

4^η Σειρά Ασκήσεων: Μοριακή δομή και γεωμετρία

Σύνοψη Θεωρίας

Τα σχήματα των απλών μορίων, αλλά και τοπικά των μεγαλύτερων μορίων, μπορούν να προβλεφθούν εκτιμώντας τις απωθήσεις που αναπτύσσονται ανάμεσα σε περιοχές υψηλής πυκνότητας ηλεκτρονίων. Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα μόρια και οι λεπτομέρειες της ανάπτυξης δεσμών μπορούν να περιγραφούν με τη θεωρία δεσμών σθένους, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν ατομικά τροχιακά και με τη θεωρία μοριακών τροχιακών, σύμφωνα με την οποία τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τροχιακά που εκτείνονται γύρω από όλα τα άτομα ενός μορίου. Τα τροχιακά και οι αντίστοιχοι δεσμοί ταξινομούνται ως σ- και π- και δεσμικοί ή αντιδεσμικοί, ενώ η συστηματική κάλυψη τους από ηλεκτρόνια γίνεται με τη βοήθεια της Απαγορευτικής Αρχής του Pauli και χρησιμοποιείται για να προβλεφθεί η ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση ενός μορίου.

Δεξιότητες που θα αποκτήσετε δια μέσου των ασκήσεων

- Να εξηγείται με τη βοήθεια του μοντέλου VSEPR την ανάπτυξη δεσμών με όρους απώθησης ανάμεσα σε ηλεκτρόνια και να χρησιμοποιείται το μοντέλο VSEPR για να προβλέψετε τη διάταξη των ηλεκτρονίων και το σχήμα ενός μορίου ή ενός πολυατομικού ιόντος όταν σας δίνεται μόνο ο χημικός του τύπος.
- Να υπολογίζετε τη δομή ενός μορίου με όρους υβριδικών τροχιακών.
- Να κατασκευάζετε και να ερμηνεύετε διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών.

Λυμένα Παραδείγματα

Για την επίλυση των παραδειγμάτων θεωρούνται **δεδομένες** οι γνώσεις των προηγούμενων σειρών 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. Για την ηλεκτρονική δομή των ατόμων να συμβουλευέστε πάντα τον περιοδικό πίνακα.

Παράδειγμα 1: Πρόβλεψη σχήματος ενός απλού μορίου

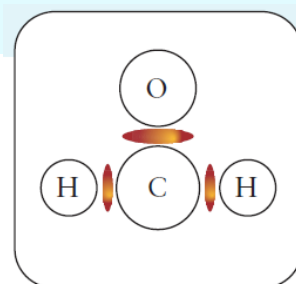
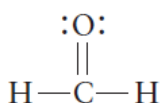
Συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά, όπως οι πολλαπλοί δεσμοί, καθορίζουν απόλυτα το σχήμα στα μόρια που τα περιέχουν. Αυτή είναι μια ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα στη βιοχημεία, όπου το σχήμα ενός μορίου μπορεί να καθορίσει τη βιολογική του λειτουργία. Το σχήμα μεγάλων βιομορίων μπορεί συχνά να προβλεφθεί μελετώντας απλούστερα μόρια που περιέχουν ίδιες δομές με αυτά. Για παράδειγμα, διαλύματα μεθανάλης (φορμαλδεΰδη, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$) χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν για την προστασία από μολύνσεις και ως συντηρητικά βιολογικών δειγμάτων. Προβλέψτε το σχήμα του μορίου της μεθανάλης.

Τι αναμένουμε: Θυμηθείτε ότι τα άτομα C σχηματίζουν συνήθως τέσσερις δεσμούς. Το κεντρικό άτομο C στη μεθανάλη έχει τέσσερις δεσμούς, συνεπώς δεν πρέπει να αναμένετε ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο.

Στρατηγική: Γράψτε τη δομή Lewis για το μόριο της μεθανάλης και ταυτοποιήστε τη διάταξη των ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο. Στη συνέχεια, σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR, θεωρήστε κάθε πολλαπλό δεσμό σαν μια οντότητα. Αναγνωρίστε στη συνέχεια το σχήμα του μορίου, με τη βοήθεια και της Εικόνα 4.2 παρακάτω.

Επίλυση

Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το μόριο της μεθανάλης.



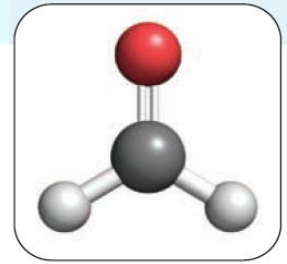
Ταυτοποιήστε την διάταξη των ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο.

Επίπεδη τριγωνική: η διάταξη των ηλεκτρονίων περιλαμβάνει τρεις περιοχές υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων και, για την ελαχιστοποίηση των απωθήσεων, το μόριο υιοθετεί μια επίπεδη τριγωνική δομή (Εικόνα 4.1).

Ταυτοποιήστε την διάταξη των ατόμων γύρω από το κεντρικό άτομο C.

Επίπεδη τριγωνική: Από τη στιγμή που δεν υπάρχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, η τελική δομή θα περιγράφεται από μια επίπεδη τριγωνική γεωμετρία.

Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως αναμέναμε για το συγκεκριμένο μόριο, δεν έχει ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο. Συνεπώς, τώρα γνωρίζετε πως, κάθε φορά

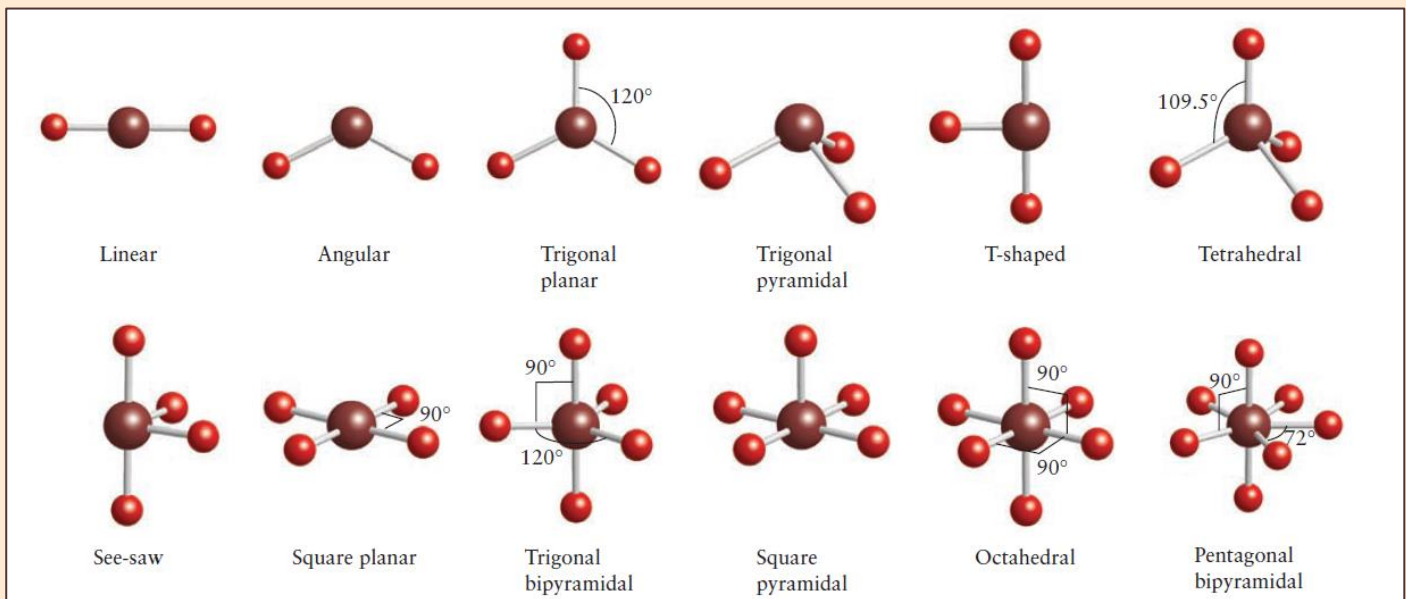


που θα συναντάτε μια ομάδα που έχει τη γενική δομή X—C—Y, όσο πολύπλοκη κι αν είναι η συνολική δομή, θα ξέρετε ότι η γεωμετρία γύρω από το κεντρικό άτομο C θα είναι επίπεδη τριγωνική.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 1: Το απλό μοντέλο VSEPR

Όταν αναφερόμαστε στο απλό ή βασικό μοντέλο VSEPR (μοντέλο απόθησης ηλεκτρονικών ζευγών στιβάδας σθένους), έχουμε την περίπτωση της γεωμετρίας μορίων με ένα κεντρικό άτομο με το οποίο δεσμεύονται όλα τα υπόλοιπα άτομα της ένωσης, χωρίς ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων. Γι' αυτά τα απλά μόρια, έχουμε την ανάπτυξη απλών γεωμετριών δομής, όπως αυτές που φαίνονται στην Εικόνα 4.1. Σε πολλές από τις παρακάτω περιπτώσεις γεωμετρίας, οι γωνίες δεσμών, δηλαδή οι γωνίες που σχηματίζονται ανάμεσα στους δεσμούς (υπολογισμένες από τις υποθετικές ευθείες γραμμές που ενώνουν τα κέντρα των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό) είναι σταθερές λόγω της συμμετρίας του μορίου. Στην Εικόνα 4.1, όπου υπάρχουν γωνίες με σταθερή τιμή λόγω συμμετρίας, επίσης αναφέρονται. Η κύρια τεχνική ανάλυσης που χρησιμοποιείται για τον πειραματικό προσδιορισμό των γωνιών δεσμών σε μικρά μόρια είναι η φασματοσκοπία, και πιο συγκεκριμένα η φασματοσκοπία περιστροφής δόνησης και περιστροφής (rotational and vibrational spectroscopy). Για μεγαλύτερα μόρια χρησιμοποιείται η περίθλαση ακτίνων X (X-Ray Diffraction).

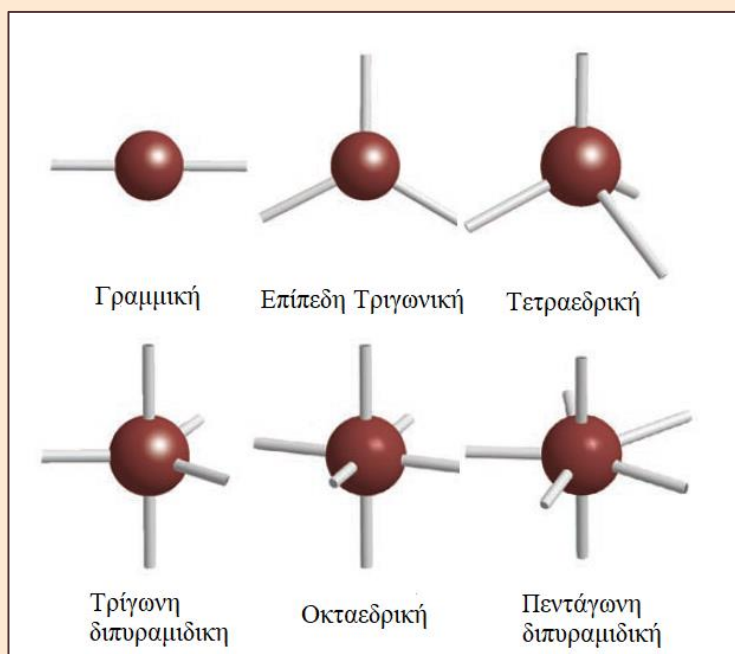
Εικόνα 4.1. Ονοματολογία και σχήμα απλών μορίων και των αντίστοιχων γωνιών δεσμών (περίπτωση γεωμετρίας χωρίς ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων). Ονοματολογία των σχημάτων (ξεκινώντας από την πρώτη σειρά, από αριστερά προς δεξιά): Γραμμική (Linear), Γωνιακή (Angular), Επίπεδη τριγωνική (Trigonal Planar), Τριγωνική πυραμιδική (Trigonal pyramidal), Σχήματος T (T-shaped), Τετραεδρική (Tetrahedral), Τετραεδρική (Tetrahedral), Σχήματος τραμπάλας (See-saw), Επίπεδη τετράγωνη (Square Planar), Τρίγωνη πυραμιδική (Trigonal bipyramidal), Τετράγωνη πυραμιδική (Square pyramidal), Οκταεδρική (Octahedral), Πεντάγωνη πυραμιδική (Pentagonal bipyramidal).



Πρακτικά, το μοντέλο VSEPR επεκτείνει τη θεωρία Lewis, η οποία δεν λαμβάνει υπόψη της στοιχεία γεωμετρίας των μορίων, όπως είδαμε στα προηγούμενα. Έτσι, πρόκειται πρακτικά για ένα μοντέλο που θεσπίζει κανόνες για τη γωνία των δεσμών, λαμβάνοντας υπόψη την απόθηση (ηλεκτροστατικής φύσης) ανάμεσα στα ηλεκτρόνια. Ο βασικός κανόνας για τα απλά μόρια είναι ότι περιοχές με υψηλή συγκέντρωση φορτίου (δεσμοί και ελεύθερα ζεύγη

ηλεκτρονίων) αλληλοαπωθούνται και για την ελαχιστοποίηση των απωθήσεων, οι περιοχές αυτές πρέπει να βρίσκονται όσο το δυνατό πιο απομακρυσμένες η μια με την άλλη, διατηρώντας παράλληλα την ίδια απόσταση από το κεντρικό άτομο. Στην Εικόνα 4.2. φαίνονται οι θέσεις που παίρνουν γύρω από ένα κεντρικό άτομο, δύο έως επτά τέτοιες περιοχές συγκέντρωσης φορτίου (είτε πρόκειται για δεσμούς, είτε για ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων). Οι περιοχές συμβολίζονται από ευθείες γραμμές που εκτείνονται από το κεντρικό άτομο προς τα έξω.

Εικόνα 4.2. Περιοχές συγκέντρωσης φορτίου σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR. Όταν έχουμε δύο περιοχές (π.χ. δύο δεσμούς ή ένα δεσμό και ένα ζεύγος ηλεκτρονίων) η συγκέντρωση είναι Γραμμική. Όταν έχουμε τρεις περιοχές (π.χ. τρεις δεσμούς ή δύο δεσμούς και ένα ζεύγος ηλεκτρονίων, ένα δεσμό και δύο ζεύγη ηλεκτρονίων κ.ο.κ.) η συγκέντρωση είναι Επίπεδη Τριγωνική κλπ.



Όπως θα παρατηρήσατε στο Παράδειγμα 1, αφού προσδιορίσαμε τη δομή Lewis, ακολούθως προσδιορίσαμε τις περιοχές συγκέντρωσης φορτίου αναζητώντας την κατάλληλη από την εικόνα 4.2 και στο τέλος αποδώσαμε μια γεωμετρία στη δομή, αναζητώντας την κατάλληλη από την εικόνα 4.1.

Παράδειγμα 2: Πρόβλεψη σχήματος μορίου με ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο

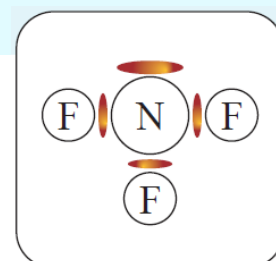
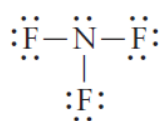
Τα σχήματα των απλών μορίων σχετίζονται συχνά με τις φυσικές τους ιδιότητες (πχ. με την πολικότητα τους) και καθώς εξελίσσονται οι χημικές σας γνώσεις θα ανακαλύψετε πόσο σημαντικό είναι να γνωρίζετε αν ένα μόριο είναι επίπεδο ή όχι. Προβλέψτε την ηλεκτρονική διάταξη και το σχήμα του μορίου του τρι-φθοριούχου αζώτου NF_3 .

Τι αναμένουμε: Ο χημικός τύπος NF_3 μας προϊδεάζει ότι το κεντρικό άτομο έχει τρεις δεσμούς. Συνεπώς, μάλλον αναμένουμε είτε μια επίπεδη τριγωνική γεωμετρία, είτε μια τρίγωνη πυραμιδική.

Στρατηγική: Γράψτε τη δομή Lewis για το μόριο της μεθανάλης και ταυτοποιήστε τη διάταξη των ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο. Προσδιορίστε τις περιοχές υψηλής πυκνότητας φορτίου γύρω από το κεντρικό άτομο με τη βοήθεια της Εικόνας 4.2. Τέλος, αναγνωρίστε την γεωμετρία του μορίου με τη βοήθεια της Εικόνας 4.1.

Επίλυση

Σχεδιάστε τη δομή Lewis

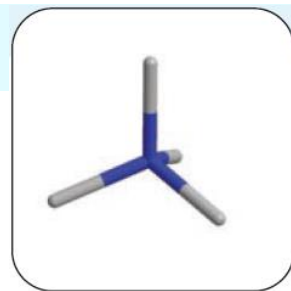


Απαριθμήστε τους δεσμούς και τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο.

Το κεντρικό άτομο N έχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων ενώ σχηματίζει και τρεις δεσμούς με τα άτομα F. Συνεπώς έχουμε **τέσσερις** περιοχές πυκνότητας φορτίου γύρω από το κεντρικό άτομο.

Αποδώστε την διάταξη των περιοχών υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας (υψηλής πυκνότητας φορτίου) σύμφωνα με την εικόνα 4.2.

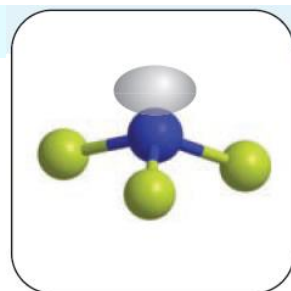
Η διάταξη των περιοχών υψηλής πυκνότητας θα είναι τετραεδρική, αφού δεν γίνεται στο μοντέλο VSEPR καμία διάκριση στη συνεισφορά δεσμών και ελευθέρων ζευγών ηλεκτρονίων.



Αναγνωρίστε το σχήμα του μορίου, λαμβάνοντας υπόψη τα άτομα μόνο.

Λόγω της παρουσίας του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων, που αποτελεί ακόμη μια περιοχή υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας, δεν μπορούμε να επιλέξουμε την επίπεδη τριγωνική δομή. Συνεπώς, η δομή του μορίου NF_3 θα πρέπει να είναι τρίγωνη πυραμιδική.

Παρατηρήστε επίσης στο διπλανό σχήμα ότι αναπαριστούμε την περιοχή που καταλαμβάνει το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Αυτό γίνεται για διευκόλυνση στην παρακολούθηση της άσκησης. Στην πραγματικότητα η συνήθης αναπαράσταση της τριγωνικής πυραμιδικής γεωμετρίας είναι όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1, όπου σε καμία γεωμετρία δεν αναπαρίστανται οι περιοχές ελευθέρων ζευγών ηλεκτρονίων. Αυτός είναι ένας ακόμη λόγος που πρέπει να είστε ιδιαίτερα προσεκτικοί στην ανάθεση γεωμετριών και είναι απαραίτητο πρώτα να υπολογίζετε την κατανομή των περιοχών υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας σύμφωνα με την Εικόνα 4.2 πριν αποφασίσετε τη μοριακή γεωμετρία.



Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2: Γραφή χημικών τύπων με το μοντέλο VSEPR

Για την διευκόλυνση της ανάθεσης μοριακών γεωμετριών είναι συχνά χρήσιμο να χρησιμοποιούμε την γενική φόρμουλα γραφής του μοντέλου VSEPR. Πρόκειται για μια σύμβαση που μας βοηθά να αναγνωρίσουμε πότε σε μια δομή περιλαμβάνονται ή δεν περιλαμβάνονται ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία όπως είδαμε πιο πάνω, είναι καθοριστικής σημασίας για την επιλογή της σωστής γεωμετρίας. Μια ένωση στη γενική φόρμουλα VSEPR γράφεται με τη μορφή AX_nE_m . Το **A** αντιπροσωπεύει το κεντρικό άτομο του μορίου, το **X** ένα άτομο που συνδέεται με το κεντρικό άτομο και το **E** ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Για παράδειγμα το μόριο BF_3 , με τρία άτομα F να συνδέονται με το κεντρικό άτομο B και χωρίς κάποιο ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο B αποτελεί παράδειγμα μιας ένωσης της μορφής AX_3 . Το θειικό ιόν από την άλλη πλευρά, SO_3^{2-} , που έχει ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο S, αποτελεί παράδειγμα μιας ένωσης της μορφής AX_3E .

Μόρια ενώσεων με την ίδια φόρμουλα VSEPR, έχουν κατά βάση ίδια διάταξη ηλεκτρονίων και ίδια γεωμετρία. Με αυτό τον τρόπο, αναγνωρίζοντας τη VSEPR μορφής είναι μια ένωση, μπορούμε άμεσα να προβλέψουμε τη γεωμετρία της (αλλά όχι απαραίτητα και τις ακριβείς τιμές των γωνιών δεσμού που καθορίζονται από τελικά τη συμμετρία).

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 3: Το ολοκληρωμένο μοντέλο VSEPR

Το μόνο ζήτημα που δεν έχουμε αναδείξει ως τώρα στη συζήτηση για το μοντέλο VSEPR είναι τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δεσμούς και ζεύγη ελευθέρων ηλεκτρονίων. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι οι γωνίες δεσμών σε μόρια που έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων είναι κατά τι μικρότερες από τις θεωρητικές τιμές που προβλέπονται. Έτσι, το μοντέλο VSEPR ολοκληρώνονται με τη θεώρηση ότι τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων έχουν πιο ισχυρά απωθητική επίδραση σε σχέση με τους δεσμούς. Ή, με πιο απλά

λόγια, τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων σπρώχνουν τα άτομα που συνδέονται με δεσμούς με το κεντρικό άτομο πιο κοντά σε αυτό. Με αυτό τον κανόνα, το μοντέλο VSEPR θεωρείται πλέον ολοκληρωμένο για το εύρος των χημικών συστημάτων που δύναται να εφαρμοστεί. Παρακάτω παρουσιάζεται η πλήρης διαδικασία που ακολουθείται για την πρόβλεψη γεωμετρίας με το μοντέλο VSEPR. Η εφαρμογή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο Παράδειγμα 3 που ακολουθεί αμέσως μετά την παρουσίαση της διαδικασίας.

Θεωρητική Βάση

Σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR οι περιοχές υψηλής συγκέντρωσης ηλεκτρονίων -δεσμοί και ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων ενός κεντρικού ατόμου σε ένα μόριο- προσανατολίζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να ελαχιστοποιούν τις μεταξύ τους απωθήσεις.

Διαδικασία

Η γενική διαδικασία για την πρόβλεψη του σχήματος (γεωμετρίας) ενός μορίου είναι η ακόλουθη:

Βήμα 1: Αποφασίστε πόσα άτομα και ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι παρόντα στο κεντρικό άτομο με τη βοήθεια της δομής Lewis του μορίου.

Βήμα 2: Αναγνωρίστε τη διάταξη των ηλεκτρονίων στο χώρο (με τη βοήθεια της Εικόνας 4.2), συμπεριλαμβάνοντας ελεύθερα ζεύγη και άτομα.

Επιπλέον θεωρήστε τη συνεισφορά ενός πολλαπλού δεσμού ισοδύναμη με τη συνεισφορά ενός μονού δεσμού.

Βήμα 3: Προσδιορίστε τη θέση των ατόμων και αναγνωρίστε τη μοριακή γεωμετρία (με τη βοήθεια της Εικόνας 4.1). Η μοριακή δομή περιγράφει μόνο τη θέση των ατόμων στον χώρο και όχι τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων.

Βήμα 4: Συνυπολογίστε την παραμόρφωση του μορίου ώστε τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων να είναι όσο το δυνατό πιο μακριά το ένα από το άλλο και από ζεύγη ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε δεσμούς. Να θυμάστε ότι η ισχύς της απώθησης ανάμεσα σε ζεύγη ηλεκτρονίων ακολουθεί τη σειρά:

Ελεύθερο Ζεύγος – Ελεύθερο Ζεύγος > Ελεύθερο Ζεύγος – Άτομο > Άτομο – Άτομο

Παράδειγμα 3: Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας

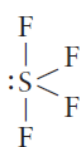
Προβλέψτε τη δομή του μορίου SF₄.

Τι αναμένουμε: Αν και ο χημικός τύπος του μορίου μας προϋποθέτει για μια τετραεδρική δομή, θυμόμαστε ότι το S συχνά χρησιμοποιεί περισσότερα τροχιακά για την σύναψη δεσμών, όποτε ενδέχεται να μας εκπλήξει.

Στρατηγική: Ακολουθούμε τη διαδικασία που αναπτύχθηκε στη διάταξη Χημικών Δεξιοτήτων 3.

Επίλυση

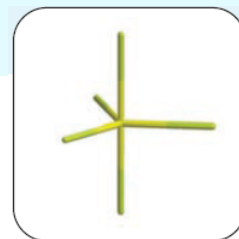
Βήμα 1: Αποφασίστε πόσα άτομα και ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων είναι παρόντα στο κεντρικό άτομο με τη βοήθεια της δομής Lewis του μορίου.



Πράγματι για το σχεδιασμό της δομής Lewis του μορίου έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε μια διευρυμένη στοιβάδα σθένους για το άτομο του S. Επειδή τα ελεύθερα ζεύγη των ατόμων F δεν παίζουν κάποιο ρόλο στη δομή δεν σημειώνονται.

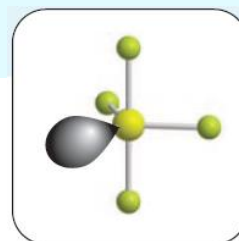
Βήμα 2: Αναγνωρίστε τη διάταξη των ηλεκτρονίων στο χώρο (με τη βοήθεια της Εικόνας 4.2), συμπεριλαμβάνοντας ελεύθερα ζεύγη και άτομα.

Στο κεντρικό άτομο του S συγκεντρώνονται πέντε περιοχές υψηλής ηλεκτρονιακής πυκνότητας (4 δεσμοί και ένα ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων). Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί η διάταξη των ηλεκτρονίων γύρω από το S θα πρέπει να είναι τρίγωνη διπυραμιδική.



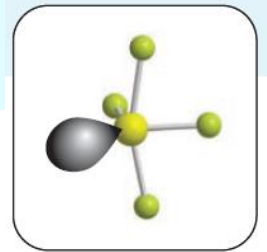
Βήμα 3: Προσδιορίστε τη θέση των ατόμων και αναγνωρίστε τη μοριακή γεωμετρία (με τη βοήθεια της Εικόνας 4.1).

Η φόρμουλα VSEPR του συγκεκριμένου μορίου είναι AX₄E. Για να ελαχιστοποιηθούν οι απωθήσεις ανάμεσα στα ζεύγη ηλεκτρονίων, το ελεύθερο ζεύγος θα λάβει θέση στο οριζόντιο επίπεδο. Κατά συνέπεια, αναμένουμε το μόριο να έχει το σχήμα τραμπάλας (See-saw).



Βήμα 4: Συνυπολογίστε την παραμόρφωση του μορίου ώστε τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων να είναι όσο το δυνατό πιο μακριά το ένα από το άλλο και από ζεύγη ηλεκτρονίων που συμμετέχουν σε δεσμούς.

Για να ικανοποιείται η παραπάνω συνθήκη περιμένουμε ότι άτομα θα απομακρύνονται ελαφρά από το ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων.



Παράδειγμα 4: Προσδιορισμός Υβριδισμού (Θεωρία Δεσμών Σθένους)

Η αναγνώριση του υβριδισμού ενός ατόμου σε ένα μόριο είναι συχνά ένας εξαιρετος οδηγός για να μαντέψετε τις χημικές αντιδράσεις που μπορεί να υποστεί και να ερμηνεύσετε τις φασματοσκοπικές του ιδιότητες.

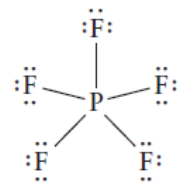
Ποιος είναι ο υβριδισμός του φωσφόρου (P) στην ένωση PF₅;

Τι αναμένουμε: Για τον σχηματισμό 5 δεσμών (όπως μας υποδεικνύει ο χημικός τύπος) απαιτούνται πέντε υβριδισμένα τροχιακά, γεγονός που σημαίνει ότι και κάποια d-τροχιακά θα συμπεριληφθούν στο μοντέλο που θα αναπτυχθεί, εκτός από τα s- και p-τροχιακά των στοιβάδων.

Στρατηγική: Προτείνετε το μοντέλο υβριδισμού ώστε να ταιριάζει με την διάταξη των ηλεκτρονίων όπως αυτή θα προβλεπόταν από το μοντέλο VSEPR, χρησιμοποιώντας N τροχιακά για να σχηματίσετε N υβριδικά τροχιακά.

Επίλυση

Βήμα 1: Σχεδιάστε τη δομή Lewis για το μόριο.



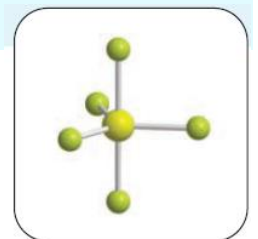
Βήμα 2: Προσδιορίστε την διάταξη των ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο.

Είναι Τριγωνική διπυραμιδική



Βήμα 3: Προσδιορίστε την μοριακή γεωμετρία.

Αφού δεν υπάρχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο, θα είναι Τριγωνική διπυραμιδική.



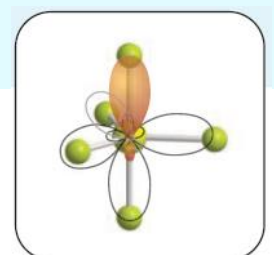
Βήμα 4: Επιλέξτε τον ίδιο αριθμό ατομικών τροχιακών, όσα και τα μοριακά τροχιακά που υπάρχουν.

Ο αριθμός των μοριακών τροχιακών που θα υπάρχουν είναι πέντε (5), όσα και τα ζεύγη ηλεκτρονίων που συμμετέχουν στο δεσμό με το κεντρικό άτομο.

Βήμα 5: Σχεδιάστε το υβριδισμένα τροχιακά, ξεκινώντας από τα s- και p- τροχιακά και συμπεριλάβετε και τα d-τροχιακά που χρειάζονται.

Η δομή του P είναι: [Ne]3s²3p³ και συνεπώς, για να σχηματίσει πέντε δεσμούς θα πρέπει να χρησιμοποιήσει το ένα 3s τροχιακό, τα τρία 3p τροχιακά και ένα από τα ανώτερης ενέργειας 3d τροχιακά.

Άρα θα έχει sp³d υβριδισμό.



Εκτίμηση αποτελέσματος: Πράγματι, όπως είχαμε προβλέψει, απαιτείται και ένα d τροχιακό για το σχηματισμό των υβριδισμένων τροχιακών.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σταθούμε στο τρόπο που προσεγγίσαμε την παραπάνω άσκηση. Η στρατηγική που επιλέξαμε βοήθησε να αναδειχθεί ένα σημαντικό γνώρισμα της χημείας: τα διάφορα μοντέλα πρόβλεψης μοριακής γεωμετρίας μέσω δεσμών που έχουν αναφερθεί δεν ακυρώνουν, ούτε έρχονται σε αντίθεση το ένα με το άλλο. Όπως είδατε, η κατανομή των ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο, σύμφωνα με όσα νωρίτερα αναφέραμε στο μοντέλο VSEPR, όχι μόνο δεν αναιρείται, αλλά μάλιστα μας έδωσε την απαραίτητη κατεύθυνση ώστε να αναπτύξουμε το μοντέλο υβριδισμού που περιγράφει βέλτιστα τη δομή του συγκεκριμένου ατόμου.

Έτσι, κάθε φορά που συναντάτε κάποιο φυσικό μοντέλο, σε οποιοδήποτε τομέα της επιστήμης ή της μηχανικής, θα πρέπει να έχετε κατά νου ότι πρόκειται για μια προσέγγιση της πραγματικότητας, με συγκεκριμένες παραδοχές και όρια εφαρμογής. Το γεγονός ότι υπάρχουν εναλλακτικά μοντέλα για το ίδιο και αυτό φαινόμενο είναι συνήθως μια ένδειξη της πολυπλοκότητας του. Ένα μοντέλο ενδέχεται να είναι ικανοποιητικό σε μια ομάδα φαινόμενο, όπως π.χ. είδαμε το μοντέλο υβριδισμού από τη θεωρία δεσμών σθένους που είναι εξαιρετικά χρήσιμο στην Οργανική Χημεία ενώ ένα άλλο να αγκαλιάζει μια ευρύτερη ομάδα φαινομένων, όπως για παράδειγμα η θεωρία των μοριακών τροχιακών, που αποτελεί σημείο αναφοράς στη σύγχρονη τεχνολογία υλικών.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 3: Το ολοκληρωμένο μοντέλο VSEPR

Το μόνο ζήτημα που δεν έχουμε αναδείξει ως τώρα στη συζήτηση για το μοντέλο VSEPR είναι τα αποτελέσματα της αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δεσμούς και ζεύγη ελεύθερων ηλεκτρονίων. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι οι γωνίες δεσμών σε μόρια που έχουν ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων είναι κατά τι μικρότερες από τις θεωρητικές τιμές που προβλέπονται. Έτσι, το μοντέλο VSEPR ολοκληρώνονται με τη θεώρηση ότι τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων έχουν πιο ισχυρά απωθητική επίδραση σε σχέση με τους δεσμούς. Ή, με πιο απλά λόγια, τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων σπρώχνουν τα άτομα που συνδέονται με δεσμούς με το κεντρικό άτομο πιο κοντά σε αυτό. Με αυτό τον κανόνα, το μοντέλο VSEPR θεωρείται πλέον ολοκληρωμένο για το εύρος των χημικών συστημάτων που δύναται να εφαρμοστεί. Παρακάτω παρουσιάζεται η πλήρης διαδικασία που ακολουθείται για την πρόβλεψη γεωμετρίας με το μοντέλο VSEPR. Η εφαρμογή της διαδικασίας παρουσιάζεται στο Παράδειγμα 3 που ακολουθεί αμέσως μετά την παρουσίαση της διαδικασίας.

Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 4: Προσδιορισμός Ηλεκτρονικής Δομής και Τάξης Δεσμού σε ομοπυρηνικά διατομικά μόρια

Θεωρητική Βάση

Όταν N ατομικά τροχιακά σθένους αλληλοεπιδρούν, σχηματίζουν N μοριακά τροχιακά. Η ηλεκτρονική δομή σε θεμελιώδη κατάσταση ενός μορίου εκτιμάται με χρήση της Αρχής της Ανοικοδόμησης μέχρι πλήρωσης όλων των ηλεκτρονίων σθένους στα διαθέσιμα μοριακά τροχιακά. Η τάξη δεσμού είναι ο συνολικός αριθμός δεσμών που συγκροτούν το μόριο.

Διαδικασία

Βήμα 1: Αναγνωρίστε όλα τα ατομικά τροχιακά στα στιβάδες σθένους των ατόμων, αγνοώντας τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν.

Βήμα 2: Χρησιμοποιήστε τα κατάλληλα ατομικά τροχιακά στιβάδας σθένους για να σχεδιάσετε τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά και

σχεδιάστε το αντίστοιχο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών.

Βήμα 3: Σημειώστε το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που είναι παρόντα στις στιβάδες σθένους των δύο ατόμων. Αν η ένωση είναι ιοντική, προσαρμόστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων ώστε να συνυπολογίζεται και το σθένος του ιόντος.

Βήμα 4: Κατανέμετε τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με την αρχή της ανοικοδόμησης (building up principle).

Βήμα 5: Για να προσδιορίσετε την τάξη του δεσμού, αφαιρέστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε αντιδεσμικά τροχιακά από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε δεσμικά τροχιακά και διαιρέστε το αποτέλεσμα διά 2.

Παράδειγμα 5: Υπολογισμός την ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση και την τάξη δεσμού σε ένα διατομικό μόριο ή ιόν

Ένας τρόπος για να κατανοήσουμε την αντιδραστικότητα μιας ένωσης είναι να μπορούμε να αναγνωρίσουμε την ενέργεια των δεσμών ανάμεσα στα άτομα που την αποτελούν. Κατά κανόνα οι ασθενείς δεσμοί μπορούν να "σπάσουν" εύκολα, δηλαδή η ένωση να συμμετάσχει σε μια χημική αντίδραση όπου θα αναδιαταχθούν τα άτομα της. Ένας οδηγός για την εκτίμηση της αντοχής ενός δεσμού είναι η τάξη δεσμού.

Να εκτιμήσετε την ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση ενός μορίου F_2 και υπολογίστε την τάξη δεσμού του.

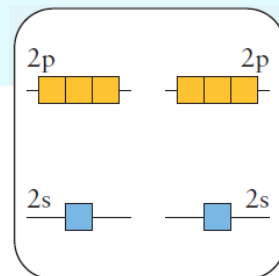
Τι αναμένουμε: Αφού η δομή Lewis ενός μορίου F_2 είναι $:\ddot{F}-\ddot{F}:$, αναμένουμε ότι η τάξη δεσμού είναι 1.

Στρατηγική: Κατασκευάστε το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών και χρησιμοποιήστε την αρχή της ανοικοδόμησης για να κατανείμετε τα ηλεκτρόνια σθένους, σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφετε στην Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 4. Στη συνέχεια υπολογίστε την τάξη δεσμού που προκύπτει από την παραπάνω κατανομή.

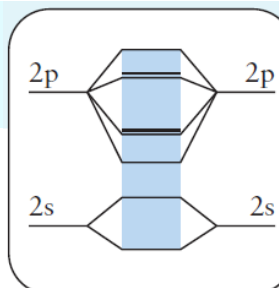
Επίλυση

Βήμα 1: Αναγνωρίστε όλα τα ατομικά τροχιακά στα στιβάδες σθένους των ατόμων, αγνοώντας τον συνολικό αριθμό των ηλεκτρονίων που περιλαμβάνουν.

Κάθε άτομο F συνεισφέρει ένα 2s τροχιακό και τρία 2p τροχιακά που αθροίζουν σε ένα σύνολο 8 τροχιακών.

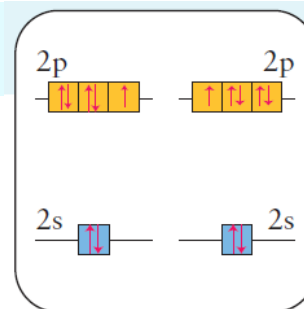


Βήμα 2: Χρησιμοποιήστε τα κατάλληλα ατομικά τροχιακά στιβάδας σθένους για να σχεδιάσετε τα δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά και σχεδιάστε το αντίστοιχο διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών.

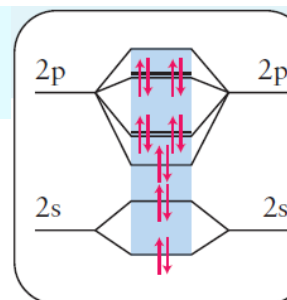
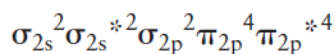


Βήμα 3: Σημειώστε το συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων που είναι παρόντα στις στιβάδες σθένους των δύο ατόμων.

$$2 \times 7 = 14$$



Βήμα 4: Κατανέμετε τα ηλεκτρόνια στα μοριακά τροχιακά σύμφωνα με την αρχή της ανοικοδόμησης



Βήμα 5: Για να προσδιορίσετε την τάξη του δεσμού, αφαιρέστε τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε αντιδεσμικά τροχιακά από τον αριθμό των ηλεκτρονίων σε δεσμικά τροχιακά και διαιρέστε το αποτέλεσμα διά 2.

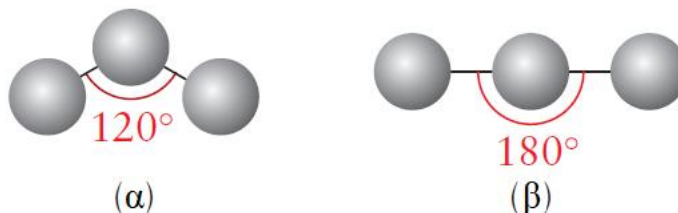
$$b = \frac{1}{2} \times [(2 + 2 + 4) - (2 + 4)] = 1$$

Εκτίμηση αποτελέσματος: Όπως περιμέναμε, το F₂ είναι ένα μόριο με μονό δεσμό, σε συμφωνία και με τη δομή Lewis που εκτιμήσαμε.

Ασκήσεις προς επίλυση

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

1. Παρακάτω αναπαρίστανται με το μοντέλο σφαιρών – ράβδων (ball-and-stick model) δύο μόρια. Σε κάθε περίπτωση αναφέρετε αν σίγουρα υπάρχουν, είναι πιθανό να υπάρχουν ή δεν μπορεί να υπάρχουν ένα ή περισσότερα ζεύγη ασύζευκτων ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο:



2. Σε ποια από τα παρακάτω μόρια με μοριακό τύπο AF_n υπάρχουν περισσότερες από μια γωνίες $F - A - F$: (α) SiF_4 , (β) PF_5 , (γ) SF_4 , (δ) AsF_3 ;
3. Για το μόριο O_3 προσδιορίστε: (α) τη γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του κεντρικού ατόμου και (β) το γεωμετρικό σχήμα του μορίου.
4. Για το μόριο IF_5 προσδιορίστε: (α) τη γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του κεντρικού ατόμου και (β) το γεωμετρικό σχήμα του μορίου.
5. Χρησιμοποιώντας δομές Lewis και το μοντέλο VSEPR, γράψτε τον VSEPR τύπο για κάθε ένα από τα ακόλουθα χημικά είδη και προβλέψτε τη γεωμετρία του: (α) τετραχλωρικό θείο, (β) τριχλωρικό ιώδιο, (γ) IF_4^- , (δ) τριοξειδίο του ξένου.
6. Αναφέρετε τον υβριδισμό του ατόμου που σημειώνεται με έντονη γραμματοσειρά σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια: (α) **Be** Cl_2 , (β) **BH** $_3$, (γ) **BH** $_4^-$, (δ) **Si** F_4 .
7. Προσδιορίστε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου στην ένωση GeH_4 . Εξηγήστε με τη θεωρία δεσμών σθένους το σχηματισμό του μορίου. Ποια είναι η γεωμετρία του μορίου;
8. Προσδιορίστε τον υβριδισμό των ατόμων N στην ένωση διαζίνη N_2H_2 . Εξηγήστε με τη θεωρία δεσμών σθένους το σχηματισμό του μορίου. Είναι το μόριο γραμμικό ή επίπεδο;
9. Ο λευκός φώσφορος, P_4 , είναι τόσο ενεργός χημικά που αναφλέγεται αυτόματα στην επαφή του με τον αέρα. Τα τέσσερα άτομα του P_4 σχηματίζουν τετράεδρο, στο οποίο κάθε άτομο P συνδέεται με άλλα τρία άτομα P. (α) Αποδώστε στο μόριο P_4 ένα μοντέλο υβριδισμού. (β) Το μόριο P_4 είναι πολικό ή μη πολικό;
10. Προσδιορίστε την τάξη δεσμού των ιόντων He_2^+ και H_2^- . Είναι τα ιόντα αυτά σταθερά;
11. Αιτιολογήστε γιατί το μήκος του δεσμού $O - O$ στο ανιόν O_2^{2-} είναι μεγαλύτερο από αυτό του δεσμού $O - O$ στο ανιόν O_2^- .
12. Σχεδιάστε ένα διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών και προσδιορίστε την τάξη δεσμού που αναμένετε για κάθε ένα από τα ακόλουθα διατομικά μόρια: (α) Li_2 ; (β) Li_2^+ ; (γ) Li_2^- . Αναφέρετε για κάθε ένα μόριο ή ιόν αν είναι παραμαγνητικό ή διαμαγνητικό. Αν είναι παραμαγνητικό, αναφέρετε τον αριθμό των ασύζευκτων ηλεκτρονίων.