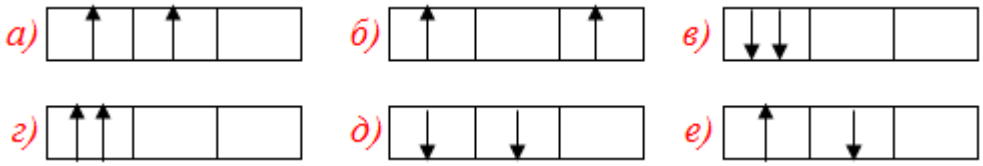
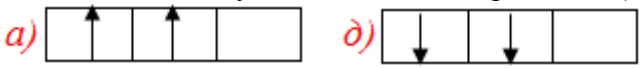
Приклади до теми 8
БУДОВА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК. ХАРАКТЕР ХІМІЧНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Приклад 8.1. Вибрати вірний розподіл двох електронів по квантових комірках р-підрівня. Відповідь мотивувати.

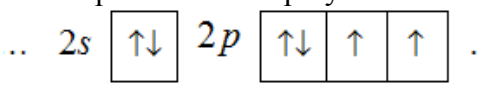


Розв'язок. З правила Гунда випливає, що в межах одного підрівня два електрони повинні розміщуватися на суміжних орбіталях і мати паралельні однонапрямлені спіни, тому вірними є ті електронно-графічні схеми, в яких в сусідніх квантових комірках зображені стрілочки, направлені в один бік. Цьому відповідає два варіанти – *а)* і *д)*:



Приклад 8.2. Розмістити електрони по квантових комірках для атома деякого елемента з такою конфігурацією зовнішнього електронного шару: $3s^2 3p^4$.

Розв'язок. Відповідно до правила Гунда на 3s-підрівні розміщуються два спарені електрони, а три орбітали 3p-підрівня заповнюються спочатку по одному електрону і тільки після цього четвертий електрон займає першу з напівзабудованих р-орбіталей:



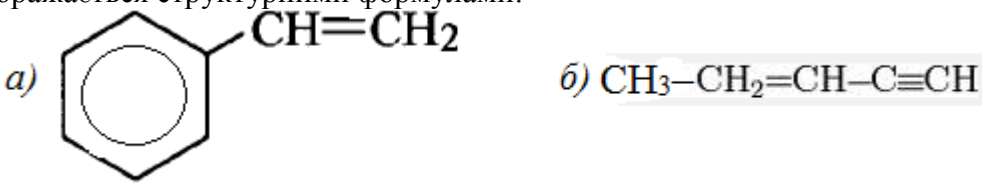
Приклад 8.3. На основі електронних формул і електронно-графічних схем визначити ковалентність елементів другого періоду періодичної системи нітрогену і оксисену.

Розв'язок. Ковалентність зумовлюється кількістю неспарених електронів в атомі, що перебуває в основному чи збудженому стані. Будова атомів $_7$N і $_8$O відображається електронними формулами:

$_7$N: $1s^2 2s^2 2p^3$, $_8$O: $1s^2 2s^2 2p^4$.

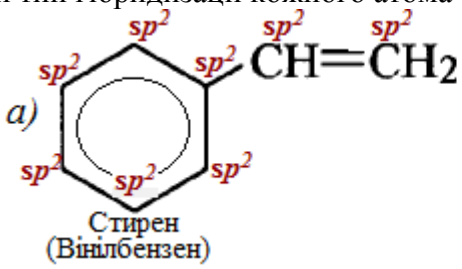
Другий енергетичний рівень, який є зовнішнім як для атома N, так і для атома O, містить тільки два підрівня (s- і p-), тому перехід атомів у збуджений стан шляхом розпаровування спарених електронів неможливий. Отже, ковалентність нітрогену дорівнює трьом, а оксигену – двом, як це видно з електронно-графічних схем атомів:

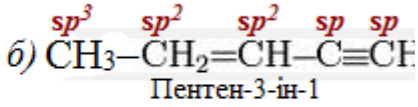
Приклад 8.4. Визначити тип гібридизації кожного атома карбону в молекулах, будова яких відображається структурними формулами:



Розв'язок. Кратність утворених збудженим атомом карбону хімічних зв'язків залежить від типу гібридизації: одинарні зв'язки утворюються sp^3-гібридизованими атомами C*,

подвійні – sp^2-гібридизованими, потрійні – sp-гібридизованими атомами карбону. Оскільки на структурних формулах зв'язки позначаються за допомогою рисочок, то легко встановити тип гібридизації кожного атома С в обох сполуках:

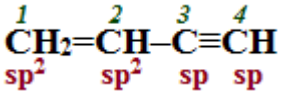




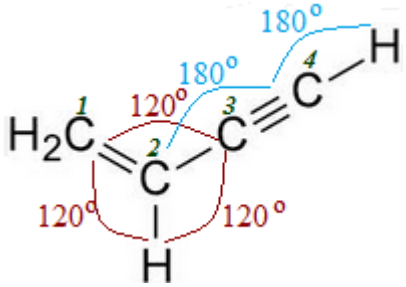
Приклад 8.5. Визначити величини валентних кутів в молекулі вінілацетилену:

$CH_2=CH–C\equiv CH$.

Розв'язок. Величина валентного кута і геометрична форма молекули зумовлюється типом гібридизації атомів карбону: при sp^3-гібридизації розмір валентного кута складає ($109^0 28`$), sp^2-гібридизації – 120^o, sp-гібридизації – 180^o. Для зручності пронумеруємо атоми карбону в ланцюгу молекули вінілацетилену, починаючи від подвійного зв'язку і на підставі викладених у попередньому прикладі міркувань проставимо тип гібридизації кожного атома С:



Приймаючи до уваги типи гібридизації, запишемо величини валентних кутів:



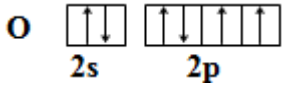
Приклад 8.6. В який бік зміщується електронна густина ковалентного зв'язку в молекулах OF_2, CCl_4, PCl_5, H_2O, H_2S?

Розв'язок. Всі задані молекули складаються з атомів різних елементів, які відрізняються за своєю електронегативністю, тому утворені ними зв'язки є полярними. На підставі шкали електронегативності (рис. 22.18) визначаємо напрямок зміщення спільних електронних пар і показуємо його стрілками. Зміщення зв'язку в заданих молекулах відбувається за такими напрямками:

в молекулі OF_2: O→F,
в молекулі CCl_4: C→Cl,
в молекулі PCl_5: P→Cl,
в молекулі H_2O: H→O,
в молекулі H_2S: H→S.

Приклад 8.7. За яким механізмом утворені зв'язки в іоні гідроксонію H_3O^+?

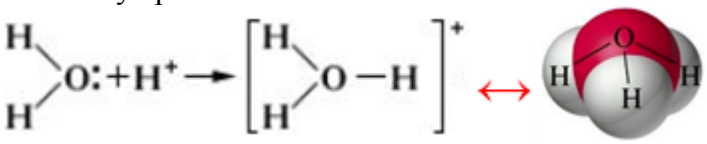
Розв'язок. В молекулі H_2O (H–O–H) є два ковалентні зв'язки O–H, утворені за *обмінним механізмом* при перекриванні одноелектронних орбіталей двох атомів Н с одноелектронними орбіталями атома оксигену:



Іон гідроксонію утворюється в результаті приєднання іона H^+ до молекули води:

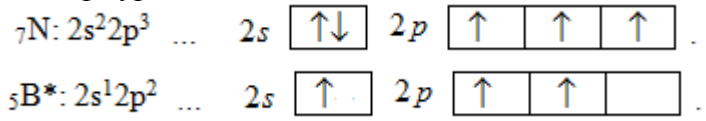
$H_2O + H^+ \rightarrow H_3O^+$,

внаслідок чого за *донорно-акцепторним механізмом* утворюється третій зв'язок O–H. При цьому донором виступає атом O**:** (за рахунок неподіленої електронної пари), а акцептором – іон H^+, який надає вакантну орбіталь:

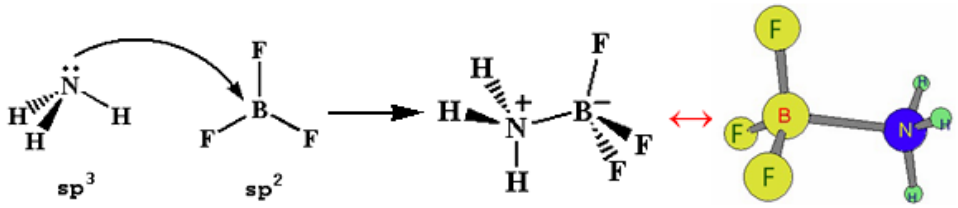


Приклад 8.8. Який атом є донором, а який – акцептором при утворенні зв'язку в молекулі $NH_3 \cdot BF_3$?

Розв'язок. В молекулі $NH_3 \cdot BF_3$ центральними атомами є атом N і збуджений атом B*, що мають такі електроні конфігурації:

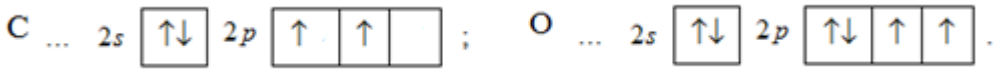


У атома N в молекулі NH_3 після утворення за обмінним механізмом трьох ковалентних зв'язків N–H залишається ще одна неподілена пара електронів. З іншого боку, у збудженого атома бору B* в молекулі BF_3 після утворення трьох ковалентних зв'язків B–F (теж за обмінним механізмом) одна валентна орбіталь є вільною. Тому атом-акцептор – бор – надає свою вакантну орбіталь для неподіленої електронної пари атома-донора N**:** для утворення ще одного ковалентного зв'язку N–B, але вже за донорно-акцепторним механізмом відповідно до схеми:



Приклад 8.9. На підставі будови молекули CO визначити напрямленність і кратність зв'язку.

Розв'язок. Атом карбону в основному стані ($2s^2 2p^2$) має два неспарених електрони, за рахунок яких утворюються два ковалентних зв'язка з неспареними електронами атома O ($2s^2 2p^4$) за обмінним механізмом.

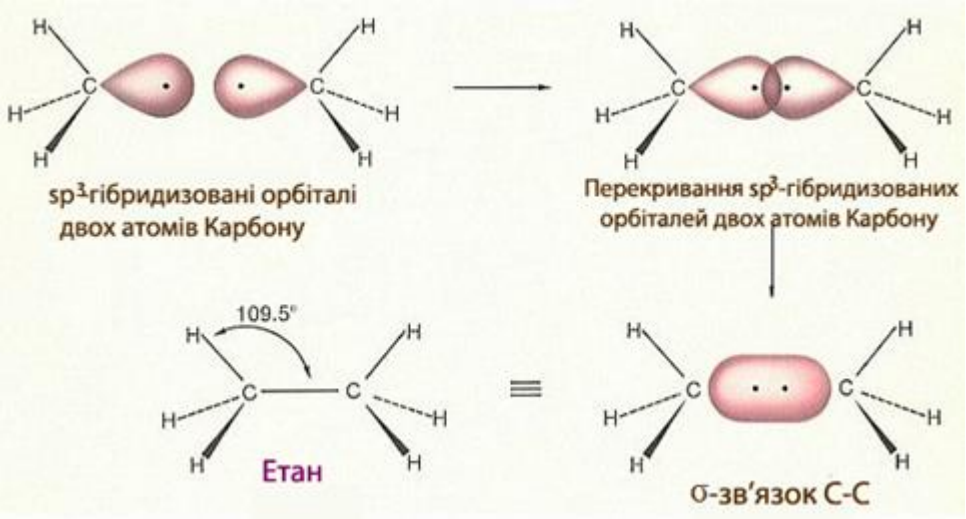


Напрямленність зв'язків (σ чи π) зумовлюється природою одноелектронних орбіталей і розташуванням електронної густини зв'язку, що утворюється. При осьовому перекриванні однієї p-орбіталі атома C з p-орбіталлю атома O електронна густина локалізується у між'ядерному просторі, тобто утворюється один σ-зв'язок. Дві інші одноелектронні p-орбіталі перекриваються по обидва боки від вісі зв'язку, утворюючи π-зв'язок, для якого притаманне бокове перекривання. Однак у молекулі CO виникає ще один π-зв'язок, але вже за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої електронної пари атоми O – донора – і вільної орбіталі атома C – акцептора. Таким чином, усього в молекулі CO є три зв'язки, тому кратність дорівнює трьом, тобто зв'язок потрійний: C≡O.

Приклад 8.10. Охарактеризувати утворення хімічних зв'язків в молекулі етану C_2H_6.

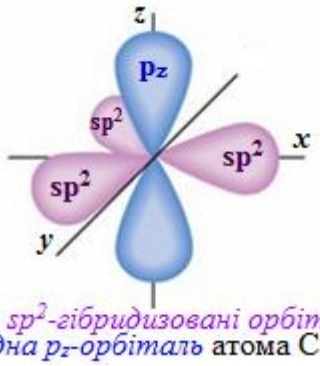
Розв'язок. Етану C_2H_6 – це насичений вуглеводень гомологічного ряду алканів, в молекулі якого атоми сполучені одинарними зв'язками. А одинарні зв'язків за напрямленістю можуть бути тільки σ-зв′язками, ознакою яких є розташування області перекривання

валентних орбіталей в між'ядерному просторі на вісі зв′язку. З іншого боку, в насичених вуглеводнях кожний атом карбону перебуває в стані sp^3-гібридизації, утворюючи по чотири гібридизовані гантелеподібні орбіталі під валентним кутом $109{,}5^0$ одна до одної. Обидва атоми С в етані витрачають на утворення σ-зв′язків з атомами гідрогену лише по три sp^3-гібридизовані орбіталі, а четверту – на σ-зв′язок із сусіднім атомом карбону, завдяки чому молекулу C_2H_6 можна розглядати як два сполучених тетраедри:



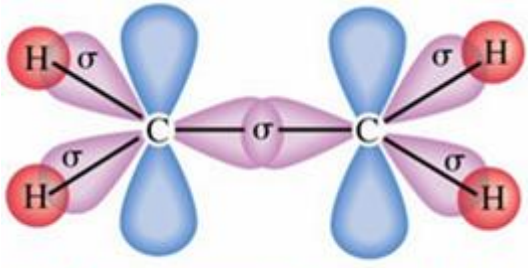
Приклад 8.11. Охарактеризувати утворення хімічних зв'язків в молекулі етилену C_2H_4.

Розв'язок. В молекулі етилену $CH_2{=}CH_2$ збуджені атоми карбону при подвійному зв′язку перебувають в стані sp^2-гібридизації, внаслідок якої утворюється три гібридизовані орбіталі гантелеподібної форми, вісі яких напрямлені під валентним кутом 120^0 і розташовані на одній площині, а четверта, негібридизована p_z-орбіталь – перпендикулярно до них:



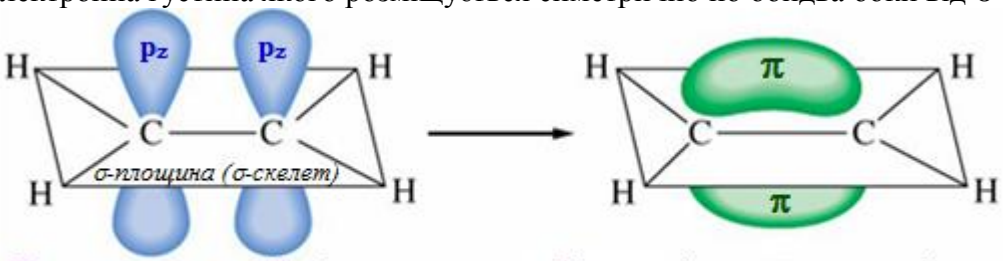
Три sp^2-гібридизовані орбіталі і *одна p_z-орбіталь* атома С*

Дві sp^2-гібридизовані орбіталі кожного атома С утворюють по два σ-зв′язки при вісьовому перекриванні з s-орбіталями атомів Н, а третя sp^2-гібридизована орбіталь – ще один σ-зв′язок з sp^2-гібридизованою орбіталлю сусіднього атома С. Отже, гібридизовані орбіталі беруть участь в утворенні трьох σ-зв′язків: двох С–Н і одного С–С. із. Всі п′ять σ-зв′язків в молекулі етилену $CH_2{=}CH_2$ знаходяться на одній площині, яку називають *σ-площиною* , або *σ-скелетом* молекули:



σ-Зв′язки в молекулі етилену C_2H_4

Негібридизовані p_z-орбіталі кожного атома карбону, розташовані перпендикулярно до площини σ-зв′язків, перекриваються одна із одною *над* і *під* σ-скелетом, утворюючи π-зв′язок, електронна густина якого розміщується симетрично по обидва боки від σ-зв′язку:



Перекривання негібридизованних p_z-орбіталей і утворення π-зв′язку

Оскільки між′ядерний простір подвійного зв′язку значно більше насичений електронною густиною, ніж при одинарному σ-зв′язку, утворення π-зв′язку сприяє зближенню атомів карбону і зменшенню довжини подвійного зв′язку (0,133 нм) порівняно із одинарним (0,154 нм). Енергія подвійного зв′язку складає 606 кДж/моль, в тому числі енергія σ-зв′язку – 347 кДж/моль, а енергія π-зв′язку – 259 кДж/моль.