

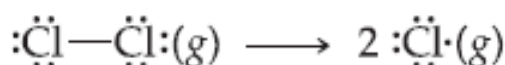
Glósur úr 8.8

Styrkur samgildra tengja

Stöðugleiki sameinda er háður fjölda samgildra tengja sem eru í sameindinni. En styrkur samgildis tengis er metinn eftir því hversu erfitt er að brjóta upp tengið.

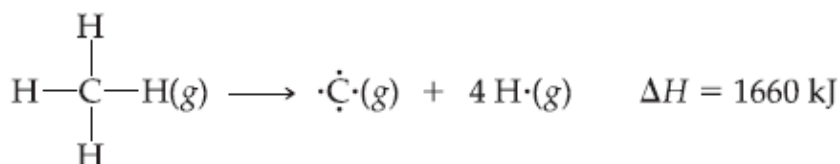
En til að meta hversu erfitt er að brjóta tengið þá er einfaldast að skoða vermishreytinguna sem verður við að tengið rofni, en við munum hvað vermi er síðan í kafla 5. Vermi = ΔH

Það er einfalt að vita vermishreytinguna í tengjum einfaldra sameinda eins og t.d. Cl_2 sem hefur Cl-Cl tengi samkvæmt :



En eins og við sjáum í þessu hvarfi þá erum við að rjúfa tengið og endum með tvö klóratóm með 7 rafeindir í kringum sig. Enda er klór með 7 gildisrafeindir og þurfti bara að deila einni rafeind til að uppfylla átturegluna.

Sum tengi sem við höfum áhuga á að skoða finnast bara í stærri sameindum og í þeim tilfellum fæst aðeins hlutfallsgildi vermishreytingar en ekki fast gildi. Skoðum t.d. sameindina CH_4



Við að sundra sameindinni fæst vermishreyting upp á 1660 kJ

En við erum í raun að rjúfa fjögur C – H tengi og því ætti hvert tengi að hafa vermishreytinguna með meðaltali ; $1660/4 = 415 \text{ kJ/mól}$.

En við vitum að það stenst auðvitað ekki, það hlýtur að vera einhver munur á að slíta fyrsta tengið í sundur og að slíta fjórða í sundur. Rannsóknir sýna að það er munur, en hann er svo lítill að meðaltalsgildið er fullkomlega gilt og alveg nægilega nákvæmt.

Það segir okkur þá að orkan sem er bundin í efnatengi milli tveggja atóma sé nánast eingöngu háð atómunum sem það er að tengja saman !

Og þetta hefur sést í mörgum rannsóknum, tengið milli C-H hefur alltaf „sömu“ vermishreytinguna óháð því hver sameindin er sem inniheldur tengið. Auðvitað er einhver munur en hann er oftast það lítill að hann er hverfandi og ómarktækur.

C-H tengið er semsagt jafnstærkt í öllum sameindum sem hafa slíkt tengi !

Tafla 8.4 gefur okkur síðan vermisgildi margra þekktra gilda :

TABLE 8.4 ■ Average Bond Enthalpies (kJ/mol)							
Single Bonds							
C—H	413	N—H	391	O—H	463	F—F	155
C—C	348	N—N	163	O—O	146		
C—N	293	N—O	201	O—F	190	Cl—F	253
C—O	358	N—F	272	O—Cl	203	Cl—Cl	242
C—F	485	N—Cl	200	O—I	234		
C—Cl	328	N—Br	243			Br—F	237
C—Br	276			S—H	339	Br—Cl	218
C—I	240	H—H	436	S—F	327	Br—Br	193
C—S	259	H—F	567	S—Cl	253		
		H—Cl	431	S—Br	218	I—Cl	208
Si—H	323	H—Br	366	S—S	266	I—Br	175
Si—Si	226	H—I	299			I—I	151
Si—C	301						
Si—O	368						
Si—Cl	464						
Multiple Bonds							
C=C	614	N=N	418	O ₂	495		
C≡C	839	N≡N	941				
C=N	615	N=O	607	S=O	523		
C≡N	891			S=S	418		
C=O	799						
C≡O	1072						

En við sjáum að vermisbreytingin er alltaf jákvæð stærð. Það meikar fullkominn sense, það þarf alltaf orku til að rjúfa til tengi og alltaf þegar tengi myndast þá losnar orka.

Því hærra gildi sem vermisbreytingin hefur, því meiri orku þarf til að rjúfa tengið og því sterkara er tengið.

Það meikar líka sense að sameind sem hefur mjög sterk tengi er þá ekki mikið fyrir það að hvarfast eða breytast mikið, því það þarf mikla orku til !

Sjáum t.d. að Si – O tengið er með sterkari tengjum sem kísill getur myndað enda er meira en 90% af jarðskorpunni gerð úr SiO₂ sameindum og öðrum svipuðum kísilsameindum.

Fyrsti undirkafli = tengjavermi og vermisbreytingar efnahvarfa.

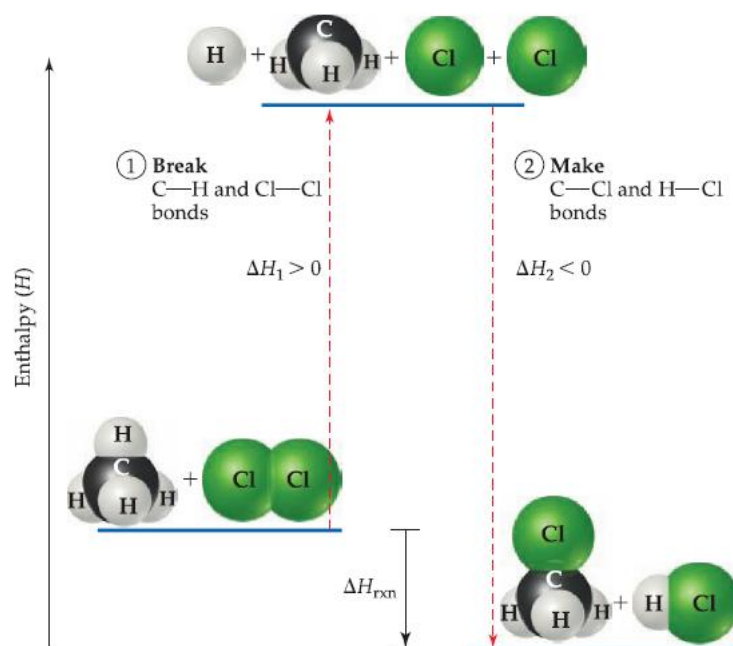
Flest öll efnahvörf snúast um að rjúfa tengi milli atóma og mynda ný. Ef við þekkjum tengjavermið á milli atómanna og vitum að það breytist lítið eftir því sameindum þá getum við reiknað út hvort að hvarf ákveðinna efna verður útvermið eða innvermið.

Við vitum líka að heildarvermisbreytingin er sú sama jafnvel þótt að hvarf gerist í mörgum milliskrefum (lögmál Hess) og því getum við nýtt okkur það að við vitum að orka losnar þegar tengi myndast og það þarf orku til að búa til tengi.

Því getum við skoðað hver vermisbreyting hvarfs ΔH_{hvarf} verður með því að skoða hvaða tengi myndast og hvaða tengi rofna:

$$\Delta H_{hvarf} = \Sigma(\text{vermisbreyting tengja sem brotna}) - \Sigma(\text{vermisbreyting tengja sem myndast})$$

Getum skoðað þetta myndrænt alveg eins og við gerðum með lögmál Hess.

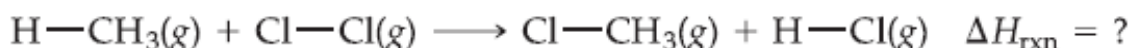


Þar sem skref 1 er að rjúfa tengin og síðan í skrefi 2 þá myndum við ný tengi úr atómunum sem núna eru bæði laus og liðug.

Vermisbreyting hvarfsins er þá mismunurinn í verminu sem eins og við munum í beinu sambandi við orku.

Þetta hvarf hefur ΔH sem neikvæða stærð og hlýtur því að vera útvermið hvarf !

Skoðum þetta hvarf nánar :



Setjum upp bókhald um hvað er að fara að gerast í hvarfinu :

- Tengir sem rofna : eitt C - H tengi og eitt Cl - Cl tengi
- Tengir sem myndast : eitt C - Cl tengi og eitt H - Cl tengi.

Flettum upp hversu sterk þessi tengi eru í töflunni hér fyrir ofan og setjum það upp í jöfnuna okkar :

$$\Delta H_{\text{hvarf}} = (\text{C} - \text{H tengi} + \text{Cl} - \text{Cl tengi}) - (\text{C} - \text{Cl tengi} + \text{H} - \text{Cl tengi})$$

$$\Delta H_{\text{hvarf}} = (413 \text{ kJ} + 242 \text{ kJ}) - (328 \text{ kJ} + 431 \text{ kJ}) = -104 \text{ kJ}$$

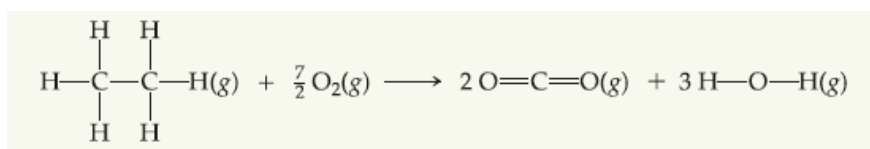
Sjáum að H-Cl tengið er mjög sterkt tengi og myndunin á því og hversu veikt Cl- Cl tengið eru ástæðurnar af hverju hvarfið er útvermið !

Þessi gildi eru samt auðvitað bara nálganir byggðar á rannsóknum á hinum ýmsu sameindum og segja ekki alla söguna ! Það er margt annað sem spilar hérna inn í eins og t.d. lögun sameinda, millisameindakraftar og aðrir eiginleikar atóma sem við eigum eftir að skoða. En við skoðum myndunavermið ΔH_f sem við lærðum fyrir áramót og er mun nákvæmara gildi þá fáum við -99,8 kJ sem er mjög nálægt -104 kJ

Sem þýðir að tengjavermi er nægilega góð nálgun á því hvað gerist í efnahvörfum ákveðinna efna og hægt að nota til að segja til um hvað mun gerast í hvörfum og hversu orkufrek eða orkulosan hvörf eru án þess að þurfa að eyða peningum tíma og vinnu í að framkvæma þau á rannsóknarstofu !

Sýnidæmi 8.12

Með því að nota gildin úr töflu 8.4 segðu til um ΔH eftirfarandi hvarfs :



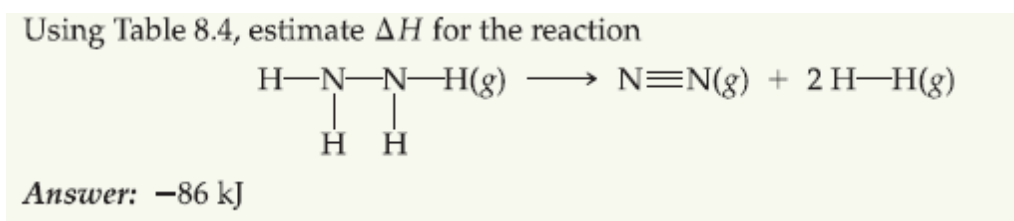
Við erum að bara að fara að setja inn í jöfnuna en þurfum fyrst að skoða hvaða tengi eru að rofna og hver eru að myndast.

- Tengi sem rofna : 6 C – H tengi þar sem ekkert af þeim eru enn til staðar eftir að hvarfinu lýkur. Einnig í sömu sameind rofnar eitt C – C tengi og síðan rofna 7/2 súrefnistengi, O – O
- Tengi sem myndast : fjögur C = O tengi þar sem við erum með tvær CO₂ sameindir. Einnig myndast 6 H – O tengi þar sem við erum með 3 H₂O sameindir og hver hefur tvö H – O tengi.

Finnum gildin og setjum inn í jöfnuna :

$$\Delta H = \left(6 * 413 \text{ kJ} + \frac{7}{2} * 495 \text{ kJ} + 348 \text{ kJ} \right) - (4 * 799 \text{ kJ} + 6 * 463 \text{ kJ}) = -1416 \text{ kJ}$$

Prófið ykkur síðan áfram með hvarfið :



Annar undirkafli = tengjavermi og tengjalengd

Fyrst að orkan tengis á milli atóma er nánast eins óháð í hvaða sameind tengið er, þá hlýtur að meika jafn mikið sense að tengið sé jafn langt í hvert skipti!

Við getum notað gildin úr töflunni og borið saman eintengi, tvítengi og þrítengi milli tveggja kolefnisatóma :

C—C	C=C	C≡C
1.54 Å	1.34 Å	1.20 Å
348 kJ/mol	614 kJ/mol	839 kJ/mol

Við sjáum að tvítengið er sterkara en tvítengið (erfiðara að rjúfa það) og síðan er þá þrítengið enn sterkara. En það sem við sjáum líka er að tengin eru styttri.

Það meikar sense þar sem við vitum að samgild tengi eru ekkert annað en kjarni atóms að toga í rafeind á öðru atómi og þannig deila atóm rafeindum. Ef ég er að toga í þrjár rafeindir á öðru atómi og það er að toga í þrjár rafeindir hjá mér.. þá óneitanlega hljótum við að vera nær hvort öðru. Alveg eins og því meira af stöffi sem við mannfólkið deilum með hvort öðru, því nánari erum við.

Tafla 8.5 gefur síðan tengjalengdir nokkurra algenga tengja :

TABLE 8.5 ■ Average Bond Lengths for Some Single, Double, and Triple Bonds			
Bond	Bond Length (Å)	Bond	Bond Length (Å)
C—C	1.54	N—N	1.47
C=C	1.34	N=N	1.24
C≡C	1.20	N≡N	1.10
C—N	1.43	N—O	1.36
C=N	1.38	N=O	1.22
C≡N	1.16		
		O—O	1.48
C—O	1.43	O=O	1.21
C=O	1.23		
C≡O	1.13		