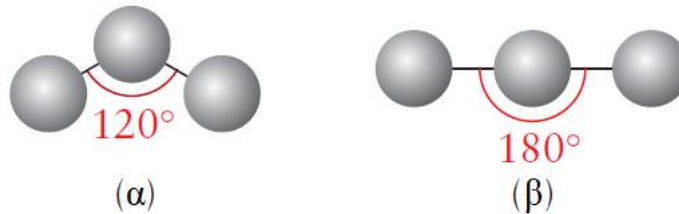


Λύσεις 4^{ης} Σειράς Ασκήσεων

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:



Στρατηγική: Σε μοριακές δομές που υπάρχουν ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, οι γωνίες που προβλέπονται από το απλό μοντέλο VSEPR αποκλίνουν από τις θεωρητικά προβλεπόμενες τιμές ώστε ελαχιστοποιηθούν οι απώσεις. Εξετάζετε συνεπώς ποιες είναι οι προβλεπόμενες τιμές, σύμφωνα με την Εικόνα 4.1 που δίνεται στο φυλλάδιο της 4^{ης} σειράς ασκήσεων και προτείνετε την κατάλληλη απάντηση.

Επίλυση

(α) Παρατηρούμε ένα τριατομικό μόριο, το οποίο όμως έχει τιμή γωνίας δεσμών ίδια με την γωνία που σχηματίζεται σε μια επίπεδη τριγωνική γεωμετρία (trigonal planar). Από αυτό μπορούμε με σχετική ασφάλεια να συμπεράνουμε ότι σίγουρα πρέπει να υπάρχει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στην περιοχή πάνω από το κεντρικό άτομο.

(β) Παρατηρούμε ένα γραμμικό, τριατομικό μόριο με ευθεία γωνία (180°) δεσμών, ακριβώς όπως θα αναμέναμε από ένα μόριο χωρίς ελεύθερο ζεύγος ηλεκτρονίων. Παρολ' αυτά δεν μπορούμε να αποκλείσουμε τελείως την πιθανότητα ύπαρξης δύο ζευγών ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο, κάθετα στην ευθεία που ορίζεται από τα τρία άτομα. Συνεπώς, δεν μπορούμε να είμαστε κατηγορηματικοί με τις πληροφορίες που μας παρέχονται και θα απαντήσουμε ότι είναι πιθανό να υπάρχουν δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων.

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 ;

Στρατηγική: Γράψτε τις ηλεκτρονικές δομές των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση. Με βάση το χημικό τύπο αποφασίστε ποια ηλεκτρόνια σθένους συμμετέχουν στη σύναψη δεσμών και ποια παραμένουν, αν υπάρχουν, ασύζευκτα ζεύγη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της Εικόνας 4.2 που δίνεται στο φυλλάδιο της 4^{ης} σειράς ασκήσεων και προτείνετε την κατάλληλη απάντηση.

Επίλυση

Ηλεκτρονική δομή Si: $[Ne]3s^23p^2$

Ηλεκτρονική δομή P: $[Ne]3s^23p^3$

Ηλεκτρονική δομή F: $[He]2s^22p^5$

Ηλεκτρονική δομή S: $[Ne]3s^23p^4$

Ηλεκτρονική δομή As: $[Ar]3d^{10}4s^24p^3$

(α) Στην ένωση SiF_4 το Si, ως κεντρικό άτομο, περιβάλλεται από 4 ζεύγη δεσμικών ηλεκτρονίων, δύο στην s- και 2 στην p-υποστιβάδα.

Συνεπώς, δεν έχει ζεύγη ασύζευκτων ηλεκτρονίων και η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του είναι **τετραεδρική** με όλες τις γωνίες F – Si – F ίσες μεταξύ τους (Εικόνα 4.2).

(β) Στην ένωση PF₅ το P, ως κεντρικό άτομο περιβάλλεται από 5 ζεύγη δεσμικών ηλεκτρονίων.

Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο ότι για το P δεν ισχύει στην ένωση αυτή ο κανόνας της οκτάδας αφού ο αριθμός των 5 δεσμών υπονοεί 5 ζεύγη ηλεκτρονίων που μοιράζονται ανάμεσα στα άτομα της ένωσης, δηλαδή το κεντρικό άτομο εμπλέκει στο δεσμό εκτός από τα 3p ηλεκτρόνια του και τα 2s επιπλέον. Αυτό σημαίνει επίσης ότι το κεντρικό άτομο δεν έχει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων.

Συνεπώς η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του είναι **τριγωνική διπυραμιδική** με τρεις γωνίες F – P – F ίσες με 120°, έξι γωνίες F – P – F ίσες με 90° και μια γωνία F – P – F ίση με 180° (Εικόνα 4.2)

(γ) Στην ένωση SF₄ το S, ως κεντρικό άτομο, περιβάλλεται από 5 ζεύγη ηλεκτρονίων, τέσσερα από τα οποία είναι δεσμικά και αντιστοιχούν στα 4 ηλεκτρόνια της 3p υποστιβάδας και το ένα ασύζευκτο, που αντιστοιχεί στο ζεύγος ηλεκτρονίων της 3s. Δηλαδή, για το S δεν ισχύει στην ένωση αυτή ο κανόνας της οκτάδας.

Από τα παραπάνω μπορούμε εύκολα να συμπεράνουμε ότι η κατανομή των ζευγών θα είναι **τριγωνική διπυραμιδική** (Εικόνα 4.2) με τρία είδη γωνιών F – S – F 120°, 90° και 180°.

(δ) Στην ένωση AsF₃ το As, ως κεντρικό άτομο περιβάλλεται από 4 ζεύγη ηλεκτρονίων, τρία από τα οποία είναι δεσμικά και αντιστοιχούν στα 3 ηλεκτρόνια της 4p υποστιβάδας και το ένα ασύζευκτο, που αντιστοιχεί στα δύο ηλεκτρόνια της 4s υποστιβάδας. Συνεπώς, η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του As είναι **τετραεδρική** με όλες τις γωνίες F – As – F ίσες μεταξύ τους.

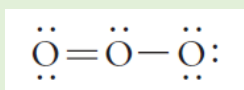
3. Για το μόριο O₃ προσδιορίστε: (α) τη γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του κεντρικού ατόμου και (β) το γεωμετρικό σχήμα του μορίου.

Στρατηγική: Γράψτε τις ηλεκτρονικές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων που συμμετέχουν στο δεσμό και στη συνέχεια σχεδιάστε τη δομή Lewis για το μόριο. Ξεχωρίστε τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων (αυτά που μοιράζονται ανάμεσα στα άτομα με δεσμούς) και, αν υπάρχουν, τα μη δεσμικά ή ασύζευκτα ζεύγη. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια της Εικόνας 4.2 που δίνεται στο φυλλάδιο της 4^{ης} σειράς ασκήσεων και προτείνετε τη γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών. Τέλος, με τη βοήθεια της Εικόνας 4.1 (στο ίδιο φυλλάδιο), προτείνετε το σχήμα της μοριακής γεωμετρίας.

Επίλυση

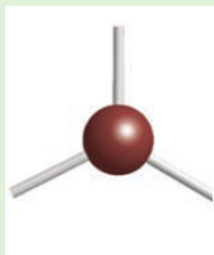
Ηλεκτρονική δομή O: [He]2s²2p⁴

Η δομή Lewis για O₃ δίνεται δίπλα.

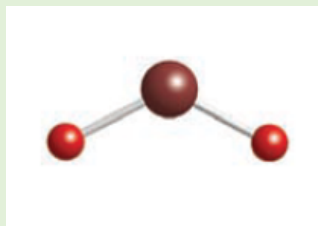


Το κεντρικό άτομο O του μορίου του O₃ περιβάλλεται από 1 απλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων, ένα διπλό δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων και από ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Υπενθυμίζεται σε αυτό το σημείο ότι μόριο του όζοντος (O₃) χαρακτηρίζεται από μεσομέρεια (3^η Σειρά Ασκήσεων, Παράδειγμα 4), όποτε η θέση του μονού και του διπλού δεσμικού ζεύγους δεν είναι σταθερή. Αυτό το γεγονός πάντως δεν περιορίζει σε κάτι την ανάλυση μας.

Συνεπώς, σύμφωνα με την θεωρία VSEPR, η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του κεντρικού ατόμου O θα είναι επίπεδη τριγωνική (υπενθυμίζεται ότι στη θεωρία VSEPR δεν γίνεται διάκριση μεταξύ μονών ή πολλαπλών δεσμών), όπως παρουσιάζεται και στην Εικόνα 4.2 (από το φυλλάδιο ασκήσεων) και επαναλαμβάνετε και εδώ:



Από την άλλη πλευρά, το σχήμα του μορίου θα είναι γωνιώδες, όπως φαίνεται παρακάτω (αλλά και στην Εικόνα 4.1 του φυλλαδίου των ασκήσεων):



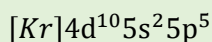
Το μόριο λαμβάνει αυτό το σχήμα γιατί όταν σχεδιάζουμε τη μοριακή γεωμετρία με το μοντέλο VSEPR, δεν περιλαμβάνουμε στο σχεδιασμό τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων αλλά μόνο τα άτομα που σχηματίζουν το μόριο. Από την άλλη πλευρά, η επίδραση των ελεύθερων ζευγών ηλεκτρονίων μπορεί να υποθεθεί από τις γωνίες των δεσμών. Έτσι, στο μόριο του O_3 , δεν επιλέγουμε μια γραμμική δομή γιατί γνωρίζουμε από το διάγραμμα Lewis ότι υπάρχει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο. Συνεπώς, για να ελαχιστοποιηθούν οι απωθήσεις ανάμεσα στα ζεύγη των ηλεκτρονίων, οι δεσμοί $O - O$ θα μετακινηθούν δίνοντας το γωνιώδες σχήμα.

4. Για το μόριο IF_5 προσδιορίστε: (α) τη γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του κεντρικού ατόμου και (β) το γεωμετρικό σχήμα του μορίου.

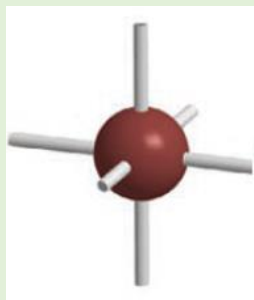
Στρατηγική: Παρόμοια με την Άσκηση 3.

Επίλυση

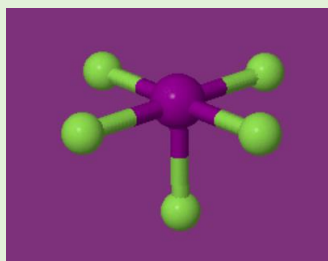
Η ηλεκτρονική δομή του F παρουσιάστηκε στην Άσκηση 2. Η δομή του I στην θεμελιώδη κατάσταση είναι:



Στην ένωση IF_5 το I ως κεντρικό άτομο περιβάλλεται από 6 ζεύγη ηλεκτρονίων, πέντε από τα οποία είναι δεσμικά και το ένα ασύζευκτο (για το I δεν ισχύει στην ένωση αυτή ο κανόνας της οκτάδας). Συνεπώς, η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών του I είναι οκταεδρική.



Το σχήμα του μορίου εξαιτίας του ενός ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων είναι τετραγωνική πυραμίδα.



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) τριοξείδιο του ζένου.

Στρατηγική: Σχεδιάζετε τις δομές Lewis όπως γνωρίζετε. Από τη δομή Lewis της κάθε ένωσης εξακριβώστε αν υπάρχουν ή όχι ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια του τμήματος «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 2: Γραφή χημικών τύπων με το μοντέλο VSEPR» της 4^{ης} Σειράς Ασκήσεων γράψτε το τύπο VSEPR κάθε ένωσης. Η γεωμετρία της δομής προβλέπεται σύμφωνα με όσα έχουν ήδη αναφερθεί στις λύσεις των ασκήσεων 3 και 4 πιο πάνω.

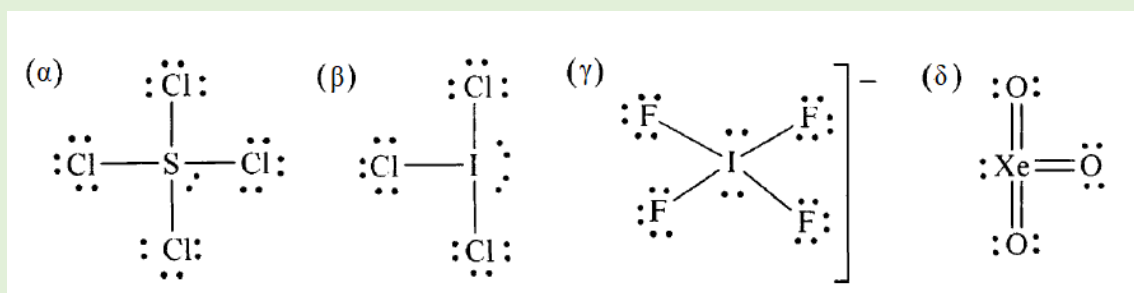
Επίλυση

Οι ηλεκτρονικές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των S, I, F και O έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενες ασκήσεις.

Η ηλεκτρονική δομή του Xe στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $[Kr]4d^{10}5s^25p^6$

Η ηλεκτρονική δομή του Cl στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $[Ne]3s^23p^5$

Οι δομές Lewis των ενώσεων είναι οι ακόλουθες:



(α) Για το κεντρικό άτομο του S δεν ισχύει ο κανόνας της οκτάδας και συμμετέχει στην ένωση και έχει πέντε ζεύγη ηλεκτρονίων γύρω του: ένα μη δεσμικό ζεύγος και τέσσερα δεσμικά που μοιράζεται με τα άτομα Cl. Συνεπώς, ο VSEPR τύπος του είναι AX₄E. Η διάταξη των ηλεκτρονικών ζευγών θα είναι τριγωνική διπυραμίδα και για λόγους ελαχιστοποίησης των απωθήσεων με τα άλλα ζεύγη, το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων θα προτιμήσει να τοποθετηθεί σε μια από τις τρεις συνεπίπεδες θέσεις (equatorial positioning). Το γεωμετρικό σχήμα του μορίου θα είναι τραμπάλα (seesaw) με μια κάποια απόκλιση των γωνιών των δεσμών (οι ακριβείς τιμές των οποίων μπορούν να εκτιμηθούν μόνο πειραματικά).

(β) Ξανά βρισκόμαστε στην περίπτωση που το κεντρικό άτομο της δομής, σε αυτή την περίπτωση το I, δεν υπακούει στο κανόνα της οκτάδας και έχει πέντε ζεύγη ηλεκτρονίων, δύο μη δεσμικά ζεύγη και τρία δεσμικά, που τα μοιράζεται με τα άτομα Cl. Συνεπώς, ο VSEPR τύπος του είναι AX₃E₂. Η διάταξη των ηλεκτρονικών ζευγών θα είναι τριγωνική διπυραμίδα και για λόγους ελαχιστοποίησης των απωθήσεων με τα άλλα ζεύγη, το μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων θα προτιμήσει να τοποθετηθεί σε μια από τις τρεις συνεπίπεδες θέσεις (equatorial positioning). Καθώς η δομή αποτελείται από τρεις δεσμούς, το γεωμετρικό σχήμα του μορίου θα είναι σε αυτή την περίπτωση Σχήμα T.

(γ) Όπως και στο ερώτημα (β), το κεντρικό άτομο του I, δεν υπακούει στον κανόνα της οκτάδας και εμπλέκει όλα τα s- και p- τροχιακά της στιβάδας σθένους στην ένωση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη ενός μονήρους ηλεκτρονίου στην p-υποστιβάδα που δημιουργεί τις συνθήκες για την πρόσληψη ενός ακόμη ηλεκτρονίου και το σχηματισμό του ανιόντος. Έτσι, η τελική δομή έχει δύο μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και τέσσερα δεσμικά, που τα μοιράζεται με τα άτομα F. Συνεπώς, ο VSEPR τύπος του είναι AX₄E₂. Η διάταξη των ηλεκτρονικών ζευγών θα είναι οκταεδρική. Για να ελαχιστοποιηθούν οι απωθήσεις μεταξύ των ζευγών ηλεκτρονίων, τα μη δεσμικά ζεύγη θα καταλάβουν δύο αντιδιαμετρικές θέσεις και το γεωμετρικό σχήμα του μορίου θα είναι επίπεδο τετραγωνικό.

(δ) Το Xe είναι ένα ευγενές αέριο, συνεπώς απαιτούνται πολύ ιδιαίτερες συνθήκες για να εμπλακεί στο σχηματισμό χημικών ενώσεων. Η συγκεκριμένη ένωση εκρήγνυται βίαια άνω των 25 °C απελευθερώνοντας αέριο O₂ και Xe. Από το χημικό τύπο του τριοξειδίου του Xe (XeO₃) μπορούμε να υποθέσουμε ότι, για τη σύναψη δεσμών, θα παρέχει τα 3 ζεύγη ηλεκτρονίων της 5p-υποστιβάδας, σχηματίζοντας διπλούς δεσμούς με τα άτομα O, κάθε ένα από τα οποία διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Επιπλέον, το ζεύγος ηλεκτρονίων της 5s-υποστιβάδας θα παραμείνει ασύζευκτο. Επομένως, καταλήγουμε σε μια δομή Lewis που έχει έξι δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων και ένα μη δεσμικό. Όμως, από τη στιγμή στο μοντέλο VSEPR δε γίνεται διάκριση ανάμεσα

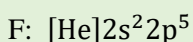
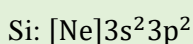
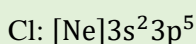
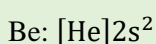
σε απλούς και πολλαπλούς δεσμούς, θεωρούμε ότι έχουμε 3 περιοχές δεσμικών ηλεκτρονίων και μια περιοχή μη δεσμικών και ο VSEPR τύπος της ένωσης είναι AX₃E. Αντίστοιχα, η διάταξη των ηλεκτρονικών ζευγών θα είναι τετραεδρική. Τέλος, το σχήμα του μορίου θα αντιστοιχεί σε μια τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία.

6. Αναφέρετε τον υβριδισμό του ατόμου που σημειώνεται με έντονη γραμματοσειρά σε κάθε ένα από τα παρακάτω μόρια: (α) **Be**Cl₂, (β) **BH**₃, (γ) **BH**₄⁻, (δ) **Si**F₄.

Στρατηγική: Για να προσδιορίσουμε τον υβριδισμό ενός ατόμου πρέπει να εξετάζουμε πάντα τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συμμετέχουν σε δεσμούς. Ο κανόνας είναι απλός: από N ατομικά τροχιακά θα προκύπτουν πάντα N υβριδισμένα τροχιακά. Π.χ. ο συνδυασμός ενός s-τροχιακού με ένα εκ των p-τροχιακών θα οδηγήσει στη δημιουργία δύο υβριδισμένων τροχιακών (1 ατομικό τροχιακό + 1 ατομικό τροχιακό = 2 υβριδισμένα τροχιακά).

Επίλυση

Οι ηλεκτρονικές δομές στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων που δίνονται είναι:



(α) Το Be θα συνδυάσει το s-τροχιακό σθένους του με ένα p-τροχιακό, σχηματίζοντας έτσι δύο υβριδισμένα τροχιακά που θα υποδεχθούν από ένα ηλεκτρόνιο σθένους της 3p-υποστιβάδας των ατόμων Cl. Συνεπώς, ο υβριδισμός του Be είναι sp.

(β) Το B θα συνδυάσει το s-τροχιακό σθένους του με 2 p-τροχιακά, σχηματίζοντας 3 υβριδισμένα τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια, που θα συνδεθούν με δεσμό με τα άτομα H. Συνεπώς ο υβριδισμός του B είναι sp².

(γ) Για να μπορέσει να υποδεχθεί 4 άτομα H, το B πρέπει να συνδυάσει το s-τροχιακό σθένους του και με τα τρία 3p-τροχιακά για να σχηματίσει 4 υβριδισμένα τροχιακά. Όμως καθώς διαθέτει μόνο 3 ηλεκτρόνια σθένους, για να σταθεροποιηθεί η δομή και να είναι συμπληρωμένα με ζεύγη όλα τα υβριδισμένα τροχιακά, απαιτείται ακόμη ένα ηλεκτρόνιο, εξ ου και ο σχηματισμός ιόντος. Κατά συνέπεια, ο υβριδισμός του B είναι sp³.

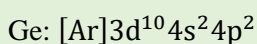
(δ) Με παρόμοιο τρόπο, όπως και στο (γ) το Si θα συνδυάσει το s-τροχιακό του με τα τρία p-τροχιακά, σχηματίζοντας 4 υβριδισμένα τροχιακά, με ένα ηλεκτρόνιο το καθένα. Κατά συνέπεια, ο υβριδισμός του Si είναι σε αυτή την περίπτωση sp³.

7. Προσδιορίστε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου στην ένωση GeH₄. Εξηγήστε με τη θεωρία δεσμών σθένους το σχηματισμό του μορίου. Ποια είναι η γεωμετρία του μορίου;

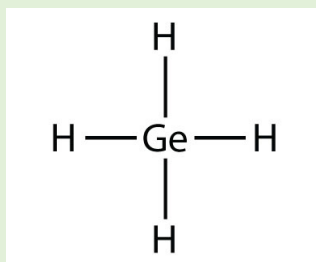
Στρατηγική: Επειδή μας ζητείται να εξηγήσουμε με τη θεωρία δεσμών σθένους το σχηματισμό του μορίου, θα πρέπει να αναπτύξουμε τους υβριδισμούς ατομικών τροχιακών που λαμβάνουν χώρα, όπως πράξαμε στην προηγούμενη άσκηση. Επιπροσθέτως, με τη βοήθεια της δομής Lewis και του πλήθους των δεσμών, θα προτείνουμε την κατάλληλη δομή για το συγκεκριμένο μόριο.

Επίλυση

Η ηλεκτρονική δομή στη θεμελιώδη κατάσταση των ατόμων που συγκροτούν το μόριο είναι:

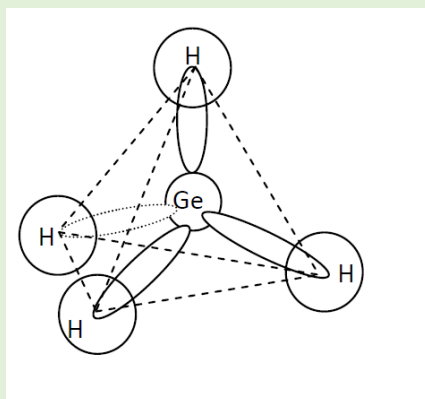


Το Ge τέσσερα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους για να σχηματίσει δεσμούς και η αντίστοιχη δομή Lewis θα είναι η ακόλουθη:



Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, το Ge πρέπει να σχηματίσει 4 σ -δεσμούς με τα 4 άτομα υδρογόνου. Άρα το s -τροχιακό και τα τρία p -τροχιακά θα σχηματίσουν τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά με μονήρη ηλεκτρόνια. Συνεπώς, ο υβριδισμός του είναι sp^3 .

Η κατανομή των ζευγών ηλεκτρονίων στο μόριο είναι τετραεδρική, ενώ δεν υπάρχουν μη δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Άρα τα sp^3 υβριδισμένα τροχιακά έχουν γεωμετρία κανονικού τετραέδρου.



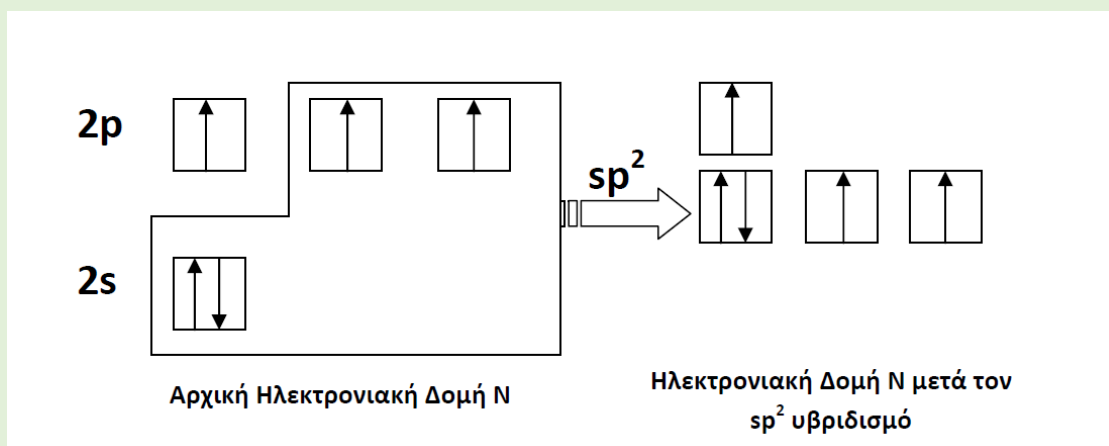
Από τα παραπάνω συνάγουμε ότι το μόριο GeH_4 έχει τετραεδρική γεωμετρική δομή.

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;

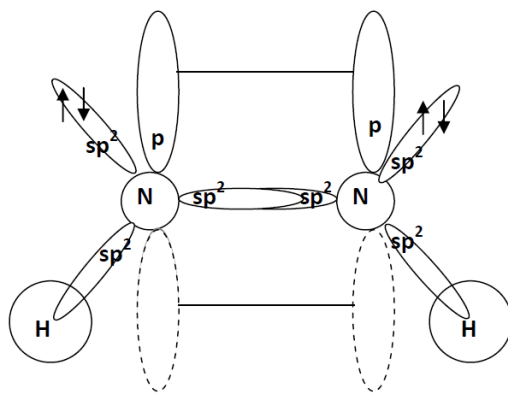
Στρατηγική: Παρόμοια με την Άσκηση 7.

Επίλυση

Το κάθε άτομο αζώτου πρέπει να σχηματίσει δύο σ -δεσμούς (ένα με το άτομο υδρογόνου και ένα με το άλλο άτομο αζώτου). Ο μόνος υβριδισμός που επιτρέπει τη δημιουργία δύο υβριδισμένων ατομικών τροχιακών με μονήρη ηλεκτρόνια είναι ο sp^2 , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Η δομή του μορίου, βάσει της θεωρίας δεσμών σθένους φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Κάθε άτομο αζώτου διαθέτει τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά το ένα εκ των οποίων διαθέτει ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Ένα sp^2 υβριδισμένο ατομικό τροχιακό επικαλύπτεται με το $1s$ ατομικό τροχιακό του H σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό N – H, ενώ το άλλο sp^2 υβριδισμένο ατομικό τροχιακό επικαλύπτεται με το sp^2 υβριδισμένο ατομικό τροχιακό του γειτονικού ατόμου αζώτου σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό N – N. Τα p ατομικά τροχιακά των δύο γειτονικών ατόμων αζώτου επικαλύπτονται σχηματίζοντας ένα π -δεσμό N – N. Επομένως, τα άτομα αζώτου ενώνονται μεταξύ τους με ένα διπλό δεσμό (ταυτόχρονος σχηματισμός ενός σ και ενός π δεσμού).

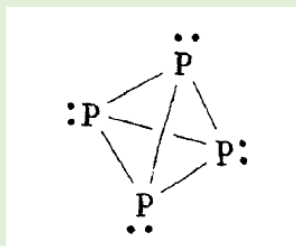
Το μόριο είναι επίπεδο (και τα τέσσερα άτομα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, όπως φαίνεται στο προηγούμενο σχήμα) επειδή η γεωμετρία των τροχιακών του sp^2 υβριδισμού είναι επίπεδη τριγωνική.

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;

Στρατηγική: Παρόμοια με τις προηγούμενες δύο ασκήσεις.

Επίλυση

Η δομή Lewis του λευκού φωσφόρου είναι η ακόλουθη:



(α) Η ηλεκτρονική δομή ενός ατόμου P στη θεμελιώδη κατάσταση είναι: $[Ne]3s^23p^3$.

Κάθε άτομο φωσφόρου συνδέεται με τα υπόλοιπα τρία (τρία δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων) και διατηρεί και ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων. Συνεπώς, κάθε άτομο P πρέπει να έχει τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά, τρία με μονήρη ηλεκτρόνια και ένα με ζεύγος ηλεκτρονίων. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο υβριδισμός στο άτομο του P είναι sp^3 .

(β) Παρότι κάθε άτομο P είναι πολικό, εξαιτίας της παρουσίας του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων, το μόριο του λευκού φωσφόρου (P_4), δεν είναι πολικό, αφού ο προσανατολισμός των μη δεσμικών ηλεκτρονίων θα είναι τέτοιος που να ελαχιστοποιεί τις απωθήσεις, δηλαδή από την εξωτερική πλευρά των ακμών του τετραέδρου.

10. Προσδιορίστε την τάξη δεσμού των ιόντων He_2^+ και H_2^- . Είναι τα ιόντα αυτά σταθερά;

Στρατηγική: Η τάξη δεσμού είναι μια ιδιότητα που υπολογίζεται από τη θεωρία μοριακών τροχιακών. Συνεπώς θα πρέπει να εφαρμόσουμε τις αρχές της θεωρίας αυτής για να αναπαραστήσουμε τους δεσμούς ανάμεσα στα διατομικά, ομοπυρηνικά μόρια που δίνονται. Χρησιμοποιήστε τις πληροφορίες που δίνονται στην «Ανάπτυξη Χημικών Δεξιοτήτων 4» του φυλλαδίου της 4^{ης} σειράς ασκήσεων.

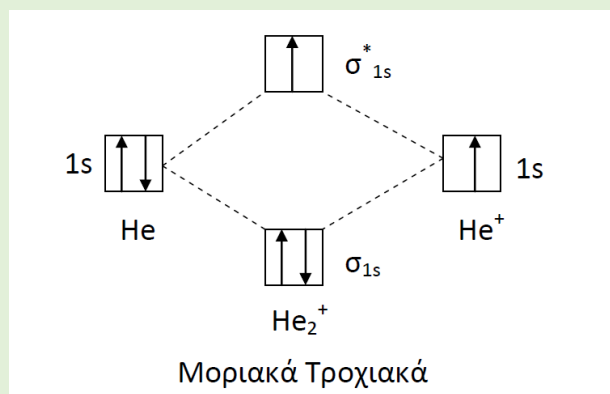
Επίλυση

Δομή He_2^+ βάσει της θεωρίας μοριακών τροχιακών

Για να είναι το ιόν He_2^+ φορτισμένο με φορτίο 1+, πρέπει από τα συνολικά ηλεκτρόνια των δύο ατόμων He που το συνθέτουν να έχει αφαιρεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Συνεπώς, ο αριθμός ηλεκτρονίων που θα βρίσκονται στα μοριακά τροχιακά ($N_{e(M.O.)}$) είναι:

$$N_{e(M.O.)} = (2 \times 2) - 1 = 3$$

Με άλλα λόγια το He_2^+ σχηματίζεται από την ένωση ενός ατόμου He και ενός ιόντος He^+ όπως φαίνεται παρακάτω.



$$\text{Τάξη Δεσμού } (\text{He}_2^+) = \frac{1}{2} \times (2 - 1) = \frac{1}{2}$$

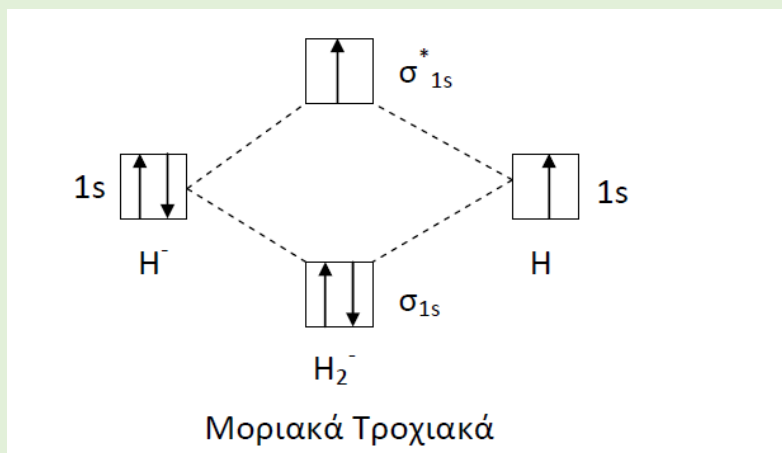
Συνεπώς, το ιόν He_2^+ μπορεί να αποτελέσει μια σταθερή δομή στη φύση και προφανώς κάτω από ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών να σχηματιστεί. (Πράγματι η ύπαρξη He_2^+ έχει επιβεβαιωθεί σε εργαστηριακά πειράματα).

Δομή H_2^- βάσει της θεωρίας μοριακών τροχιακών

Για να είναι το ιόν H_2^- φορτισμένο με φορτίο 1-, πρέπει στα συνολικά ηλεκτρόνια των δύο ατόμων H που το συνθέτουν να έχει προστεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Συνεπώς, ο αριθμός ηλεκτρονίων που θα βρίσκονται στα μοριακά τροχιακά ($N_{e(M.O.)}$) είναι:

$$N_{e(M.O.)} = (2 \times 1) + 1 = 3$$

Με άλλα λόγια το H_2^- σχηματίζεται από την χημική ένωση ενός ατόμου H και ενός ιόντος H^- όπως φαίνεται παρακάτω.



$$\text{Τάξη Δεσμού } (\text{H}_2^-) = \frac{1}{2} \times (2 - 1) = \frac{1}{2}$$

Συνεπώς, το ιόν H_2^- μπορεί να αποτελέσει μια σταθερή δομή στη φύση και προφανώς κάτω από ένα δεδομένο σύνολο συνθηκών να σχηματιστεί.

11. Αιτιολογήστε γιατί το μήκος του δεσμού $\text{O} - \text{O}$ στο ανιόν O_2^{2-} είναι μεγαλύτερο από αυτό του δεσμού $\text{O} - \text{O}$ στο ανιόν O_2^- .

Στρατηγική: Γνωρίζουμε ότι με τη θεωρία Lewis ή τη VSEPR δεν μπορούμε να εκτιμήσουμε μήκη δεσμών. Συνεπώς, θα εφαρμόσουμε τη θεωρία μοριακών τροχιακών και θα εκμεταλλευτούμε τη δυνατότητα που μας δίνει να εκτιμήσουμε το μήκος ενός δεσμού από την τιμή της τάξης του δεσμού. Όσο μεγαλύτερη η τιμή της τάξης ενός δεσμού, τόσο μικρότερο το μήκος του. Επιπλέον, βρισκόμαστε ξανά σε ένα σύστημα αποτελούμενο από διατομικά, ομοπυρηνικά μόρια, άρα οι τάξεις δεσμών είναι συγκρίσιμες αφού τα μόρια αποτελούνται από το ίδιο στοιχείο.

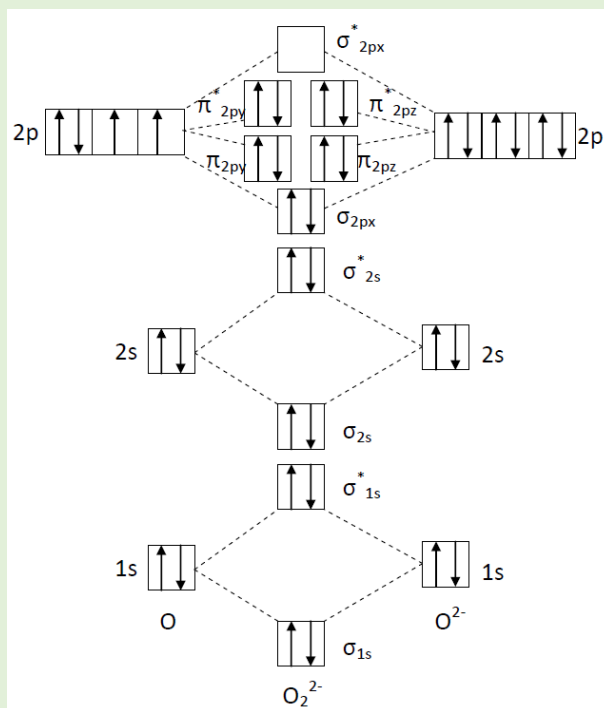
Επίλυση

Δομή O_2^{2-} βάσει της θεωρίας μοριακών τροχιακών

Για να είναι το ιόν αυτό φορτισμένο με φορτίο 2- πρέπει στα συνολικά ηλεκτρόνια των δύο ατόμων O που το συνθέτουν να έχουν προστεθεί δύο ηλεκτρόνια. Συνεπώς, ο αριθμός ηλεκτρονίων που θα βρίσκονται στα μοριακά τροχιακά ($N_{e(\text{M.O.})}$) είναι:

$$N_{e(\text{M.O.})} = (2 \times 8) + 2 = 18$$

Με άλλα λόγια το O_2^{2-} σχηματίζεται από την χημική ένωση ενός ατόμου O και ενός ιόντος O^{2-} . Κατασκευάζουμε κατά τα γνωστά το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών. Για το μόριο του οξυγόνου το σ_{2p} μοριακό τροχιακό κείται χαμηλότερα του π_{2p} δεσμικού μοριακού τροχιακού. Η κατανομή των ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



$$\text{Τάξη Δεσμού } (\text{O}_2^{2-}) = \frac{1}{2} \times (10 - 8) = 1$$

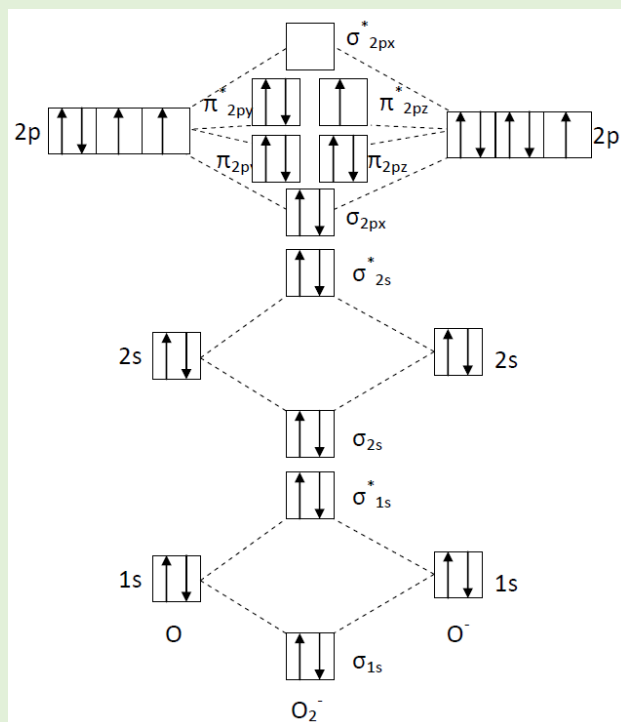
Συνεπώς, ο δεσμός $\text{O} - \text{O}$ στο ανιόν O_2^{2-} είναι απλός.

Δομή O_2 βάσει της θεωρίας μοριακών τροχιακών

Για να είναι το ιόν αυτό φορτισμένο με φορτίο 1- πρέπει στα συνολικά ηλεκτρόνια των δύο ατόμων O που το συνθέτουν να έχει προστεθεί ένα ηλεκτρόνιο. Συνεπώς, ο αριθμός ηλεκτρονίων που θα βρίσκονται στα μοριακά τροχιακά ($N_{e(\text{M.O.})}$) είναι:

$$N_{e(\text{M.O.})} = 2 \times 8 + 1 = 17$$

Με άλλα λόγια το O_2^- σχηματίζεται από την χημική ένωση ενός ατόμου O και ενός ιόντος O^- όπως φαίνεται παρακάτω. Τα διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών κατασκευάζεται με τις ίδιες αρχές όπως και προηγουμένως και είναι το ακόλουθο.



$$\text{Τάξη Δεσμού (O}_2^-) = \frac{1}{2} \times (10 - 7) = 1 \frac{1}{2}$$

Συνεπώς, ο δεσμός O – O στο ανιόν O_2^- είναι μεταξύ απλού και διπλού δεσμού.

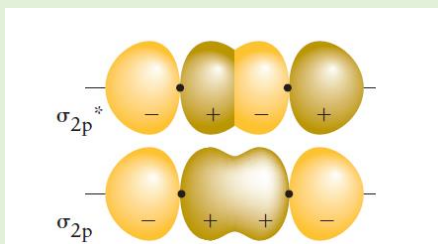
Τέλος, από το γεγονός ότι, όσο μεγαλώνει η τάξη του δεσμού, τόσο μικραίνει το μήκος του δεσμού, συνεπάγεται ότι το μήκος του δεσμού O – O στο ανιόν O_2^{2-} (τάξη δεσμού 1) είναι μεγαλύτερο από αυτό του δεσμού O – O στο ανιόν O_2^- (τάξη δεσμού $1 \frac{1}{2}$).

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.

Στρατηγική: Τα άτομα των στοιχείων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα, όπως το Li, έχουν 2s και 2p-τροχιακά στην στιβάδα σθένους τους, συνεπώς θα σχηματίζουν μοριακά τροχιακά από την αλληλεπίδραση (overlap) αυτών. Υπάρχουν συνολικά οκτώ ατομικά τροχιακά (ένα 2s και τρία 2p, σε κάθε άτομο), οπότε πρέπει να αναμένουμε οκτώ μοριακά τροχιακά. Τα δύο 2s-τροχιακά αλληλοεπιδρούν για να σχηματίσουν δύο σ-τροχιακά, ένα δεσμικό (σ_{2s}) και ένα αντιδεσμικό (σ_{2s}^*). Τα έξι 2p-τροχιακά (από τρία σε κάθε άτομο) σχηματίζουν τα υπόλοιπα έξι μοριακά τροχιακά. Η αλληλεπίδραση αυτών των τροχιακών γίνεται με δύο διακριτούς τρόπους.

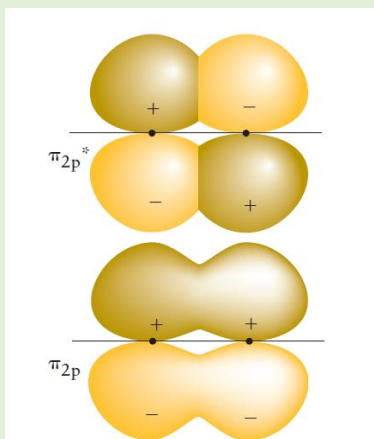
Τα δύο 2p-τροχιακά που είναι προσανατολισμένα το ένα απέναντι από το άλλο, παράλληλα στον άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων σχηματίζουν ένα σ-τροχιακό (σ_{2p}) και ένα αντιδεσμικό σ^* -τροχιακό (σ_{2p}^*), όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα A:

Εικόνα Α: Σχηματισμός σ_{2p} και σ_{2p}^* μοριακών τροχιακών κατά την αλληλεπίδραση 2p-τροχιακών κατά τη φορά του άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων.



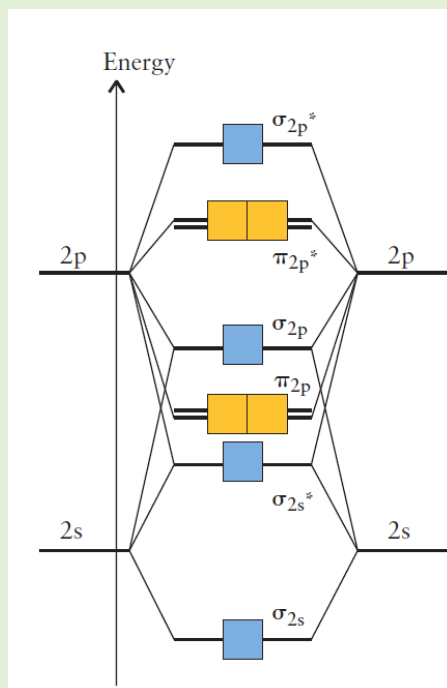
Τα άλλα δύο 2p-τροχιακά κάθε ατόμου που είναι κάθετα στον άξονα που ενώνει τους δύο πυρήνες των ατόμων αλληλοεπιδρούν πλευρικά για να σχηματίσουν δεσμικά και αντιδεσμικά π-μοριακά τροχιακά (όπως φαίνεται στην ακόλουθη εικόνα Β):

Εικόνα Β: Σχηματισμός π και π^* μοριακών τροχιακών κατά την αλληλεπίδραση 2p-τροχιακών με φορά κάθετη στον άξονα που ενώνει τους πυρήνες των ατόμων.



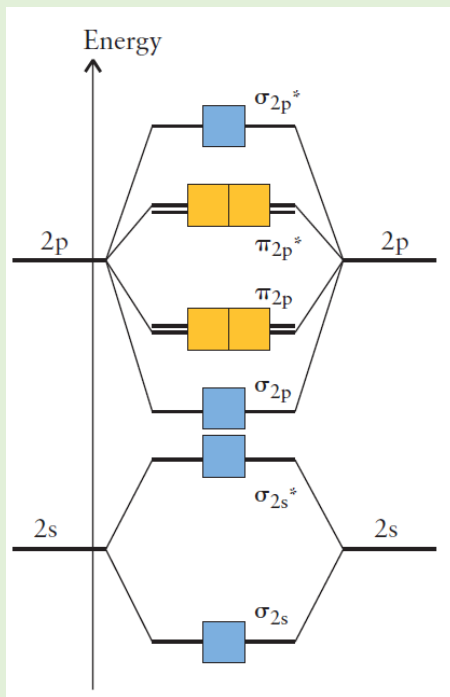
Λεπτομερείς υπολογισμοί έχουν δείξει υπάρχουν κάποιες μικρές διαφορές ανάμεσα στην σειρά των ενεργειακών επιπέδων από μόριο σε μόριο. Πιο συγκεκριμένα, για τα στοιχεία της 2^{ης} περιόδου του περιοδικού πίνακα, με την εξαίρεση του O₂ και του F₂, η σειρά των ενεργειακών επιπέδων είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα Γ.

Εικόνα Γ: Σειρά ενεργειακών επιπέδων διατομικών, ομοπυρηνικών μορίων από άτομα της 2^{ης} περιόδου του πίνακα. Από αυτή τη σειρά εξαιρούνται τα μόρια του O₂ και του F₂.



Αντίστοιχα, για τα O_2 και F_2 , η σειρά των ενεργειακών επιπέδων είναι αυτή που φαίνεται στην εικόνα Δ. Η διαφορά έγκειται στη θέση του π_{2p} τροχιακού, που είναι τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας από το σ_{2p} για όλα τα διατομικά, ομοπυρηνικά μόρια της 2^{ης} περιόδου, εκτός των O_2 και F_2 , που ισχύει το αντίστροφο.

Εικόνα Δ: Σειρά ενεργειακών επιπέδων διατομικών, ομοπυρηνικών μορίων του O_2 και του F_2 .

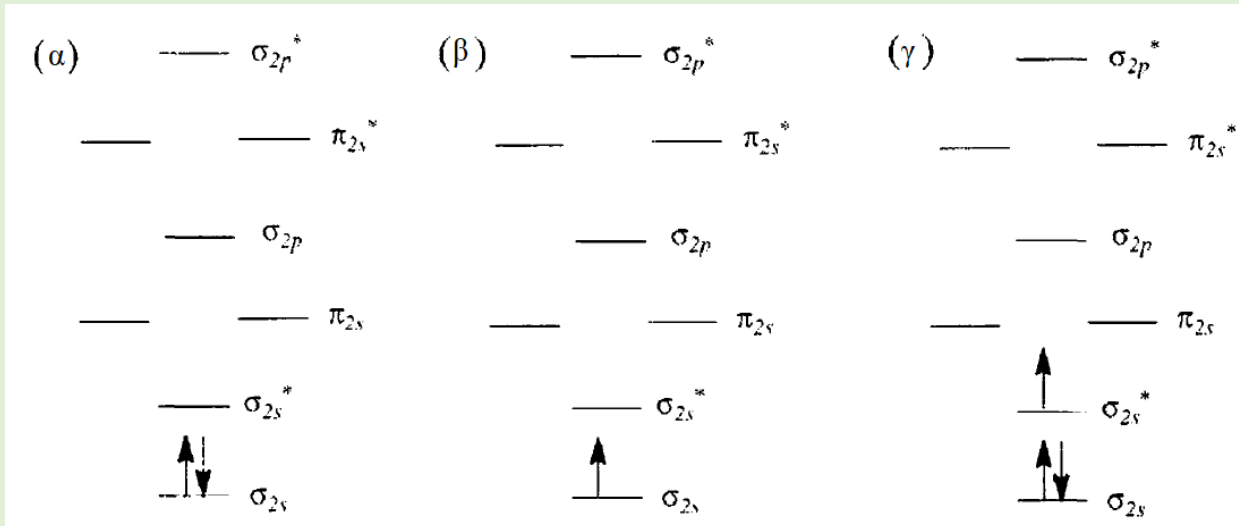


Συνεπώς, για την παρούσα άσκηση, το διάγραμμα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών για τις διατομικές ομοπυρηνικές ενώσεις του Li, θα ακολουθεί τη σειρά ενεργειακών επιπέδων της εικόνας Γ.

Για να εκτιμήσουμε αν μια ένωση είναι παραμαγνητική (δηλαδή έχει την τάση να έλκεται από ένα μαγνητικό πεδίο) ή διαμαγνητική (δηλαδή έχει την τάση να απομακρύνεται από ένα μαγνητικό πεδίο) θα πρέπει να εξετάσουμε αν το ανώτερο μοριακό τροχιακό που διαθέτει ηλεκτρόνια, έχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο. Αν ναι, τότε το μόριο θα είναι παραμαγνητικό, καθώς το μονήρες ηλεκτρόνιο θα έχει σπιν που δεν εξουδετερώνεται από ένα άλλο ηλεκτρόνιο αντίθετου σπιν, όποτε θα προσανατολίζεται παρουσία μαγνητικού πεδίου προς το πεδίο αυτό (θυμίζουμε ότι δύο ηλεκτρόνια που βρίσκονται στο ίδιο μοριακό ή ατομικό τροχιακό υποχρεωτικά έχουν αντίθετα σπιν σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli).

Επίλυση

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν στο τμήμα της Στρατηγικής, τα διαγράμματα ενεργειακών επιπέδων μοριακών τροχιακών για κάθε ένωση είναι τα ακόλουθα.



(α) Τάξη Δεσμού (Li_2) = $\frac{1}{2} \times (2) = 1$

Καθώς τα δύο ηλεκτρόνια βρίσκονται σε ζεύγος, το μόριο είναι διαμαγνητικό.

$$(\beta) \text{ Τάξη Δεσμού (Li}_2^+) = \frac{1}{2} \times 1 = \frac{1}{2}$$

Παρατηρούμε την ύπαρξη ενός μονήρους ηλεκτρονίου, δηλαδή το μόριο είναι παραμαγνητικό.

$$(\beta) \text{ Τάξη Δεσμού (Li}_2^-) = \frac{1}{2} \times (2 - 1) = \frac{1}{2}$$

Παρατηρούμε την ύπαρξη ενός μονήρους ηλεκτρονίου, δηλαδή το μόριο είναι παραμαγνητικό.