

Glósur úr kafla 8.7

Undantekingar við áttureglunni.

Áttureglan er svo einföld og meikar svo mikinn sense miðað við rafeindaskipan frumefna að maður myndi halda að hún gildi alltaf en það er ekki svo. T.d. er ekki fýsilegt að teikna Lewismyndir flestra jónaefna sem mynda kristalgrindur og tengjast á mun flóknari hátt sín á milli en sameindaefni.

En samt finnast líka mörg sameindaefni sem uppfylla ekki átturegluna og við ætlum að ræða þrjár helstu tegundir undantekninga :

1. Sameindir/efnasambönd eða jónir sem hafa oddatölu gildisrafeinda
2. Sameindir/efnasambönd/jónir sem munu hafa atóm með færri en 8 rafeindir í kringum sig.
3. Sameindir/efnasambönd/jónir sem munu hafa fleiri en en 8 rafeindir í kringum sig.

Fyrsti undirkafli = oddatölufjöldi rafeinda.

Í langflestum tilfella er heildarfjöldi rafeinda slétt tala.

En þar sem fjöldinn er oddatala þarf samt bara að halda sig við reglurnar um Lewis myndir og setja bara rafeindirnar þar sem þær meika mest sense og halda sig við að fylla miðjuatómið síðast.

Skoðum t.d. sameindina niturmónoxíð , NO

Nitur hefur 5 gildisrafeindir og súrefni hefur 6 gildisrafeindir = 11 í heildina.

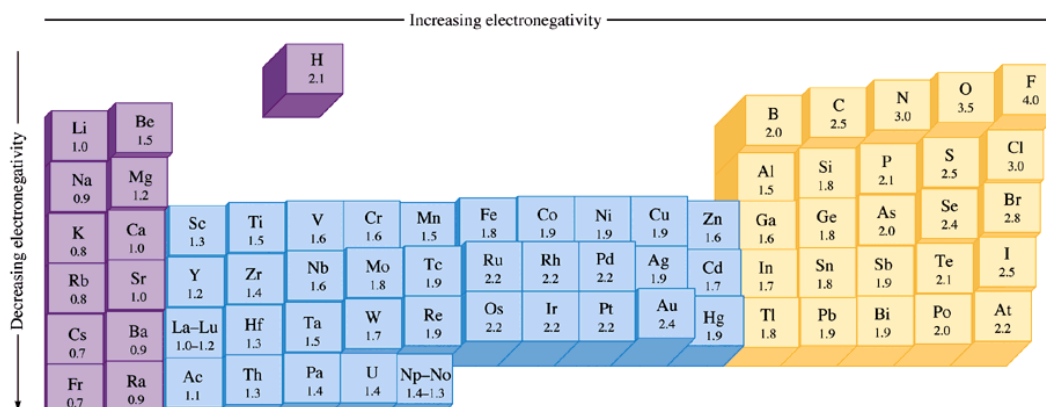


Eru þá tvær mögulegar Lewismyndir sameindarinnar en bara annað atómið fær að uppfylla átturegluna. Við getum síðan skoðað formlegu hleðslurnar til að skoða hvor þeirra er líklegri ef við viljum :

Í fyrri myndinni er $N = 5 - (3+2) = 0$ og $O = 6 - (4-2) = 0$

Í seinni myndinni er $N = 5 - (4+2) = -1$ og $O = 6 - (3+2) = +1$

Því er fyrri myndin mun líklegri, enda er súrefni líka rafneikvæðara en nitur samkvæmt Pauling skalanum :



En báðar myndirnar eru samt auðvitað réttar og lýsa báðar hvernig sameindin virkar og lýtur út, enda eru rafeindir á stöðugri hreyfingu.

Annar undirkaflí = færri en átta í kringum atóm

Þessi undantekning er líka tiltölulega sjaldgæf, nema auðvitað fyrir bæði vetni og helíum. En undantekningin hangir oft á sömu atómunum, bór og beryllíum. Enda meikar það sense miðað við hvar þau eru staðsett í lotukerfinu. Þau hafa bæði fáar rafeindir og eru lítil atóm.

Prófum að teikna Lewis mynd BF_3 , ég ætla ekki að teikna skrefin, en endilega teiknið þið með lýsingunni !

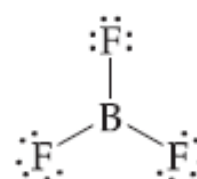
Bór hefur 3 gildisrafeindir og flúor er með 7 gildisrafeindir. Við erum síðan með 3 flúoratóm sem gera þá : $(7 \times 3) + 3 = 24$ rafeindir.

Bór er skrifað fyrst og er því líklega í miðjunni. Teiknum síðan flúor atómin í kringum það og tengjum.

Síðan var næsta skref í öllum Lewis myndum að fylla átturegluna fyrir öll ystu atómin og í okkar tilfelli eru það þrjú flúoratómin.

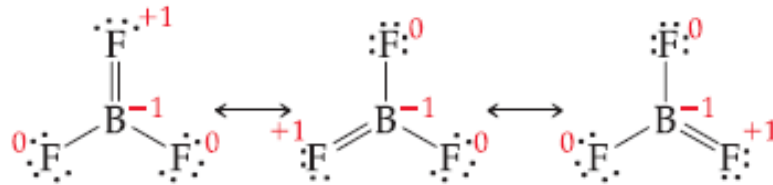
Þá erum við líka búin með allar 24 rafeindirnar og náum ekki að klára að setja rafeindir á miðju atómið.

Þá endum við með Lewis myndina :



Þeir sem eru glöggir og eru kannski búnir að reyna við þessa sameind áður eða hafa lesið bókina hugsa kannski, en Sindri.. hvað ef við höfum tvítengi? Þá mun Bóratómið uppfylla átturegluna !

Það er rétt og við fáum þessar vokmyndir :



Og núna eru bæði bór og eitt af flúorunum komin með formlega hleðslu sem þau höfðu ekki í fyrri Lewis myndinni !

Skoðum t.d. fyrir Bór :

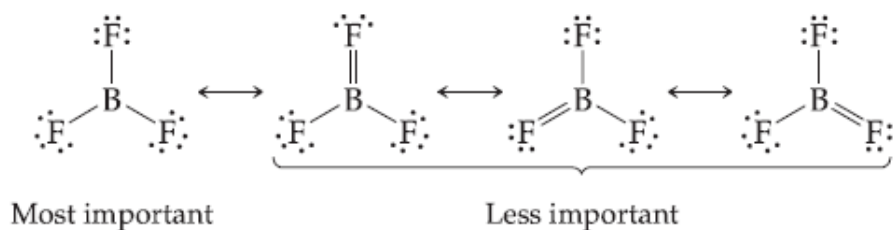
$$\text{formleg hleðsla} = \text{fjöldi gildisrafeinda} - (\text{fjöldi í kringum} + \text{fjöldi tengja})$$

Sem væri þá :

$$\text{formleg hleðsla} = 3 \text{ gildisrafeindir} - (\text{engin í kringum} + 3 \text{ tengi}) = 0$$

Sem þýðir að bór atóm mun **alltaf** hafa formlega hleðslu ef það uppfyllir átturegluna !! og atóm vilja helst ekki hafa formlegar hleðslur. Þess vegna brýtur bór átturegluna.

En þar sem rafeindir eru ekki kyrrar þá er Lewismynd BF_3 í raun og veru :



Og þetta meikar sense líka miðað við Pauling skalann eins og við skoðuðum fyrir NO. Flúor er brjálæðislega rafeindaneikvætt og frekasta frumefnið í rafeindir, svo það er ekki séns í helvíti að það sætti sig við að deila fleiri rafeindum en það þarf

til að tengjast. Rannsóknir á BF_3 sanna það síðan að sameindin hagar sé alfarið eins og fyrsta Lewis myndin og hinar eru svo ólíklegar að þær sjást varla.

Það gildir síðan alfarið fyrir öll efnasambönd sem brjóta átturegluna á þennan máta að þau hvarfast kröftuglega við sameindir sem hafa laust rafeindapar til að gefa eftir svo að þau uppfylli átturegluna þrátt fyrir formlegu hleðsluna. Munum sjá mikið af þessu í kafla 16.

Þriðji undirkafli = fleiri en átta rafeindir í kringum atóm

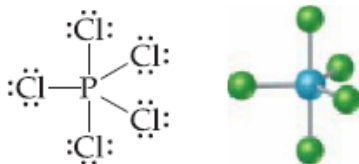
Þriðja undantekningin er mun algengari en hinar tvær og við sjáum hana víða. Hérna þurfum við að troða fleiri en 8 rafeindum á miðjuatómin og neyða atómið til að „víkka“ ysta hringinn sinn af gildisrafeindum.

Skoðum t.d. Lewismynd PCl_5

P hefur 5 og klór hefur 7 og við höfum 5 klóratóm : $5 + (7 \times 5) = 40$ rafeindir.

Byrjum á að teikna P í miðjuna og klórinn í kringum það. Tengjum öll klóratómin og strax er fosfórinn kominn með 5 tengi sem eru 10 rafeindir í kringum sig. Klárur að setja 8 rafeindir í kringum öll klóratómin sem eru samkvæmt Pauling rafneikvæðari en fosfórinn.

$5 \times 8 = 40$ sem þýðir að við erum búin með allar rafeindirnar okkar og lewis myndin er :



Getum síðan uppá gamanið skoðað formlega hleðslu fosfóratómsins, það er með 5 gildisrafeindir, enga rafeindir í kringum sig og 5 tengi sem þýðir að því líður bara frekar vel svona. Þrátt fyrir að það brjóti átturegluna.

Greinilega er áttureglan þægileg en gildir alls ekki alltaf og er of einföld til að geta lýst flóknu eðli atóma!

Önnur dæmi um efnasambönd og jónir sem brjóta átturegluna eru t.d. SF_6 , SF_4 , AsF_6^- og ICl_4^- .

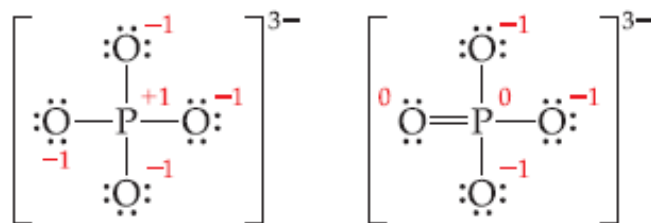
Sjáum að þetta eru öll miðjuatóm sem eru í þriðju lotu lotukerfisins. Sambönd t.d. N eða O sem eru ofar í lotukerfinu eru ekki til !

Það er vegna þess að rafeindahvelið $n = 2$ hefur bara 2s og 2p svigrúm sem rúma bara 8 rafeindir. Efni sem hafa gildisrafeindir á $n = 3$ hafa alltaf 3s, 3p og 3d til að tengjast þótt að atómið sjálft hafi kannski ekki endilega rafeindir á þeim öllum.

Þannig getur t.d. fosfór sem hefur rafeindaskipanina : [Ne]3s² 3p³ notað tóma 3d hvolfið sitt líka til að tengjast öðrum atómum.

Svo hefur stærð atóma mikið með tengimöguleika að gera, en við skulum láta það kyrrt liggja eins og er.

Stundum sjást síðan atóm sem gætu hlýtt áttureglunni í Lewismynd eða ekki :



En hérna sjáum við formlegu hleðslurnar í rauðu, og við sjáum að seinni Lewis myndin ætti að vera líklegri þótt að fosfórinn hlýði ekki áttureglunni af því að formlegu hleðslurnar eru færri.

Rannsóknir og útreikningar sýna að hún er það samt ekki ! **Og því er góð grunnregla að ef þú getur teiknað mismunandi Lewis myndir en ein þeirra er með átturegluna uppfyllta þá er hún réttari.**

En báðar eru samt réttar og svo vantar að sjálfsgöðu 3 aðrar vokmyndir þar sem tvítengið skiptir um atóm. Svo til að lýsa hegðun og útliti fosfat jónarinnar þarf 5 Lewismyndir !

Sem er ekkert ósvipað því þegar við tökum myndir af dýrum, við þurfum að taka myndir af þeim kyrrum, á hlaupum, að makast og í samskiptum við önnur dýr til að skilja þau og hvernig þau haga sér !

Svo gætum við líka sett þetta í annað dæmi að bestu myndirnar sem eru teknar af okkur eru þegar við erum afslöppuð (engin formleg hleðsla) eða við erum sátt (átturegla uppfyllt) og enginn vill myndir af sér svöngum (með formlega hleðslu) eða stressuðum (með fleiri en átta rafeindir) eða sorgmæddum (með færri en 8 rafeindir).

Sýnidæmi

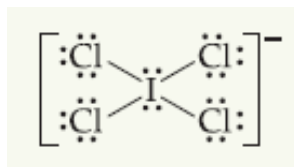
Teiknum Lewis mynd ICl_4^-

Joð hefur 7 rafeindir og klór líka. Við erum því með 5 atóm sem öll hafa 7 rafeindir og svo eina auka. Það gera 36 rafeindir.

Byrjum að setja joðið í miðjuna og teiknum 4 klóratómin í kringum það.

Síðan setjum við rafeindir í kringum klóratómin til að uppfylla átturegluna hjá þeim.

Þá erum við búin að setja $4 \times 8 = 32$ rafeindir. Sem þýðir að við eigum 4 rafeindir eftir. Skellum þeim á miðjuatómið og fáum :



Getum síðan upp á gamanið skoðað formlegu hleðslurnar :

$$\text{Cl} = 7 \text{ gildis} - (6 \text{ í kringum sig} + 1 \text{ tengi}) = 0$$

$$\text{I} = 7 \text{ gildis} - (4 \text{ í kringum sig} + 4 \text{ tengi}) = -1$$

Sem gengur fullkomlega upp !