

# KSZTAŁTY CZĄSTECZEK I JONÓW. METODA VSEPR

Teoria VSEPR (ang. Valence Shell Electron Pair Repulsion – odpychanie się elektronów powłoki walencyjnej) jest uproszczonym sposobem przewidywania kształtu kowalencyjnych cząsteczek pierwiastków grup głównych układu okresowego (grup 1, 2 oraz 13 do 18) w oparciu o elektrostatyczne oddziaływania między sobą elektronów powłok walencyjnych połączonych ze sobą atomów. Metoda ta została opracowana w 1940 roku przez N. V. Sidgwicka i H.M. Powella, a później rozwinięta przez R. Gillespie'ego oraz R. Nyholma (w 1957 r). Według niej o budowie przestrzennej cząsteczki decyduje łączna liczba elektronów walencyjnych wokół atomu centralnego oraz orientacja przestrzenna obszarów orbitalnych, w których mieszczą się te elektrony.

Wiązania chemiczne oraz wolne pary elektronowe są obszarami o dużej gęstości elektronów (domeny elektronowe). Zgodnie z prawem Kulomba jednoimienne ładunki odpychają się, a w związku z tym niewiążące pary elektronowe (ew. niesparowane elektrony) oraz elektrony wiązań chemicznych zajmują takie położenia wokół atomu centralnego, aby siły ich wzajemnego odpychania się były możliwie jak najmniejsze.

Siłę odpychania się par elektronowych jakościowo można uszeregować malejąco w kolejności:

- 1. Najsilniej odpychają się między sobą niewiążące pary elektronowe,**
- 2. Słabsze są oddziaływania niewiążących par elektronowych z elektronami wiązań chemicznych,**
- 3. Najslabiej odpychają się pary elektronowe wiązań chemicznych.**

W końcu lat 90 XX wieku R. Gillespie i E. Robinson opracowali rozszerzenie teorii VSEPR nazywane modelem najgęstszej upakowania ligandów (ang. LCP – skrót od ligand close packing). Zamiast siły odpychania się par elektronowych w tym modelu rozważa się jakościowo objętości zajmowane przez pary elektronowe wiązań oraz niewiążące pary elektronowe, a także wpływ elektroujemności tworzących cząsteczkę pierwiastków na objętości wiążących par elektronowych. Prowadzi to do równoważnych do metody VSEPR reguł, pozwalających dodatkowo przewidywać dokładniej kierunek zmian kątów walencyjnych w zależności od elektroujemności pierwiastków tworzących cząsteczki lub jony:

- 1. Wolne pary elektronowe zajmują więcej przestrzeni niż pary wiążące,**
- 2. Pierwiastki o większej elektroujemności silniej wiążą pary elektronowe, a więc pary wiążące z tymi pierwiastkami zajmują nieco mniejszą przestrzeń,**
- 3. Wiązania wielokrotne potrzebują więcej przestrzeni dla par wiążących niż wiązania pojedyncze.**

Zarówno metoda VSEPR jak i LCP dotyczy tylko związków o zlokalizowanych parach elektronowych utworzonych z pierwiastków grup głównych. Reguły obu metod stosuje się najczęściej pod nazwą VSEPR.

Aby przy użyciu metody VSEPR (lub LCP) przystąpić do określenia kształtu cząsteczki  $AX_mE_n$  (gdzie: A symbolizuje atom centralny;  $m$  jest liczba podstawników X przy atomie centralnym, a  $n$  jest liczbą wolnych par elektronowych E przy atomie centralnym) należy:

1. Narysować poprawny wzór Lewisa dla rozpatrywanej cząsteczki (w zasadzie wystarcza tylko znajomość sekwencji atomów),
2. Wyznaczyć liczbę wiążących par  $m$  elektronowych przy atomie centralnym (nazywaną również liczbą par elektronowych tworzących wiązania  $\sigma$  – jest to po prostu liczba podstawników (ligandów) otaczających rozpatrywany atom centralny (między dwoma atomami może występować tylko jedno wiązanie  $\sigma$ ),
3. Wyznaczyć liczbę wolnych par elektronowych przy atomie centralnym  $n$  ze wzoru:

$$n = 1/2(V + C - O)$$

gdzie;  $V$  – liczba elektronów walencyjnych atomu centralnego,

$C$  – liczba ładunków ujemnych jonu (ładunki dodatnie odejmuje się, a dla obojętnej cząsteczki  $C = 0$ ),

$O$  – liczba elektronów potrzebnych do uzupełnienia oktetów (dubletów) atomów otaczających atom centralny.

Sumę  $n + m$  nazywa się liczbą przestrzenną  $L_p$  (lub liczbą orbitali zhybrydyzowanych LH).

**Uwaga!** – ze względów formalnych ładunek jonu  $C$  umieszcza się zawsze na atomie centralnym i przy takim założeniu oblicza się liczbę elektronów potrzebnych do uzupełnienia oktetów (dubletów) atomów otaczających atom centralny  $O$ .



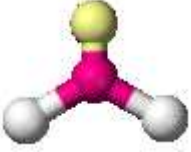

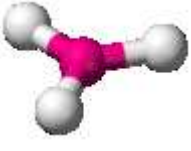
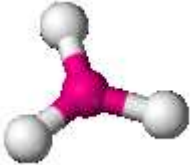




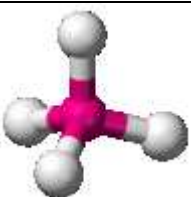
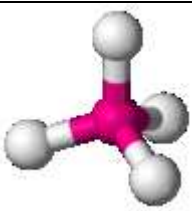
Jeżeli suma elektronów walencyjnych atomu centralnego i otaczających go atomów jest nieparzysta lub liczba wolnych par elektronowych (również liczba przestrzenna) jest połówkowa, to mamy do czynienia z **rodnikami**. Niektóre rodniki są dość trwałe termodynamicznie ale zazwyczaj bardzo reaktywne chemicznie. Mniej reaktywne rodniki spotykane w chemii nieorganicznej to tlenek azotu(II) NO (11 elektronów walencyjnych), tlenek azotu(IV) NO<sub>2</sub> (17 e. w.) i ClO<sub>2</sub> (19 e. w.). Pojedynczy elektron znajdujący się na orbitalu niewiążącym słabiej odpycha się z parami elektronowymi wiązań niż wolna para elektronowa (patrz **przykład n**).

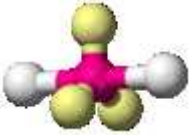







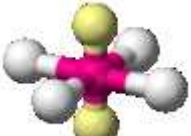


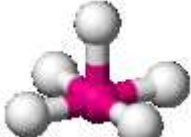






**Niesparowany elektron umieszcza się zawsze we wzorze Lewisa na atomie o niższej elektroujemności, a jego wpływ na kształt cząsteczki jest znikomy.**

**Liczba przestrzenna LH (liczba orbitali zhybryzowanych) określa dla atomu centralnego kierunki, w jakich rozmieszczone są ligandy i wolne pary elektronowe. Rzeczywisty kształt cząsteczki określa się pomijając wolne pary elektronowe.**

Nazwy kształtów cząsteczek dla poszczególnych liczb przestrzennych oraz liczb wolnych par elektronowych podaje Tabela 1.

**Tabela 1.** Otoczenie elektronowe atomu centralnego oraz kształt cząstek w zależności od liczby przestrzennej oraz liczby wolnych par elektronowych (kolorem żółtym zaznaczono wolne pary elektronowe)

Lp	Typ cząsteczki	Hybrydyzacja	Otoczenie elektronowe	Kształt cząsteczki	Geometria cząsteczki	Przykłady
2	$AX_2E_0$	$sp$		Linia		$BeCl_2, CO_2$
3	$AX_2E_1$	$sp^2$		Zgięty (kątowy lub Litera V)		$NO_2^-, SO_2, O_3$
3	$AX_3E_0$	$sp^2$		Trójkąt		$BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3$
4	$AX_2E_2$	$sp^3$		Zgięty (kątowy lub Litera V)		$H_2O, OF_2$
4	$AX_3E_1$	$sp^3$		Piramida trygonalna		$NH_3, PCl_3$
4	$AX_4E_0$	$sp^3$		Tetraedr		$CH_4, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-$

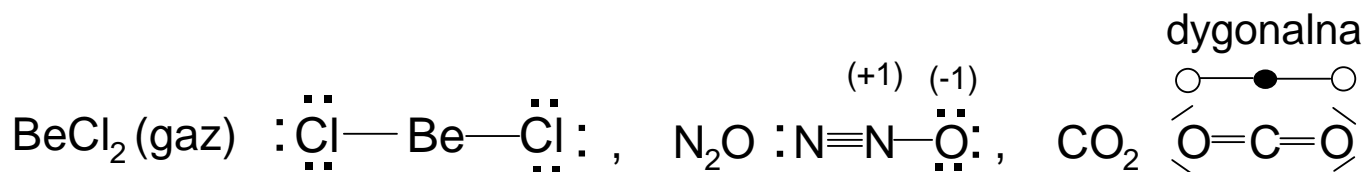
5	$AX_2E_3$	$sp^3d$		Linia		$XeF_2, I_3^-$
5	$AX_3E_2$	$sp^3d$		Litera T		$ClF_3, BrF_3$
5	$AX_4E_1$	$sp^3d$		Bisfenoid (zniekształcony tetraedr) (albo huśtawka)		$SF_4$
5	$AX_5E_0$	$sp^3d$		Bipiramida trygonalna		$PCl_5$
6	$AX_4E_2$	$sp^3d^2$		kwadrat		$XeF_4$
6	$AX_5E_1$	$sp^3d^2$		Piramida kwadratowa		$ClF_5, BrF_5$
6	$AX_6E_0$	$sp^3d^2$		Oktaedr		$SF_6$
6	$AX_6E_1$	$sp^3d^3$		Piramida pentagonalna		$XeF_6$
7	$AX_7E_0$	$sp^3d^3$		Bipiramida pentagonalna		$IF_7$

Rysunki pochodzą z: <http://en.wikipedia.org/wiki/VSEPR>

Kształty cząsteczek lub jonów podane na rysunkach pokazują kierunki „wyidealizowane” (wynikają one z założenia, że wszystkie oddziaływania są jednakowe). Kierunki te odpowiadają podanemu obok typowi hybrydyzacji atomu centralnego. W rzeczywistości różnice w mocy oddziaływań oraz przesunięcia elektronów w kierunku atomów o większej elektroujemności zmieniają nieco kształty cząstek. Rozszerzona teoria VSEPR jest w stanie dla większości przypadków te odkształcenia przewidzieć jako zmniejszenie lub zwiększenie kątów walencyjnych w stosunku do kształtu „idealnego”

## Przykłady

a) Cząsteczka typu  $AX_2E_0$  ( $m = 2, n = 0$ ), liczba przestrzenna  $Lp = 2$



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząsteczek  $m = 2$  (atom centralny otaczają tylko dwa inne atomy)

$$BeCl_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(2 + 0 - 2) = 0$$

$$N_2O \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 + 0 - 5) = 0$$

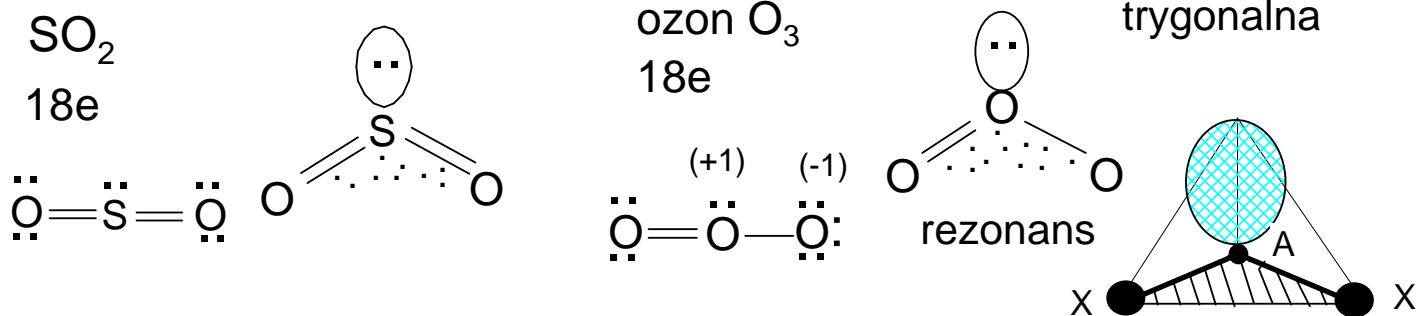
$$CO_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(4 + 0 - 4) = 0$$

stąd dla wszystkich cząsteczek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 0 = 2$

**Geometria wokół atomu centralnego (hybrydyzacja  $sp$ ) jest dygonalna, a kształt cząsteczek typu  $AX_2E_0$  – liniowy.**

*Określ kształt cząsteczek  $C_2H_2$  (uwaga – rozpatryć osobno dwa atomy węgla) i HCN (rozważ 2 izomery HCN i HNC)*

**b) Cząsteczka typu AX<sub>2</sub>E<sub>1</sub> (m = 2, n = 0), liczba przestrzenna Lp = 3**



Ze wzorów Lewisa wynika , że dla wszystkich cząsteczek  $m = 2$  (atom centralny otaczają tylko dwa inne atomy)

$$\text{SO}_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(6 + 0 - 4) = 1$$

$$\text{O}_3 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(6 + 0 - 4) = 1$$

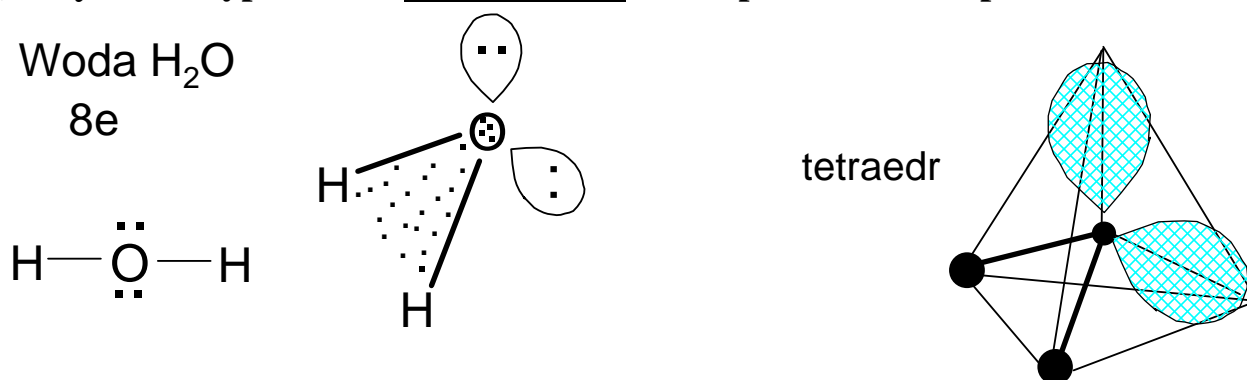
stąd dla wszystkich cząsteczek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 1 = 3$

**Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego (hybrydyzacja sp<sup>2</sup>) jest trygonalna, a kształt cząsteczki kątowy (zgięty, litera V).**

**Ze względu na silniejsze odpychanie się wolnej pary elektronowej z elektronami wiązań niż par elektronowych wiązań między sobą można oczekiwać, że kąty E-A-X będą nieco większe od 120°, a kąty X-A-X nieco mniejsze od 120°.**

*Określ kształt jonu NO<sub>2</sub><sup>-</sup> i cząsteczki S<sub>2</sub>O (siarka jest atomem centralnym).*

**c) Cząsteczka typu AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub> (m = 2, n = 2), liczba przestrzenna Lp = 4**



Ze wzoru Lewisa wynika , że dla cząsteczki wody  $m = 2$  (atom centralny otaczają tylko dwa inne atomy)

$$\text{H}_2\text{O} \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(6 + 0 - 2) = 2$$

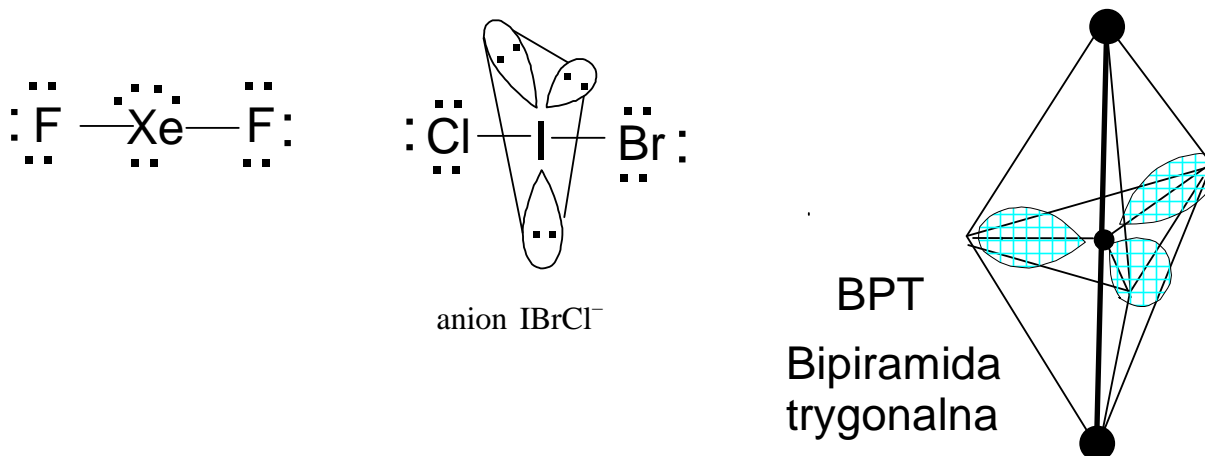
stąd dla cząsteczki wody  $Lp = 2 + 2 = 4$

Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest tetraedyczna (hybrydyzacja  $sp^3$ ), a kształt cząsteczki kątowy.

Ze względu na silniejsze odpychanie się wolnych par elektronowych z elektronami wiązań można oczekiwać, że kąt X-A-X (H-O-H) będzie nieco mniejszy od kąta tetraedycznego  $109.5^\circ$ . Dla wody w stanie gazowym kąt H-O-H wynosi  $104,5^\circ$ .

*Określ kształt cząsteczki  $SF_2$  oraz anionu  $ClO_2^-$ .*

**d) Cząstka typu  $AX_2E_3$  ( $m = 2, n = 3$ ), liczba przestrzenna  $Lp = 5$**



Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząstek  $m = 2$  (atom centralny otaczają tylko dwa inne atomy)

$$XeF_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(8 + 0 - 2) = 3$$

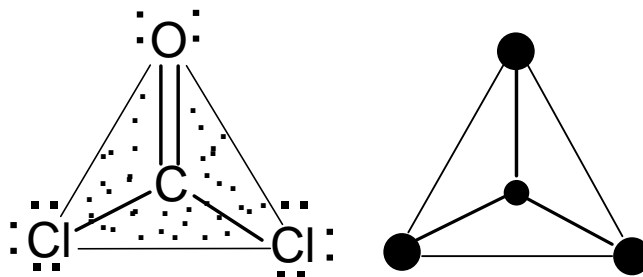
$$IBrCl^- \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 1 - 2) = 3$$

stąd dla wszystkich cząstek w tym przykładzie  $Lp = 2 + 3 = 5$

Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipiramidzie trygonalnej (BPT - hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Cząsteczka jest liniowa, a wolne pary elektronowe znajdują się w podstawie BPT (wszystkie kąty między nimi wynoszą po  $120^\circ$  bo odpychają się między sobą z jednakową siłą).

*Określ kształt anionu  $I_3^-$ .*

**e) Cząsteczka typu AX<sub>3</sub>E<sub>0</sub> (m = 3, n = 0), liczba przestrzenna L<sub>p</sub> = 3**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla fosgenu **m = 3** (atom centralny otaczają trzy inne atomy)

$$\text{COCl}_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(4 + 0 - 4) = 0$$

$$\text{stąd dla fosgenu } L_p = 3 + 0 = 3$$

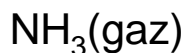
**Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest trygonalna (hybrydyzacja sp<sup>2</sup>), a kształt cząsteczki trójkątny.**

**Pary elektronowe wiązania podwójnego C=O potrzebują więcej przestrzeni od wiązania pojedynczego, w związku z tym należy spodziewać się, kąt Cl-C-Cl będzie mniejszy od idealnego kąta dla hybrydyzacji sp<sup>2</sup>, czyli 120°. Rzeczywista wartość tego kąta dla fosgenu wynosi 111,8°.**

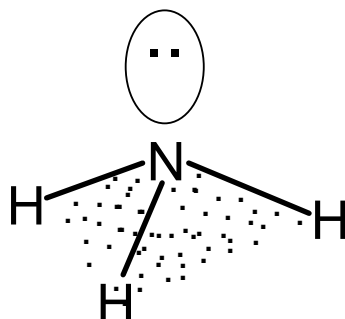
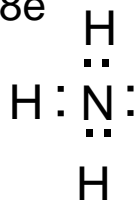
*Określ kształt cząsteczek C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (uwaga! – rozpatrzeć osobno dwa atomy węgla), H<sub>2</sub>CO, AlCl<sub>3</sub> oraz jonu CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.*

**f) Cząsteczka typu AX<sub>3</sub>E<sub>1</sub> (m = 3, n = 1), liczba przestrzenna L<sub>p</sub> = 4**

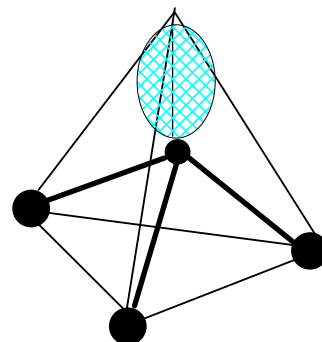
Amoniak



8e



tetraedr



Ze wzoru Lewisa wynika, że **dla amoniaku m = 3** (atom centralny otaczają trzy inne atomy)

$$\text{NH}_3 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 + 0 - 3) = 1$$

$$\text{stąd dla fosgenu } L_p = 3 + 1 = 4$$

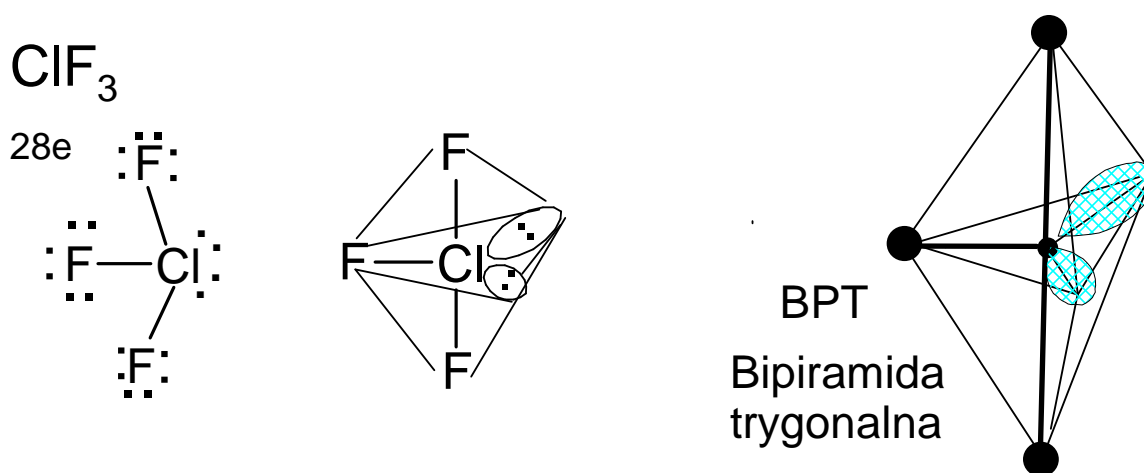


Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest tetraedyczna (hybrydyzacja  $sp^3$ ), a kształt cząsteczki piramidalny o podstawie trójkątnej (piramida trygonalna).

Niewiążąca para elektronowa silniej odpycha się z parami elektronowymi wiązań niż te pary między sobą, w związku z tym należy spodziewać się, że kąt H-N-H będzie mniejszy od idealnego kąta dla hybrydyzacji  $sp^3$ , czyli  $109,5^\circ$ . Rzeczywista wartość tego kąta dla amoniaku wynosi  $107,8^\circ$ .

*Określ kształt jonu  $SO_3^{2-}$ .*

g) Cząsteczka typu  $AX_3E_2$  ( $m = 3$ ,  $n = 2$ ), liczba przestrzenna  $Lp = 5$



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla trifluorku chloru  $m = 3$  (atom centralny otaczają trzy inne atomy)

$$ClF_3 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 0 - 3) = 2$$

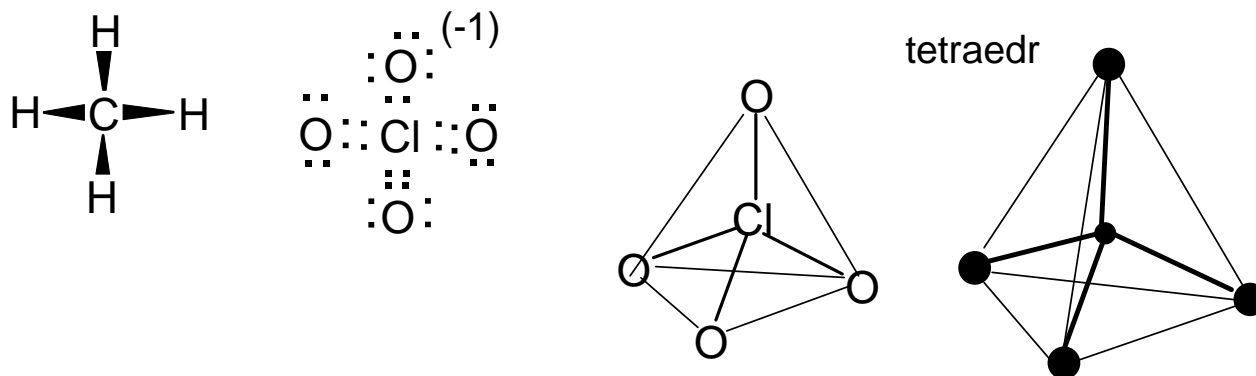
$$\text{stad dla } ClF_3 \quad Lp = 3 + 2 = 5$$

Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi bipyramidy trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ) z niewiązącymi parami elektronowymi w podstawie piramidy, a kształt cząsteczki po pominięciu niewiążących par elektronowych przypomina literę T.

Silne odpychanie się niewiążących par elektronowych z parami wiązań aksjalnych atomów fluoru (leżących w wierzchołkach bipyramidy) powoduje ich „wypchnięcie” z linii prostej – rzeczywisty kąt  $F_{\text{aksjalny}}-Cl-F_{\text{aksjalny}}$  wynosi  $175^\circ$ , a kąty  $F_{\text{aksjalny}}-Cl-F_{\text{ekwatorialny}}$  wynoszą po  $87,5^\circ$  (ekwatorialny, to znaczy znajdujący się w płaszczyźnie podstawy piramidy).

*Określ kształt cząsteczki  $ICl_3$ .*

**h) Cząsteczka typu  $AX_4E_0$  ( $m = 4$ ,  $n = 0$ ), liczba przestrzenna  $Lp = 4$**



**Metan  $CH_4$  8e**

**jon chloranowy (VII)  $ClO_4^-$  32e**

Ze wzorów Lewisa wynika, że dla wszystkich cząstek  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy)

$$CH_4 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(4 + 0 - 4) = 0$$

$$ClO_4^- \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 1 - 8) = 0$$

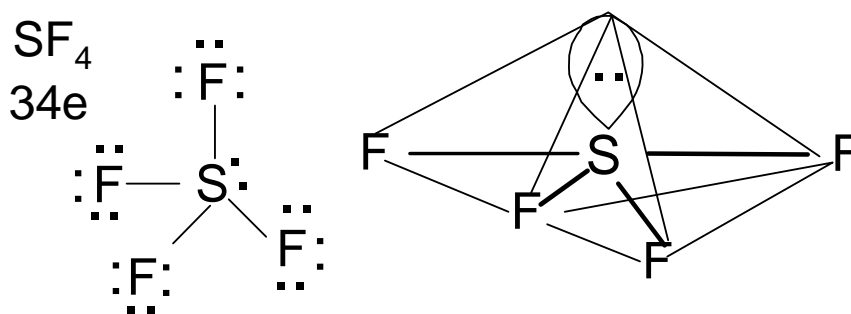
stąd dla wszystkich cząstek w tym przykładzie  $Lp = 4 + 0 = 4$

**Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi tetraedrycznemu (hybrydyzacja  $sp^3$ ) z kątem X-A-X wynoszącym  $109,5^\circ$ .**

**Taki sam rzeczywisty kształt posiadają metan i anion chloranowy(VII) ponieważ brak jest wolnych par elektronowych na atomie centralnym.**

*Określ kształt jonów  $PH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $NO_4^{3-}$ . Określ kształt cząsteczki  $SiCl_4$ .*

**i) Cząsteczka typu  $AX_4E_1$  ( $m = 4$ ,  $n = 1$ ), liczba przestrzenna  $Lp = 5$**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla tetrafluorku siarki  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy)

$$\text{SiF}_4 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(6 + 0 - 4) = 1$$

$$\text{stąd dla SiF}_4 \text{ Lp} = 4 + 1 = 5$$

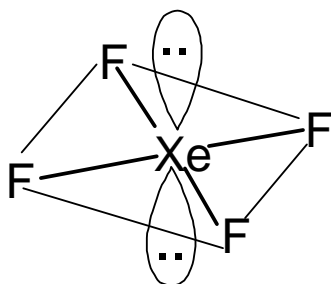
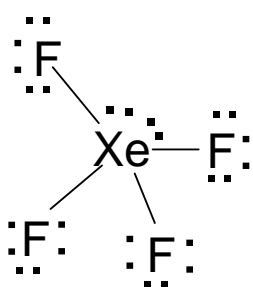
Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipyramidzie trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Wolna para elektronowa znajdująca się w pozycji ekwatorialnej (podstawa piramidy) silniej odpycha się zarówno z elektronami wiązań  $\text{S-F}_{\text{aksjalny}}$  jak i  $\text{S-F}_{\text{ekwatorialny}}$  powodując zmniejszenie się odpowiednich kątów:  $\text{F}_{\text{aksjalny}}\text{-S-F}_{\text{aksjalny}}$  ze  $180^\circ$  do  $173,1^\circ$  oraz kąta w podstawie piramidy  $\text{F}_{\text{ekwatorialny}}\text{-S-F}_{\text{ekwatorialny}}$  ze  $120^\circ$  do  $101,6^\circ$ .

*Określ kształt cząsteczek  $\text{TeCl}_4$ .*

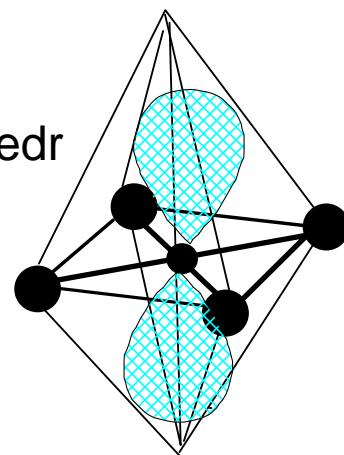
j) Cząsteczka typu  $\text{AX}_4\text{E}_2$  ( $m = 4$ ,  $n = 2$ ), liczba przestrzenna  $\text{Lp} = 6$



36e



oktaedr



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla tetrafluorku ksenonu  $m = 4$  (atom centralny otaczają cztery inne atomy)

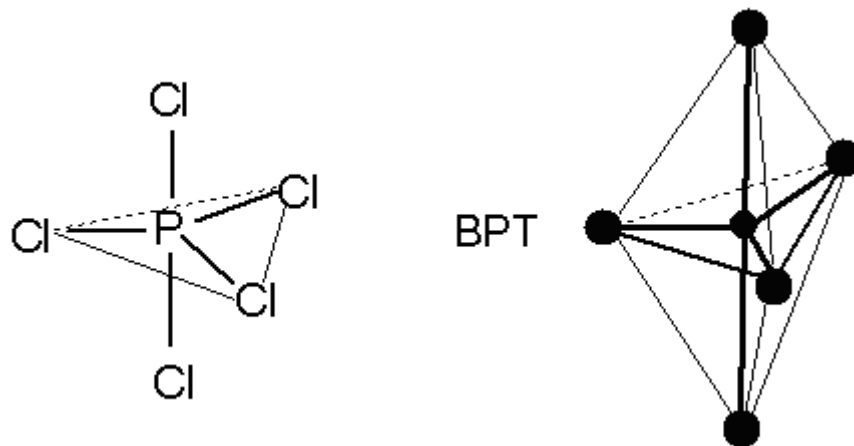
$$\text{XeF}_4 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(8 + 0 - 4) = 2$$

$$\text{stąd dla SiF}_4 \text{ Lp} = 4 + 2 = 6$$

Geometria par elektronowych i wiązań wokół atomu centralnego jest oktaedryczna (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ), a kształt cząsteczki po pominięciu niewiążących par elektronowych – kwadratowy. Wszystkie oddziaływania odpychające są symetryczne, w związku z tym kąt  $\text{E-Xe-E}$  wynosi  $180^\circ$ , a wszystkie kąty  $\text{F-Xe-F}$  wynoszą po  $90^\circ$ .

*Określ kształt jonu  $\text{ICl}_4^-$ .*

**j) Cząsteczka typu AX<sub>5</sub>E<sub>0</sub> (m = 5, n = 0), liczba przestrzenna L<sub>p</sub> = 5**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla pentachlorku fosforu  $m = 5$  (atom centralny otacza pięć innych atomów)

$$\text{PCl}_5 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 + 0 - 5) = 0$$

$$\text{stad dla PCl}_5 \quad L_p = 5 + 0 = 5$$

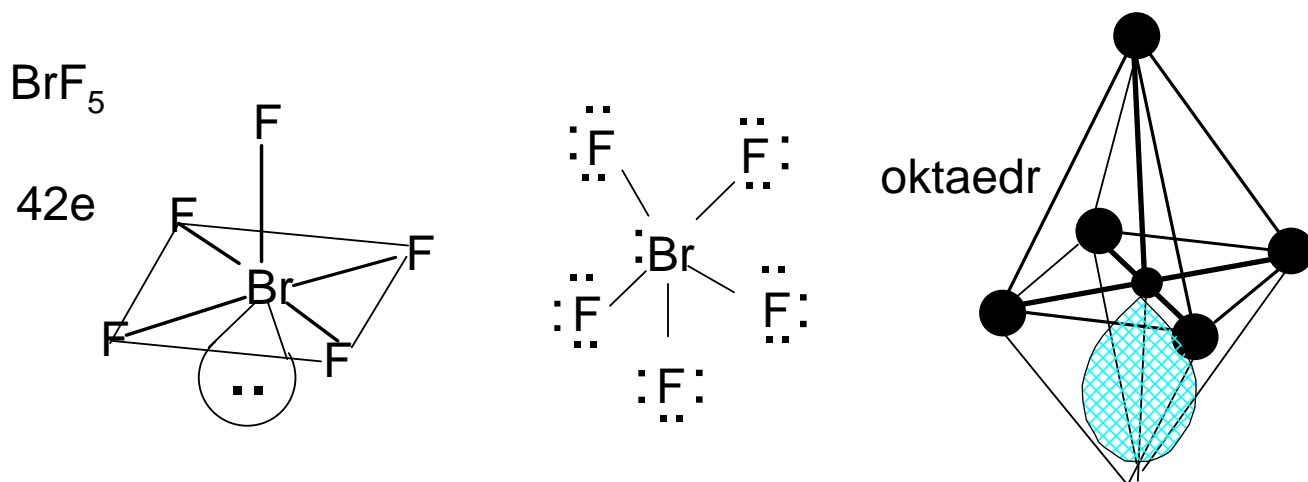
**Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi bipiramidy trygonalnej (hybrydyzacja  $sp^3d$ ). Taki sam jest rzeczywisty kształt cząsteczki ponieważ PCl<sub>5</sub> nie posiada wolnych par elektronowych.**

**Analogiczny pentabromek fosforu jest bardzo nietrwały - w stanie pary rozkłada się na tribromek fosforu i brom, a w stanie stałym wykazuje budowę jonową  $\text{PBr}_4^+\text{Br}^-$ .**

**Ze względu na symetrię oddziaływań cząsteczka PCl<sub>5</sub> wykazuje idealną symetrię bipiramidy trygonalnej, jednak ze względu na silniejsze odpychanie się podstawników aksjalnych z ekwatorialnymi niż ekwatorialnych z ekwatorialnymi długości wiązań z aksjalnymi atomami chloru (w wierzchołkach piramidy) są nieco większe (214 pm w porównaniu z 202 pm)**

*Określ kształt cząsteczek PF<sub>5</sub> oraz AsF<sub>5</sub>.*

**k) Cząsteczka typu AX<sub>5</sub>E<sub>1</sub> (m = 5, n = 1), liczba przestrzenna Lp = 6**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla pentafluorku bromu  $m = 5$  (atom centralny otacza pięć innych atomów)

$$\text{BrF}_5 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 0 - 5) = 1$$

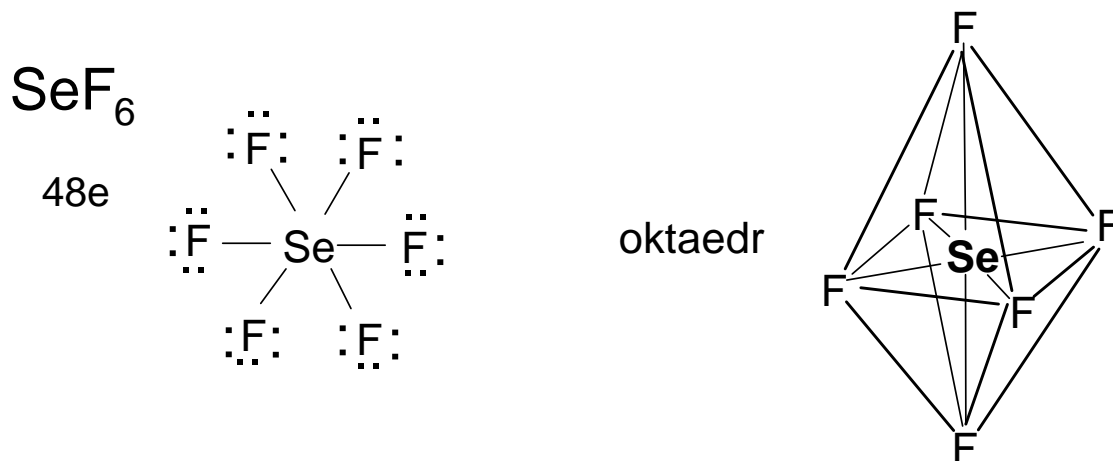
$$\text{stąd dla BrF}_5 \quad Lp = 5 + 1 = 6$$

**Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi oktaedru (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt cząsteczki odpowiada piramidzie o podstawie kwadratu (tetragonalnej).**

**Oddziaływania odpychające wolnej pary elektronowej z elektronami wiązań Br-F powodują nieznaczne wychylenie atomów fluoru ku górze (patrz rysunek powyżej) oraz wydłużenie wiązań Br-F w podstawie piramidy (177,4 pm) w stosunku do wiązania Br-F aksjalnego (169,9 pm).**

*Określ kształt anionu  $SbF_5^{2-}$ .*

l) Cząsteczka typu AX<sub>6</sub>E<sub>0</sub> (m = 6, n = 0), liczba przestrzenna Lp = 6



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla heksafluorku selenu  $m = 6$  (atom centralny otacza sześć innych atomów)

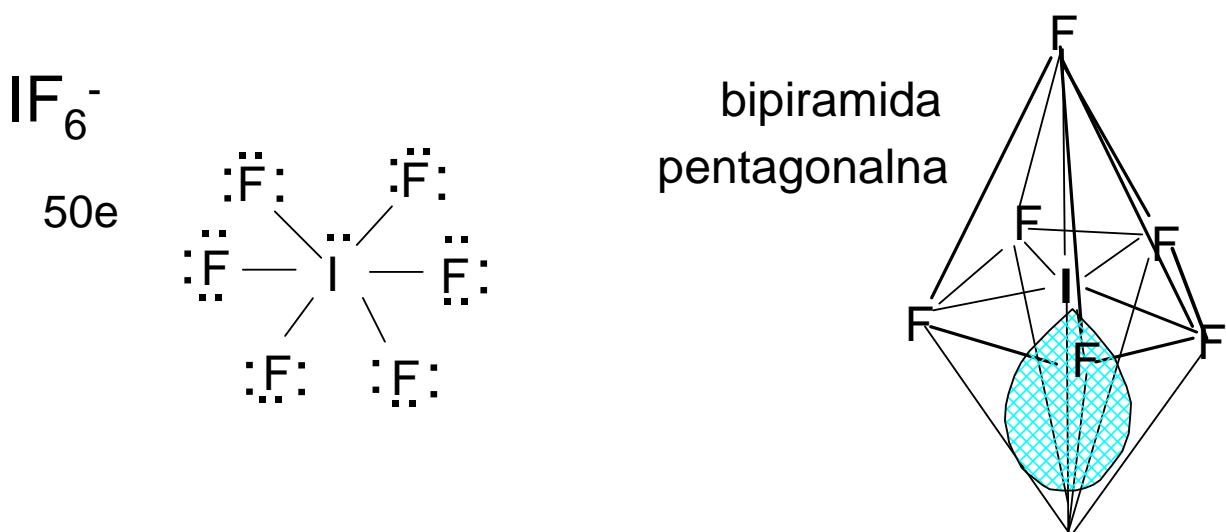
$$\text{SeF}_6 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(6 + 0 - 6) = 0$$

$$\text{stąd dla SeF}_6 \text{ Lp} = 6 + 0 = 6$$

**Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi oktaedru (hybrydyzacja  $sp^3d^2$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt cząsteczki. Wszystkie długości wiązań Se-F są takie same, a kąty walencyjne F-Se-F wynoszą  $90^\circ$  lub  $180^\circ$ .**

*Określ kształt jonów  $\text{TeO}_6^{6-}$  i  $\text{PF}_6^-$ .*

m) Cząstka typu AX<sub>6</sub>E<sub>1</sub> (m = 6, n = 1), liczba przestrzenna Lp = 7



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla anionu heksafluorojodanowego(V)  $m = 6$  (atom centralny otacza sześć innych atomów)

$$\text{IF}_6^- \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 1 - 6) = 1$$

stąd dla  $\text{IF}_6^-$   $\text{Lp} = 6 + 1 = 7$

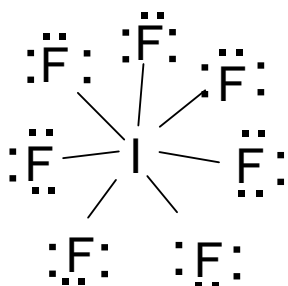
Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada bipyramidy pentagonalnej (hybrydyzacja  $\text{sp}^3\text{d}^3$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt cząsteczki odpowiada piramidzie o podstawie pięciokąta (pentagonalnej).

*Określ kształt cząsteczki  $\text{XeF}_6$ .*

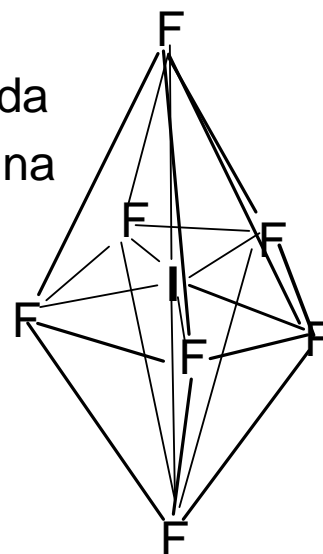
**m) Cząstka typu  $\text{AX}_6\text{E}_0$  ( $m = 7, n = 0$ ), liczba przestrzenna  $\text{Lp} = 7$**

$\text{IF}_7$

56e



bipiramida  
pentagonalna



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla heptafluorku jodu  $m = 7$  (atom centralny otacza siedem innych atomów)

$$\text{IF}_7 \quad n = \frac{1}{2}(V + C - O) = \frac{1}{2}(7 + 0 - 7) = 0$$

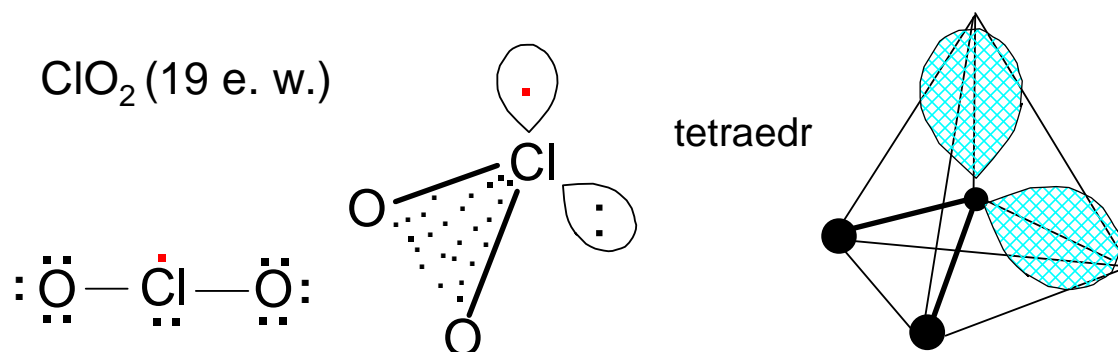
stąd dla  $\text{IF}_7$   $\text{Lp} = 7 + 0 = 7$

Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) odpowiada kształtowi bipyramidy pentagonalnej (hybrydyzacja  $\text{sp}^3\text{d}^3$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt cząsteczki.

Ekwatorialne długości wiązań I-F (leżące w podstawie piramidy) wynoszą 186 pm i są nieco dłuższe od aksjalnych wiązań I-F (179 pm) z powodu silniejszych oddziaływań odpychających pomiędzy 5 atomami fluoru leżącymi w podstawie piramidy.

## m) Wyznaczanie kształtu cząsteczek o nieparzystej liczbie elektronów (rodników).

### a) Tlenek chloru(IV)



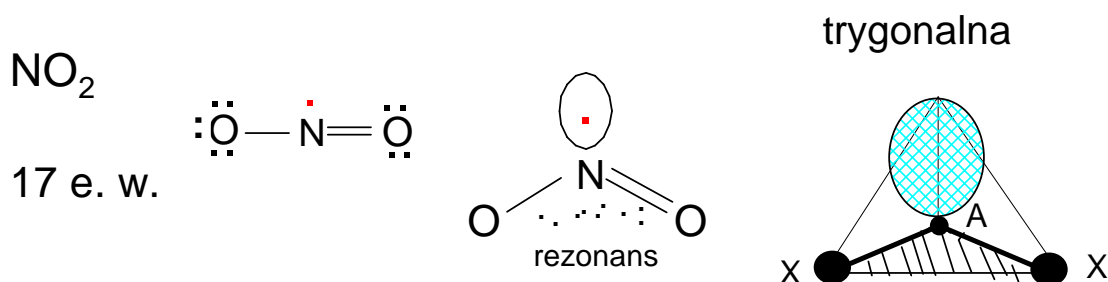
Ze wzoru Lewisa wynika, że dla cząsteczki ditlenku chloru  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy)

$$\text{ClO}_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(7 + 0 - 4) = 1.5$$

$$\text{stąd dla ClO}_2 \quad Lp = 2 + 1.5 = 3.5$$

Półwkowa liczba wolnych par elektronowych (lub liczby przestrzennej) wskazuje, że dwutlenek chloru jest rodnikiem. Geometria niewiązanych par elektronowych par oraz elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi tetraedrycznemu (hybrydyzacja  $sp^3$ ). Cząsteczka ma kształt zgięty (litery V) z kątem O-Cl-O wynoszącym  $117.7^\circ$ , czyli bardzo bliskim do idealnego kąta  $120^\circ$  w hybrydyzacji  $sp^2$ . Z wartości kąta walencyjnego wynika, że o kształcie cząsteczki ditlenku chloru praktycznie decyduje wolna para elektronowa, a **wpływ niesparowanego elektronu na kształt cząsteczki jest znikomy.**

### b) tlenek azotu(IV)



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla cząsteczki ditlenku azotu  $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy)

$$\text{NO}_2 \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 + 0 - 4) = 0.5$$

$$\text{stąd dla NO}_2 \quad Lp = 2 + 0.5 = 2.5$$

Półwkowa liczba wolnych par elektronowych (lub liczby przestrzennej) wskazuje, że dwutlenek azotu jest rodnikiem. Geometria niewiązanych par

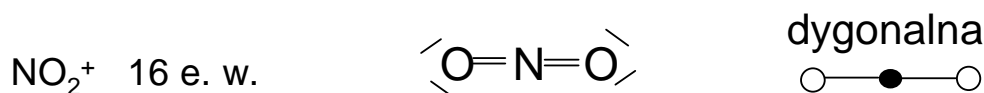


elektronowych par oraz elektronowych wiązań wokół atomu centralnego odpowiada kształtowi trygonalnemu (hybrydyzacja  $sp^2$ ). Cząsteczka ma kształt zgięty (litery V) z kątem O-N-O wynoszącym  $132^\circ$ , czyli o kształcie cząsteczki decyduje odpychanie się par elektronowych wiązań N-O.

*Określ kształt cząsteczki ditlenku bromu(IV)  $Br_2$ .*

**n) Porównanie kształtu kationu nitroniowego  $NO_2^+$ , cząsteczki  $NO_2$  oraz anionu  $NO_2^-$ .**

Kształt cząsteczki  $NO_2$  wyznaczono w przykładzie m. Przetrenujmy jeszcze wyznaczenie kształtu kationu  $NO_2^+$  oraz anionu  $NO_2^-$ .

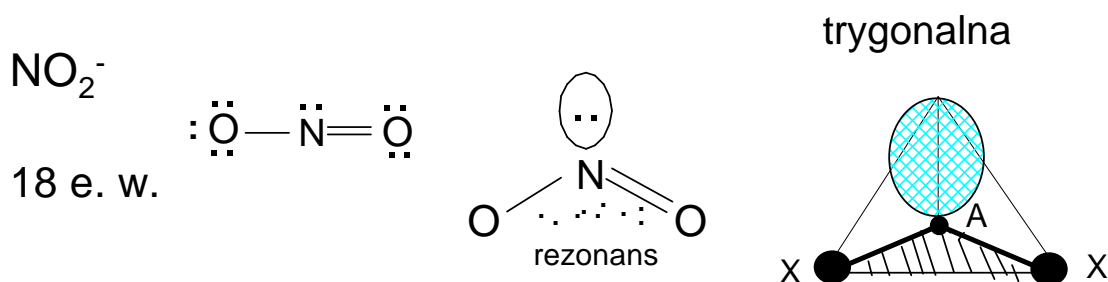


Ze wzoru Lewisa wynika, że dla kationu nitroniowego  $NO_2^+$   $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy)

$$NO_2^+ \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 - 1 - 4) = 0$$

$$\text{stąd dla } NO_2 \quad Lp = 2 + 0 = 2$$

**Geometria par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego (brak wolnych par elektronowych) jest dygonalna (hybrydyzacja  $sp$ ). Taki sam jest również rzeczywisty kształt kationu. Kąt O-N-O wynosi  $180^\circ$**



Ze wzoru Lewisa wynika, że dla anionu azotanowego(III)  $NO_2^-$   $m = 2$  (atom centralny otaczają dwa inne atomy)

$$NO_2^- \quad n = 1/2(V + C - O) = 1/2(5 + 1 - 4) = 1$$

$$\text{stąd dla } NO_2 \quad Lp = 2 + 1 = 3$$

**Geometria wolnych par elektronowych i par elektronowych wiązań wokół atomu centralnego jest trygonalna (hybrydyzacja  $sp^2$ ). Po odrzuceniu niewiążącej pary elektronowej kształt cząsteczki jest kątowy (litera V) z kątem**

O-N-O równym  $115^\circ$ . Kąt walencyjny mniejszy do  $120^\circ$  wynika z silniejszego odpychania się wolnej pary elektronowej z parami elektronowymi wiązań niż par elektronowych wiązań między sobą. Anion azotanowy(III) jest izoelektronowy z cząsteczką ozonu (posiada tyle samo elektronów walencyjnych, co cząsteczka ozonu) i w związku z tym posiada podobny kształt do jego cząsteczki.

*Określ kształt jonów w następujących związkach jonowych:  $\text{BrO}_2\text{SbF}_6$  oraz  $\text{ClO}_2\text{BF}_4$ .*

**Metoda VSEPR jest formą przekształcenia wyników obliczeń kwantowo-chemicznych w zespół kilku bardzo prostych reguł; w związku z tym nie można dokładnie przewidywać budowy wszystkich cząsteczek i jonów.**

Ucząc się opisywania struktur jonów oraz cząsteczek przy użyciu metody VSEPR warto skorzystać ze strony Gérarda Dupuis i Nicole Berland:

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/vseprev.htm> (po angielsku)

do której załączony jest bank struktur:

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/banque.htm> (z opisem tylko po francusku)

Autorzy francuscy podają też linki do czterech najlepszych stron poświęconych metodzie VSEPR (jedna po niemiecku, trzy po angielsku, autorzy tego opracowania dodają dwie strony polskie). Wszystkie linki są zaktualizowane tuż przed umieszczeniem poprawionej wersji tego opracowania na serwerze KChN).

<http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/vsepr.html>

<http://www.chem.purdue.edu/gchelp/vsepr/>

<http://winter.group.shef.ac.uk/vsepr/>

<http://chemlabs.uoregon.edu/GeneralResources/models/vsepr.html>

<http://pl.wikipedia.org/wiki/VSEPR>

<http://www.chem.univ.gda.pl/~tomek/vsepr>

Ewentualne uwagi lub informacje o zauważonych błędach prosimy kierować do:

Prof. dr hab. inż. Jerzy Pikies – e-mail: [jerzy.pikies@pg.gda.pl](mailto:jerzy.pikies@pg.gda.pl)

lub mgr inż. Antoni Konitz – e-mail: [antoni.konitz@pg.gda.pl](mailto:antoni.konitz@pg.gda.pl)