance hybrid) των συγκεκριμένων δομών Lewis. Εδώ θα πρέπει να καταστεί σαφές ότι ένα μόριο δεν μεταπίπτει από τη μια δομή στην άλλη. Μια υβριδική δομή θεωρείται μείγμα των δομών που την αποτελούν. Με άλλα λόγια, οι τρεις δομές μεσομέρειας δεν υπάρχουν σαν πραγματικά μόρια – αποτελούν έναν απλό τρόπο για να δείξουμε ότι το προς μελέτη μόριο περιγράφεται καλύτερα σαν μείγμα των δομών και ότι τα ηλεκτρόνια εκτείνονται γύρω από όλη την επιφάνεια του μορίου.

Παράδειγμα 4: Σχεδίαση δομής Lewis μορίων με περισσότερα από ένα κεντρικά άτομα

Το στρατοσφαιρικό όζον, O_3 , προστατεύει τη ζωή στη Γη από την επιβλαβή υπεριώδη ακτινοβολία του Ήλιου. Υποθέστε ότι εργάζεστε ως Μηχανικός Περιβάλλοντος με ειδικευση στην Χημεία της Ατμόσφαιρας. Για να κατανοήσετε της φασματομετρικές και δομικές ιδιότητες του όζοντος, θα πρέπει να γνωρίζεται την διάταξη των ηλεκτρονίων στο μόριο του.

Προτείνετε δύο δομές Lewis που συνεισφέρουν εξίσου στη δομή μεσομέρειας του μορίου του O_3 . Πειραματικές μετρήσεις δείχνουν ότι τα μήκη των δύο δεσμών είναι ίσα.

Τι αναμένουμε: Θα αναμένετε ότι οι δομές που θα σχεδιάσετε θα διαφέρουν ως προς τη θέση του πολλαπλού δεσμού.

Στρατηγική: Ακολουθήστε τα βήματα που περιγράφονται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2» για να σχεδιάσετε μια δομή Lewis. Παρατηρώντας την, κρίνετε στη συνέχεια αν υπάρχει και κάποια άλλη ισοδύναμη δομή που προκύπτει από την ανταλλαγή ενός μονού δεσμού με ένα διπλό ή έναν τριπλό δεσμό. Αν ναι, αναπαραστήστε την πραγματική δομή σαν ένα υβριδικό μεσομέρεια αυτών των δομών Lewis, όπως περιγράφεται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 3».

Επίλυση

Μετρήστε τα ηλεκτρόνια σθένους και συνυπολογίστε το σθένος των ιόντων (όπου υπάρχουν)

Μετρήστε τα ζεύγη ηλεκτρονίων

Σχεδιάστε κατά τα γνωστά τη δομή Lewis για το μόριο.

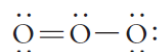
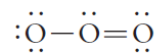
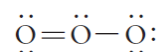
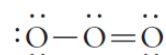
Σχεδιάστε μια δεύτερη δομή Lewis ανταλλάσσοντας τους δύο δεσμούς.

Σχεδιάστε την υβριδική δομή Lewis (μεσομέρεια).



$$6 + 6 + 6 = 18$$

$$9$$



Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως αναμενόταν, η μεσομέρεια στο όζον μπορεί να περιγραφεί με τη σχεδίαση δύο δομών Lewis που η μόνη διαφορά τους έγκειται στη θέση του διπλού δεσμού (φυσικά, με την αλλαγή της θέσης του δεσμού, τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων κατανέμονται επίσης διαφορετικά).

Ασκήσεις προς επίλυση

Για όλες τις ασκήσεις συμβουλευέστε τον Περιοδικό Πίνακα για την ηλεκτρονική δομή των ατόμων.

1. Γράψτε την αναμενόμενη ηλεκτρονική δομή των ακόλουθων ιόντων:
(α) S^{2-} , (β) As^{3+} , (γ) Ru^{3+} , (δ) Ge^{2+} , (ε) Bi^{3+} , (στ) Tl^{3+}
2. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα ακόλουθα μόρια:
(α) CCl_4 , (β) $COCl_2$, (γ) ONF , (δ) NF_3
3. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα ακόλουθα ιόντα:
(α) BH_4^- , (β) BrO^- , (γ) NH_2^-
4. Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τις ακόλουθες χημικές ενώσεις:
(α) $HCHO$, (β) CH_3OH , (γ) $H_2C(NH_2)COOH$
5. Σχεδιάστε τις δομές Lewis που συνεισφέρουν στη υβριδική δομή μεσομέρειας της ένωσης $ClNO_2$ (το N είναι το κεντρικό άτομο).
6. Ακριβώς κάποια στοιχεία χαρακτηρίζονται ηλεκτραρνητικά, κάποια μπορούν να χαρακτηριστούν και **ηλεκτροθετικά**. Ο χαρακτηρισμός ενός στοιχείου ως ηλεκτροθετικό σημαίνει ότι έχει την τάση να προσφέρει ηλεκτρόνια σθένους του με ευκολία. Συνεπώς, τα λιγότερο ηλεκτραρνητικά στοιχεία είναι ταυτόχρονα και τα περισσότερο ηλεκτροθετικά. Μπορείτε να προβλέψετε ποια είναι η τάση του ηλεκτροθετικού χαρακτήρα για τα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες;
7. Εξηγήστε με την κλασσική θεωρία Lewis τη δομή των παρακάτω ιοντικών ενώσεων MgF_2 , CaF_2 και ZrO_2 . Σε ποια από τις αυτές τις ενώσεις οι ιοντικοί δεσμοί είναι ισχυρότεροι;
8. Προβλέψτε τον χημικό τύπο της ένωσης που προκύπτει όταν άζωτο αντιδρά με φθόριο και προσδιορίστε την κατά Lewis δομή της (κλασσική θεωρία περί δεσμού). Τι είδους δεσμοί σχηματίζονται;
9. Ποιος δεσμός είναι περισσότερο πολικός:
(α) $B - Cl$ ή $C - Cl$, (β) $P - F$ ή $P - Cl$
Υποδείξτε σε κάθε περίπτωση το άτομο που έχει συγκεντρώσει το αρνητικό φορτίο.
10. Εξηγήστε με την κλασσική θεωρία Lewis τη δομή της παρακάτω ιοντικής ένωσης MgO .
11. Εξηγήστε γιατί ο ιοντικός δεσμός στο BaO είναι ισχυρότερος του ιοντικού δεσμού στο KF ;
12. Ποιοι από τους παρακάτω δεσμούς είναι πολικοί: α) $B - F$, β) $Cl - Cl$, γ) $Se - O$, δ) $H - I$; Υποδείξτε σε κάθε περίπτωση πολικού δεσμού το ηλεκτραρνητικότερο άτομο.