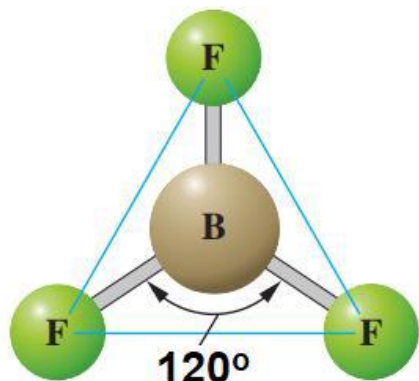


# ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΚΑΙ ΚΑΤΕΥΘΥΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

## Μοριακή γεωμετρία

1. Γεωμετρία μορίων μέσω μιας απλής μεθόδου, του μοντέλου **VSEPR**
2. Αρχές της θεωρίας του **δεσμού σθένους** και εφαρμογή στην περιγραφή απλών και πολλαπλών χημικών δεσμών και στον προσδιορισμό της γεωμετρίας μορίων.
3. Βασικές αρχές της θεωρίας των **μοριακών τροχιακών** και εφαρμογή στην ερμηνεία των δεσμών σε απλά μόρια.

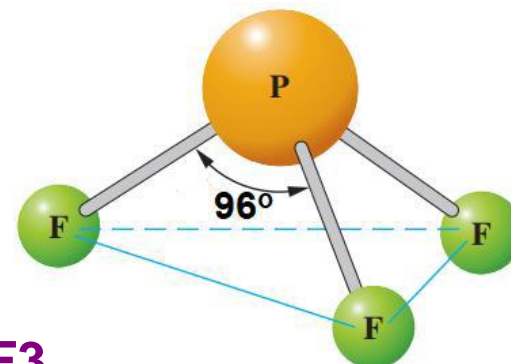
# Γιατί πρέπει να γνωρίζω τη γεωμετρία των μορίων;



**BF<sub>3</sub>**

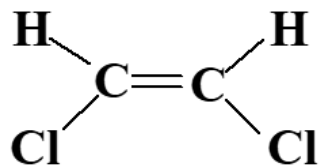
επίπεδο τριγωνικό  
γωνίες δεσμών 120°

Ίδιος γενικός τύπος  
**AX<sub>3</sub>**



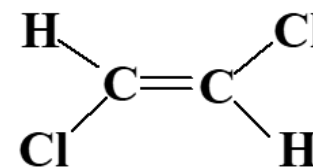
**PF<sub>3</sub>**

τριγωνικό πυραμιδικό  
γωνίες δεσμών 96°



*cis*-1,2-διχλωροαιθένιο  
σ.ζ. 60°C

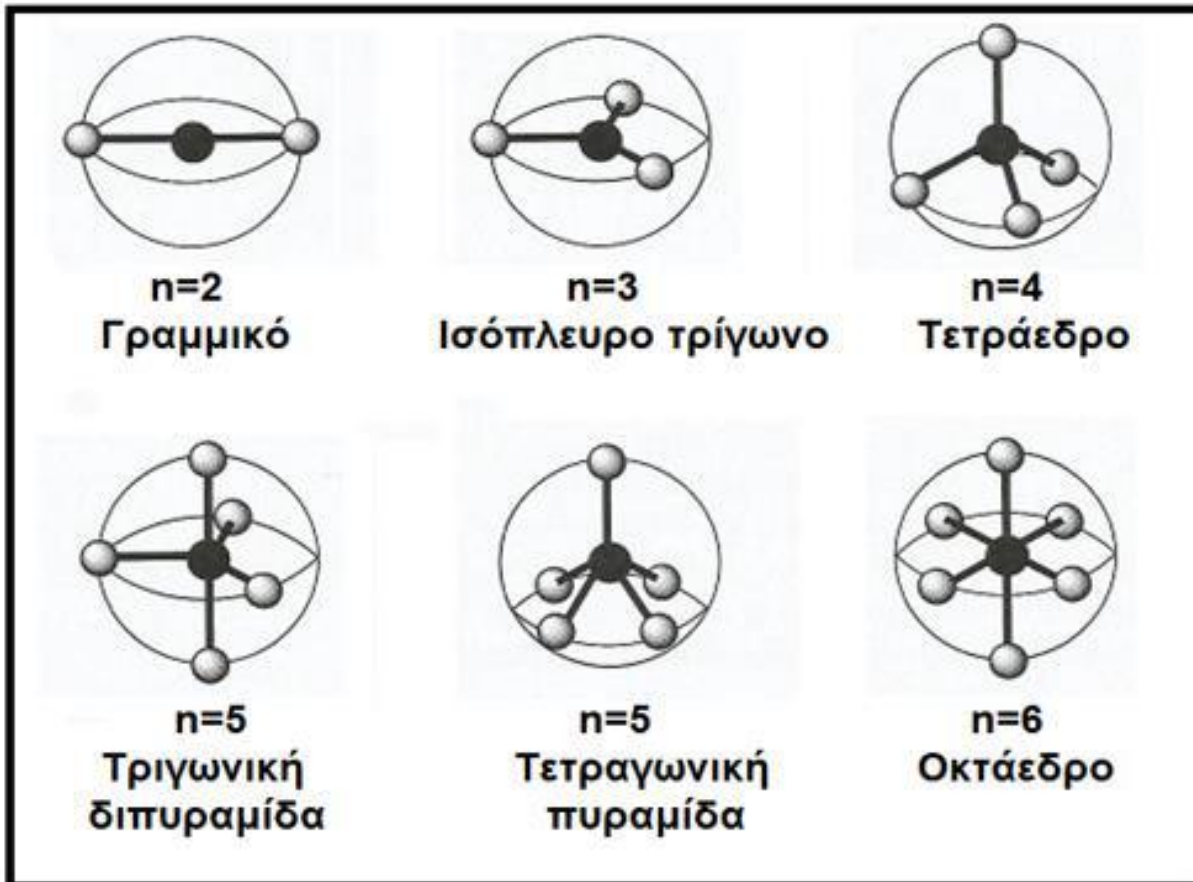
Ισομερή του διχλωροαιθενίου



*trans*-1,2-διχλωροαιθένιο  
σ.ζ. 48°C

# μοντέλο VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion

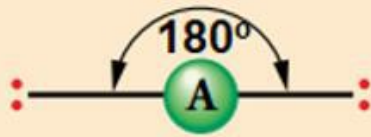
Μοντέλο που προβλέπει τα **σχήματα** μορίων και ιόντων θεωρώντας ότι τα ηλεκτρονικά ζεύγη ΗΖ των φλοιών σθένους (εξωτερικής στοιβάδας) διευθετούνται γύρω από κάθε άτομο, έτσι ώστε τα ΗΖ να είναι τοποθετημένα όσο γίνεται μακρύτερα το ένα από το άλλο, για να γίνονται ελάχιστες οι ηλεκτρονικές απώσεις.



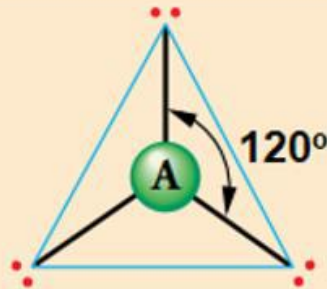
διευθέτηση  $n$  σημείων στην επιφάνεια μιας σφαίρας κατά τρόπο που αυτά να απέχουν όσο γίνεται περισσότερο μεταξύ τους.

Τα  $n$  σημεία αντιστοιχούν σε  $n$  ΗΖ

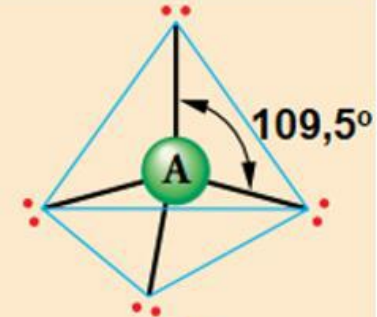
# ΣΥΝΗΘΕΙΣ ΜΟΡΙΑΚΕΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΕΣ



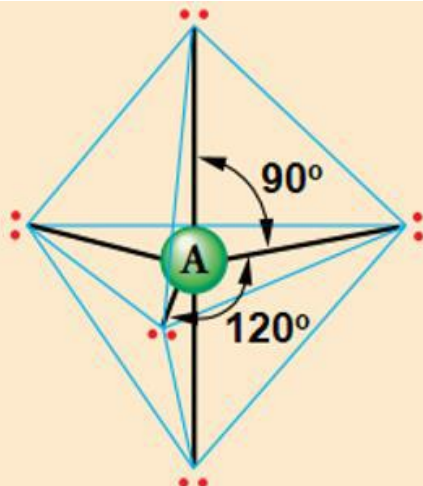
2 HZ  
γραμμική



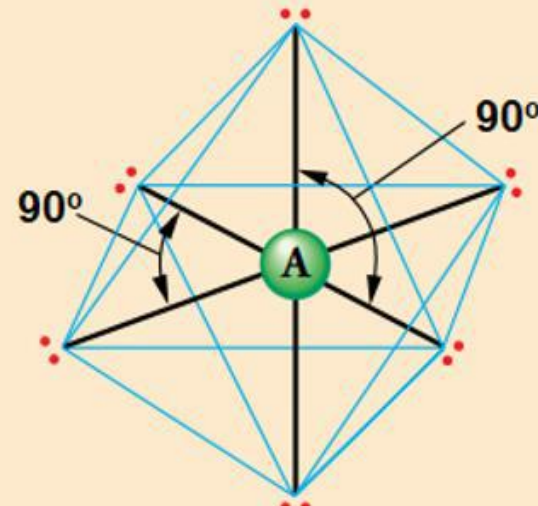
3 HZ  
επίπεδη τριγωνική



4 HZ  
τετραεδρική



5 HZ  
τριγωνική διπυραμιδική



6 HZ  
οκταεδρική

# ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΗΣ ΜΟΡΙΑΚΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ με τη θεωρία VSEPR

Έστω μόριο με γενικό τύπο  $AB_n$

- Σχεδιάζουμε τον τύπο Lewis του μορίου.
- Βρίσκουμε τα ΗΖ (δεσμικά Δ και μονήρη Ε) στον φλοιό σθένους του κεντρικού ατόμου Α.
- Ο διπλός ή τριπλός δεσμός θεωρείται ως απλός.
- Αν υπάρχει συντονισμός, χρησιμοποιούμε έναν τύπο συντονισμού.
- Προσδιορίζουμε τη διάταξη ΟΛΩΝ των ΗΖ γύρω από το κεντρικό άτομο.
- Προβλέπουμε τη μοριακή γεωμετρία από τις κατευθύνσεις των δεσμικών ΗΖ.

# Μοριακές γεωμετρίες

Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)

Συνολικά = Δεσμικά + Μονήρη

(T) 2      (Δ) 2      (E) 0

Διευθέτηση Ζευγών

ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

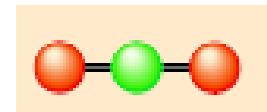
Παράδειγμα

Υβριδισμός  $sp$

F-B-F,  $BF_2$

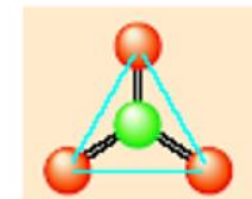
Γραμμική

Γραμμική  $AB_2$



(T) 3      (Δ) 3      (E) 0

Επίπεδη  
Τριγωνική  $AB_3$

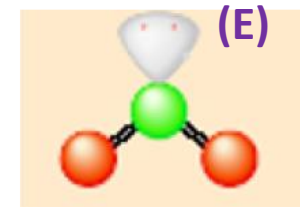


$BF_3$

Υβριδισμός  $sp^2$

Επίπεδη  
Τριγωνική

Κεκαμμένη ή  
Γωνιακή  $AB_2E$



$SO_2$

3      2      1

Το ζεύγος E είναι «αόρατο», όμως είναι τοποθετημένο στον φλοιό σθένους. Όταν αναγράφεται στον γενικό τύπο της ένωσης,  $AB_2E$  μας βοηθά να καταλάβουμε τη διεύθυνση των ζευγών και τη μοριακή γεωμετρία.

# Μοριακές γεωμετρίες

Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)

Συνολικά = Δεσμικά + Μονήρη

(T)	(Δ)	(E)
4	4	0

4	3	1
---	---	---

4	2	2
---	---	---

Διευθέτηση Ζευγών



Τετραεδρική

ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

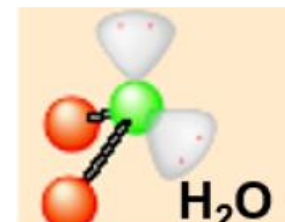
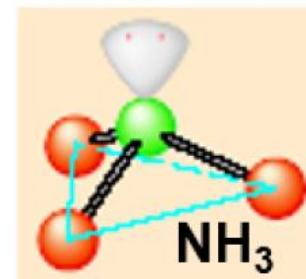
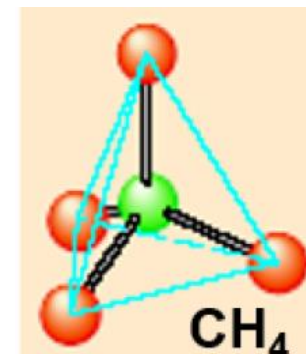
Τετραεδρική  $AB_4$

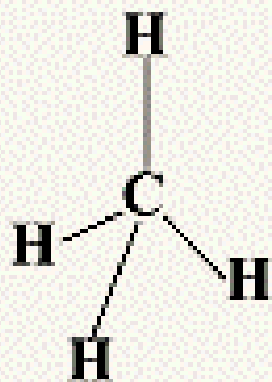
Υβριδισμός  $sp^3$

Τριγωνική  
Πυραμιδική  $AB_3E$

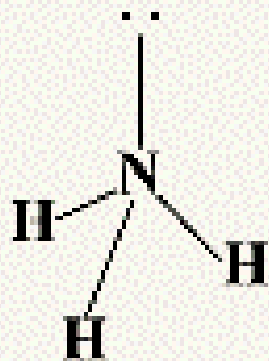
Κεκαμμένη ή  
Γωνιακή  $AB_2E_2$

Παράδειγμα

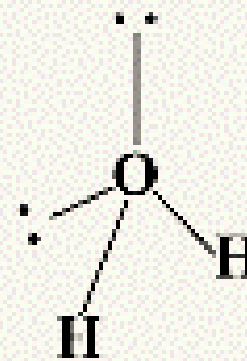




methane

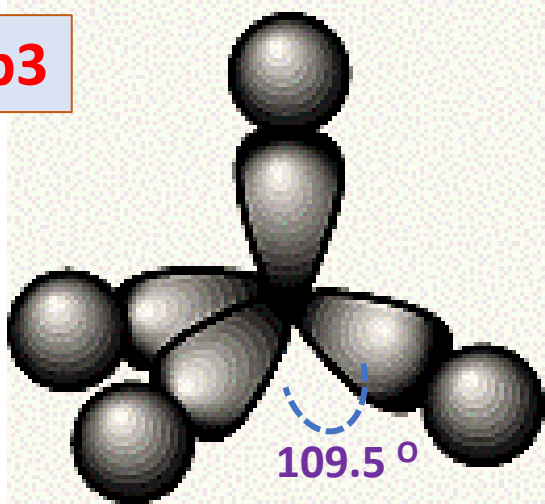


ammonia

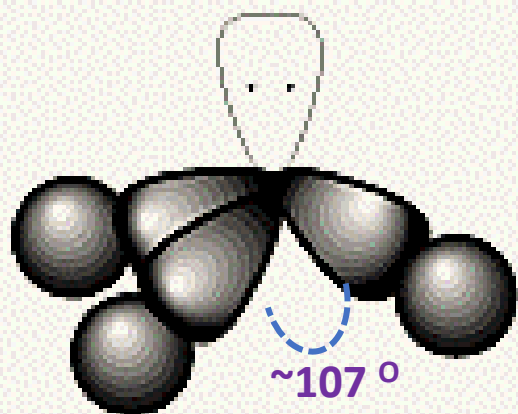


water

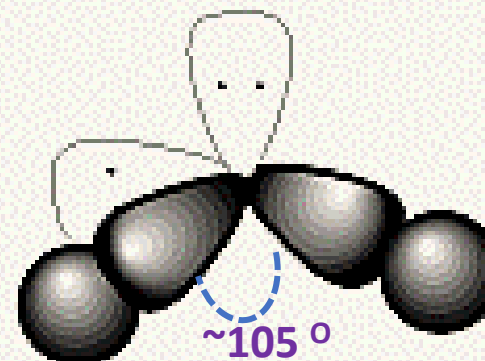
Υβριδισμός  $sp^3$



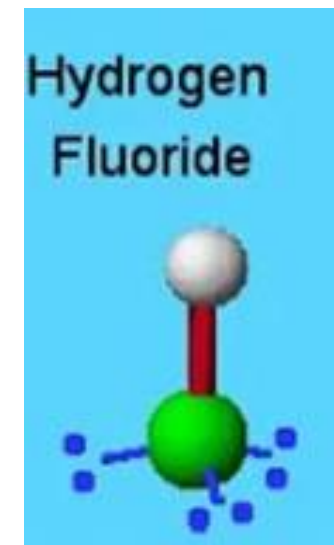
tetrahedral



trigonal pyramidal



bent



$ABE_3$



# Μοριακές γεωμετρίες

Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)

Συνολικά = Δεσμικά + Μονήρη

(T)	(Δ)	(E)
5	5	0
5	4	1
5	3	2
5	2	3

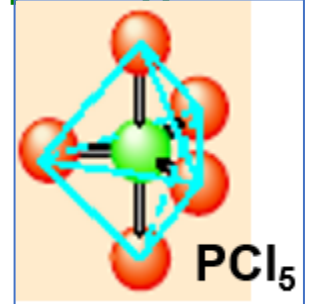
Διευθέτηση Ζευγών

ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

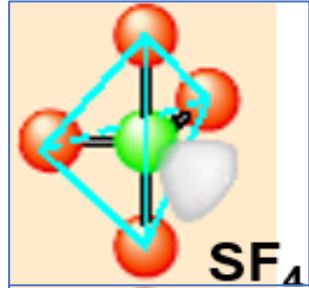
Παράδειγμα

Υβριδισμός  $sp^3d$

Τριγωνική  
Διπυραμιδική  $AB_5$

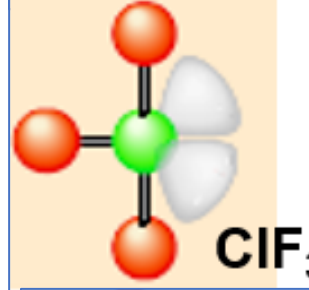


Παραμορφωμένη τετραεδρική  
ή τραμπάλα  $AB_4E$

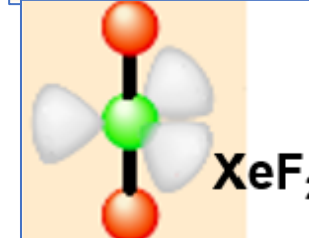


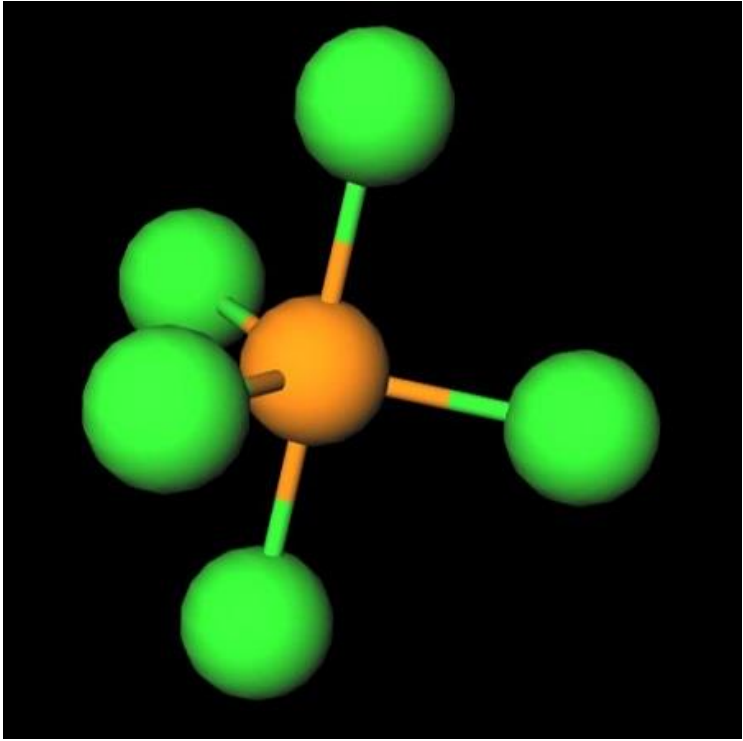
Τριγωνική  
Διπυραμιδική

Σχήματος T  $AB_3E_2$

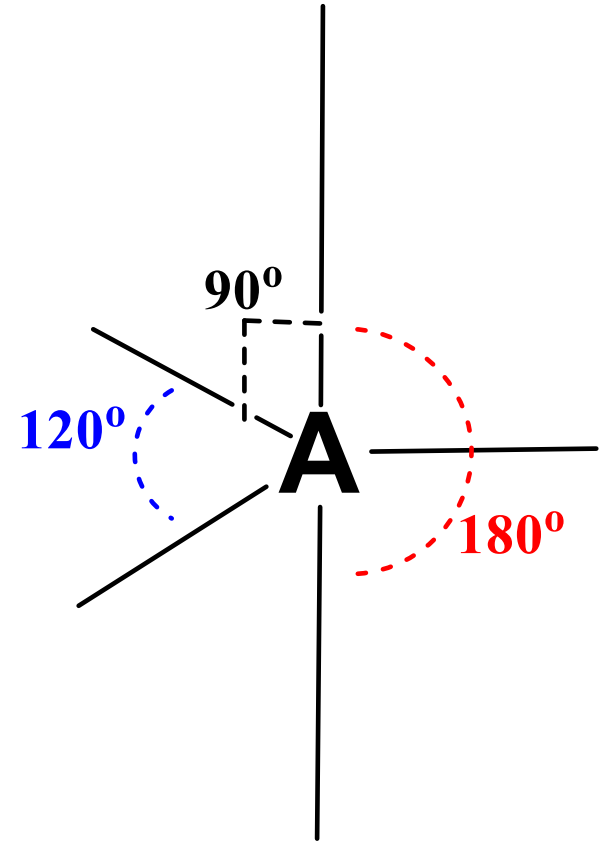
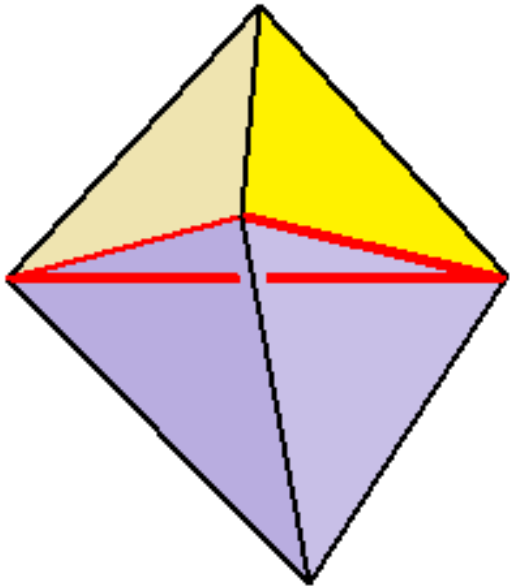
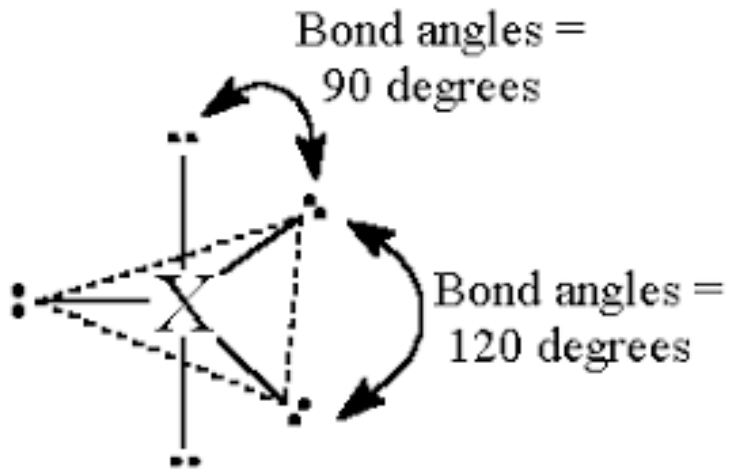


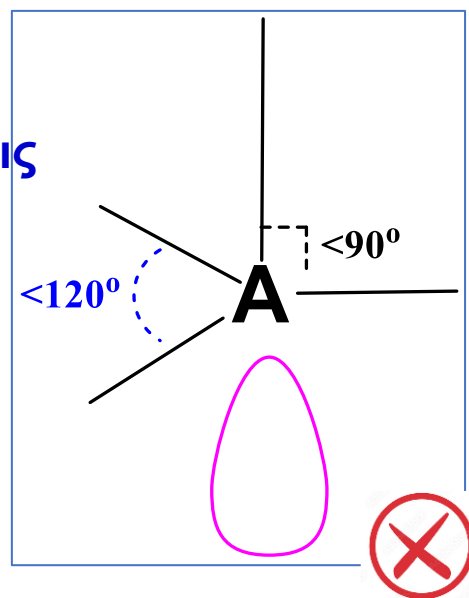
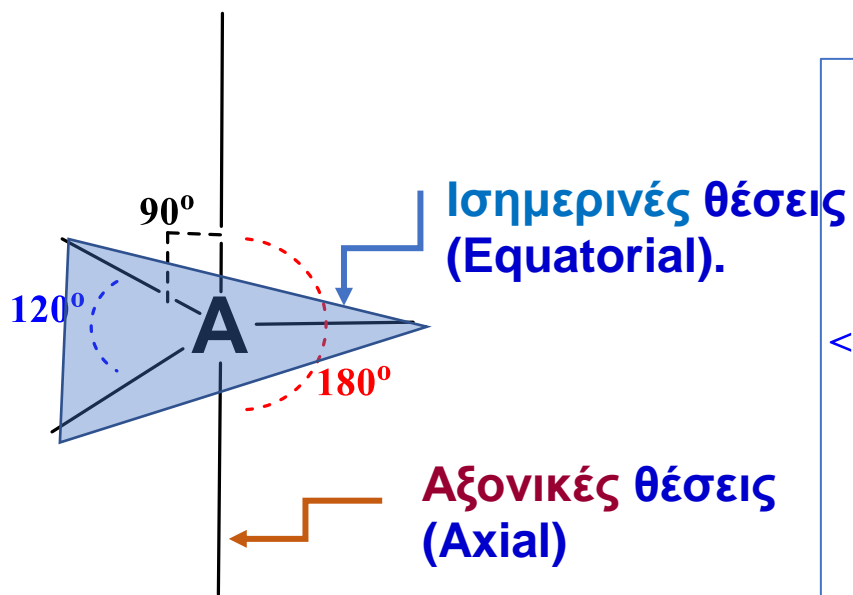
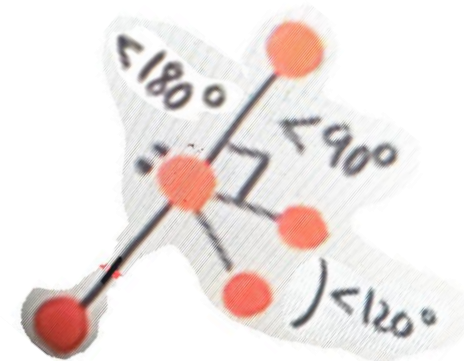
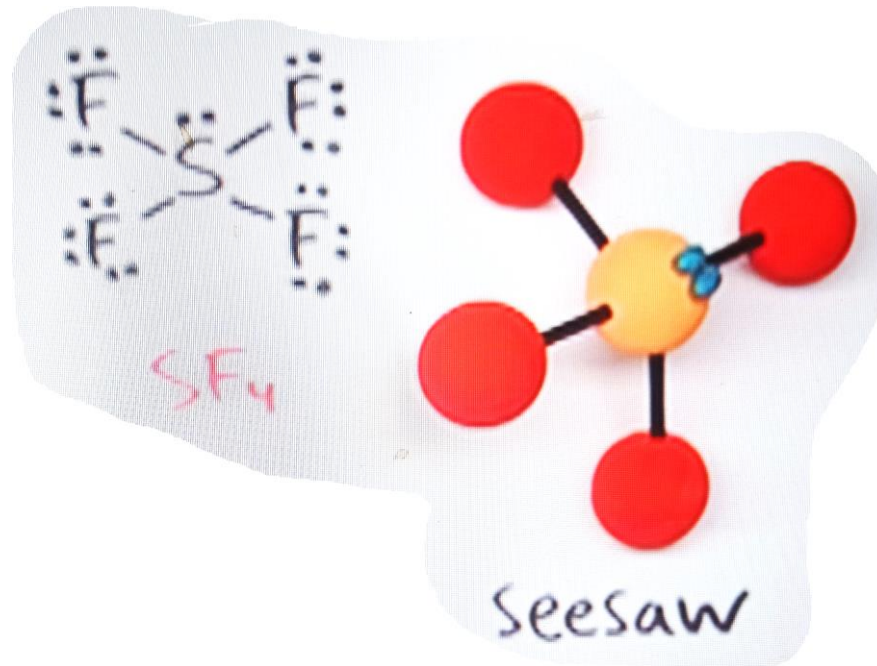
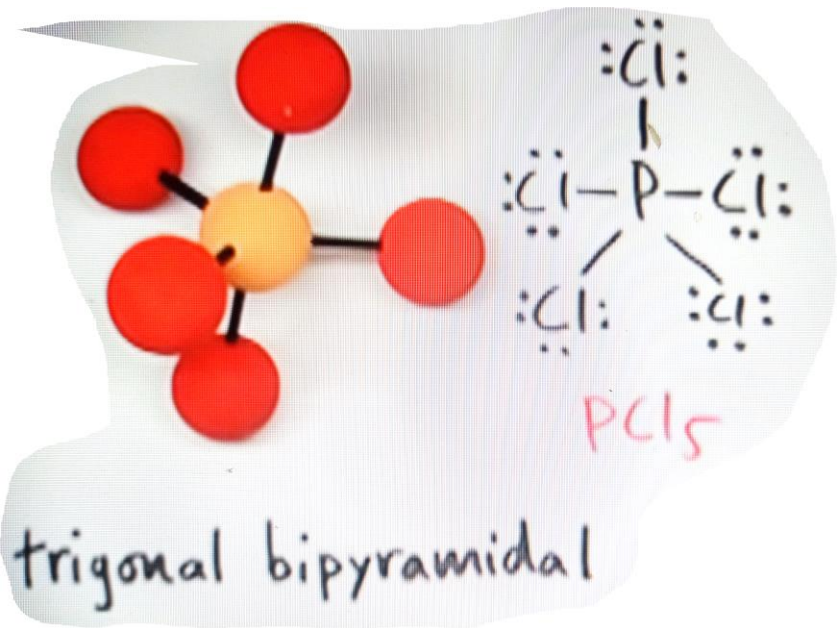
Γραμμική  $AB_2E_3$



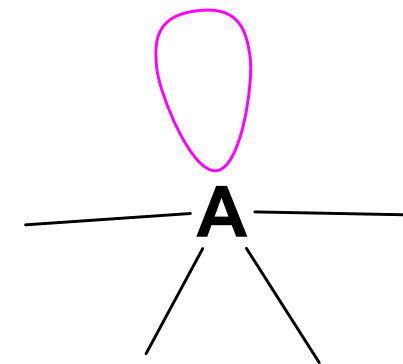
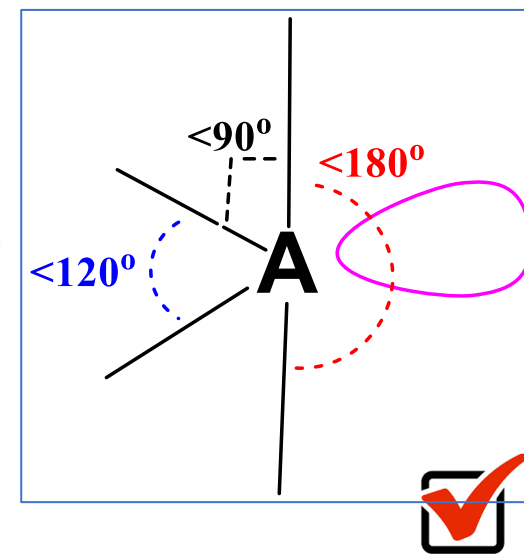


Υβριδισμός  $sp^3d$





OR



# Μοριακές γεωμετρίες

Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)

Συνολικά = Δεσμικά + Μονήρη

(T)	(Δ)	(E)
6	6	0

6	5	1
---	---	---

6	4	2
---	---	---

Διευθέτηση Ζευγών

ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ

Παράδειγμα

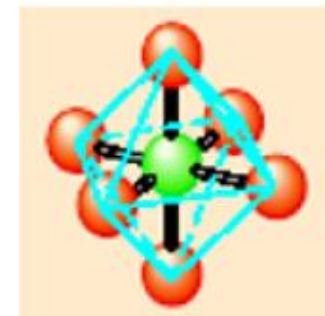
Υβριδισμός  $sp^3d^2$

Οκταεδρική

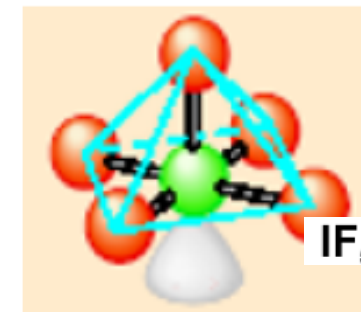
Οκταεδρική  $AB_6$

Τετραγωνική  
πυραμιδική  $AB_5E$

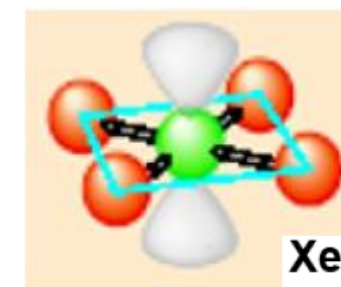
Τετραγωνική  
Επίπεδη  $AB_4E_2$



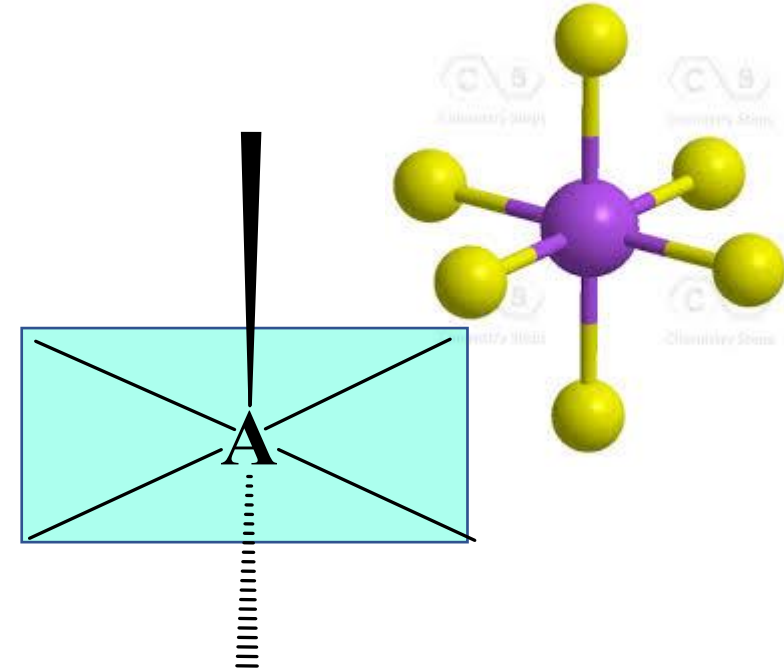
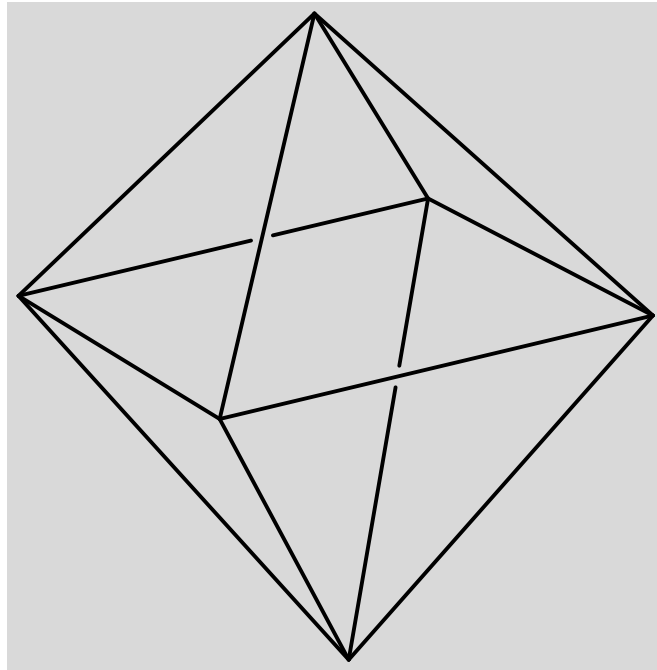
$SF_6$



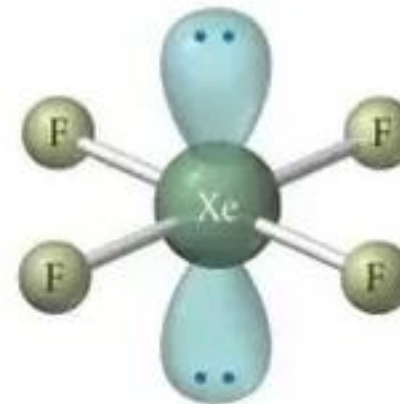
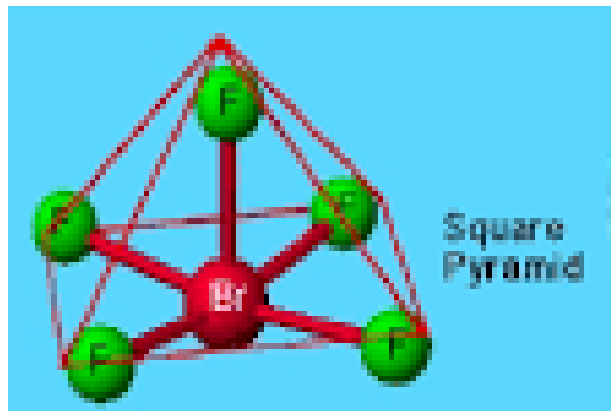
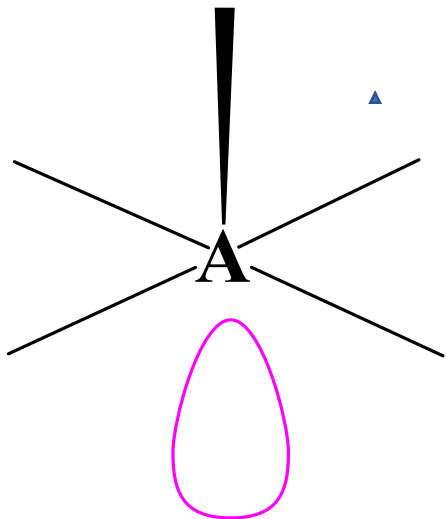
$IF_5$



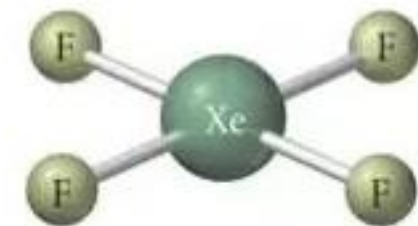
$XeF_4$



**Υβριδισμός  $sp^3d^2$**



Electron geometry:  
octahedral



Molecular geometry:  
square planar

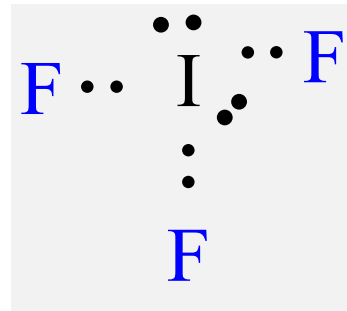
Σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR, ποια μοριακή γεωμετρία θα προβλέπεται για το τριφθορίδιο του ιωδίου,  $\text{IF}_3$ ;  $\text{XeF}_2$  ;

**Απάντηση**

**I 7 εξ.ε F 7 εξ.ε Δομή Lewis:**

**Γενικός τύπος: AB<sub>3</sub>E<sub>2</sub>**

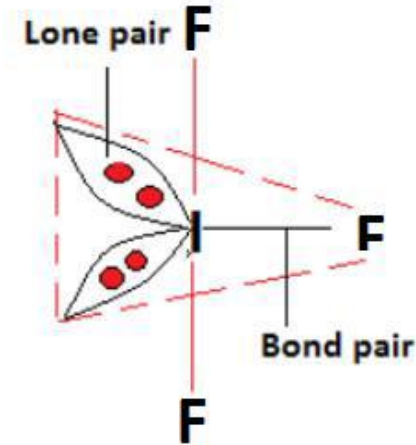
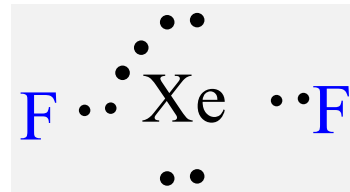
- Διευθέτηση ΗΖ ( $\Delta + E$ ): τριγωνική διπυραμιδική
- Μοριακή γεωμετρία: Σχήμα T



**Xe 8 εξ.ε F 7 εξ.ε Δομή Lewis:**

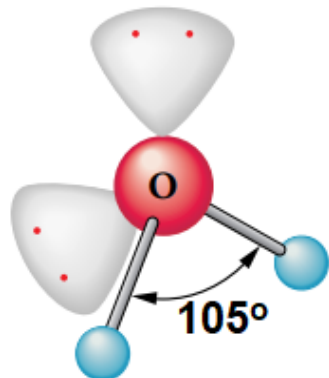
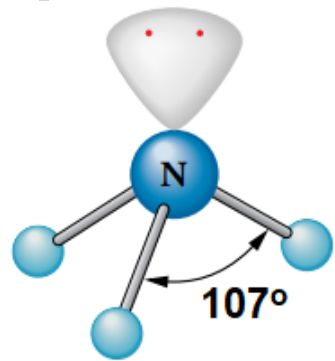
**Γενικός τύπος: AB<sub>2</sub>E<sub>3</sub>**

- Διευθέτηση ΗΖ ( $\Delta + E$ ): τριγωνική διπυραμιδική
- Μοριακή γεωμετρία: γραμμική



**Υβριδισμός  $sp^3d$**

Γιατί έχουμε αποκλίσεις των γωνιών δεσμών από τις ιδανικές τιμές, όταν υπάρχουν μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη;

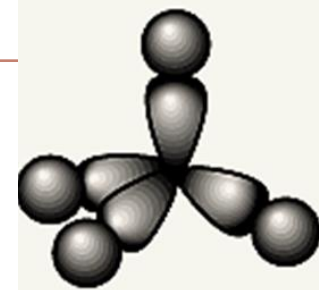


Υβριδισμός  $sp^3$

Ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων απαιτεί περισσότερο χώρο από ένα δεσμικό ζεύγος.

Το μονήρες ζεύγος είναι στον χώρο πιο διάχυτο, ενώ το δεσμικό ζεύγος συγκρατείται πιο κοντά στους πυρήνες.

$\text{CH}_4 \sim 109^\circ$  κανονικό τετράεδρο

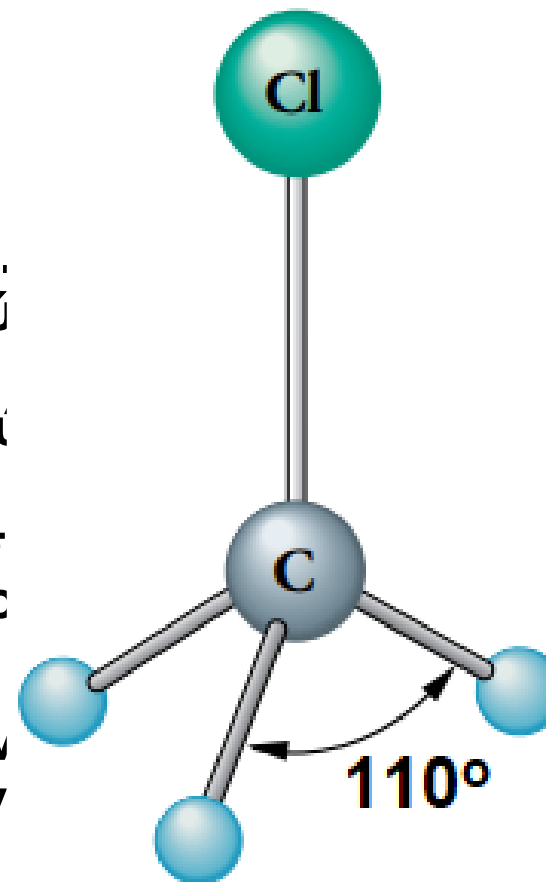


$\text{NH}_3 \sim 107^\circ$  Με 1 μονήρες ζεύγος στο άτομο του αζώτου που διεκδικεί περισσότερο χώρο από τα δεσμικά ζεύγη και τα «σπρώχνει».

$\text{H}_2\text{O} \sim 105^\circ$  Με 2 μονήρη ζεύγη.

Πού οφείλονται οι αποκλίσεις των γωνιών δεσμών από τις ιδανικές τιμές όταν έχουμε περιφερειακά άτομα γύρω από το κεντρικό άτομο, τα οποία διαφέρουν σε ηλεκτραρνητικότητα;

- Υπαρξη ενός ισχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου, π.χ. το δεσμικό ζεύγος του δεσμού Cl έλκεται ισχυρότερα από το και διεκδικεί λιγότερο χώρο γύρω από το κεντρικό άτομο C, με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα δεσμικά ζεύγη να μπορούν να απλωθούν περισσότερο.
- Οι γωνίες H–C–H μεγαλώνουν ενώ οι γωνίες Cl–C–H μικραίνουν.



CH3Cl  
χλωρομεθάνιο



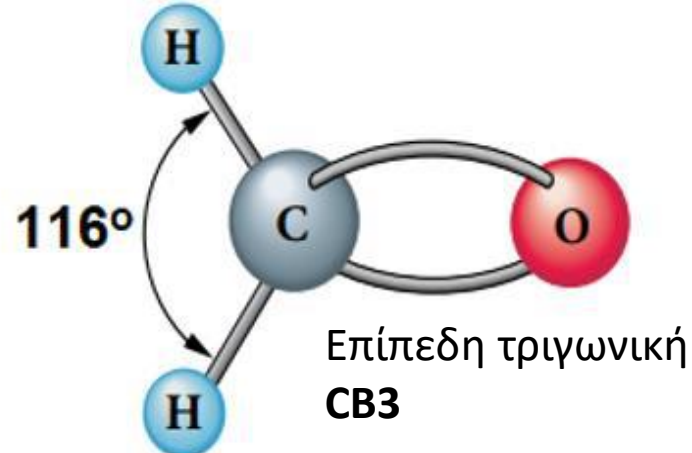
## Πώς επηρεάζουν οι πολλαπλοί δεσμοί τη γεωμετρία ενός μορίου;

Οι πολλαπλοί δεσμοί διεκδικούν περισσότερο χώρο από ό,τι οι απλοί δεσμοί λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτρονίων

Π.χ., ο διπλός δεσμός C=O του μορίου της φορμαλδεΐδης, CH<sub>2</sub>O, περιμένουμε να διεκδικεί περισσότερο χώρο από τους δεσμούς C–H.

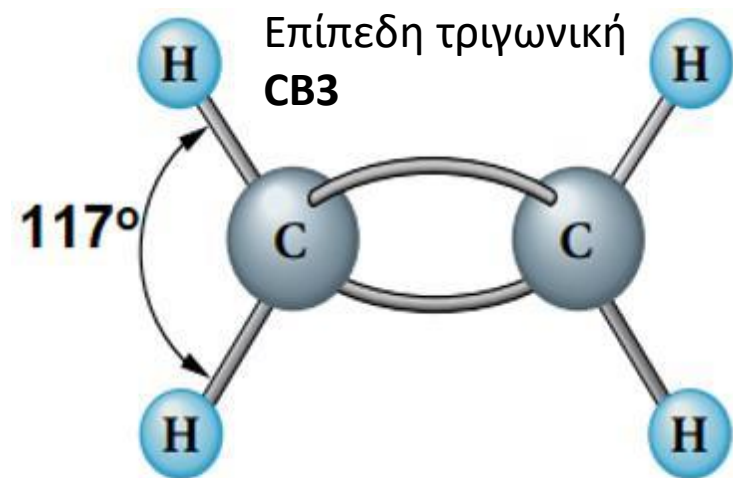
Ομοίως, για τους δεσμούς H–C–H στο μόριο H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>

- Προβλέπουμε λοιπόν ότι η γωνία δεσμών H–C–H θα είναι μικρότερη από την ιδανική τιμή των 120°.



H<sub>2</sub>C=O (φορμαλδεΐδη)

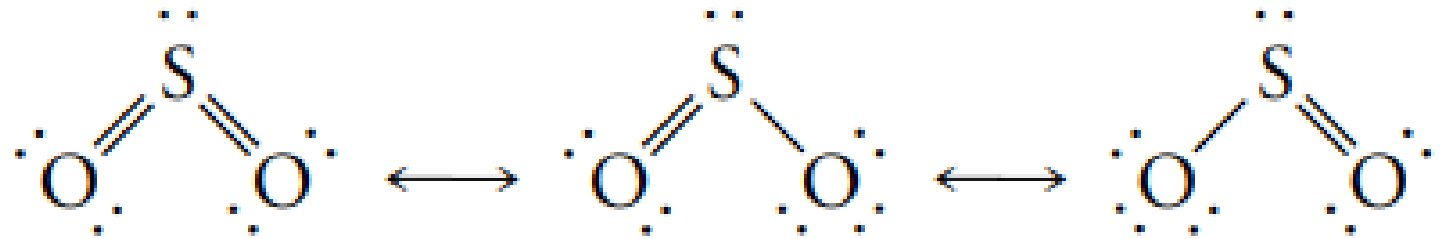
Υβριδισμός sp<sup>2</sup>



H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> (αιθυλένιο)

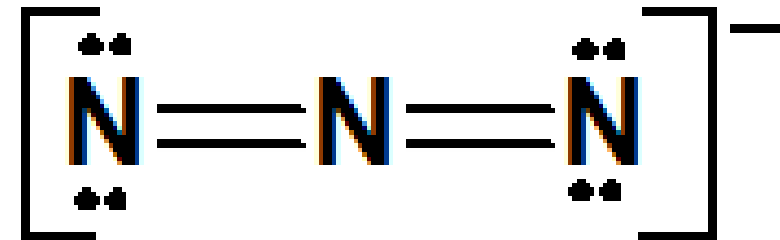
Πώς εφαρμόζεται το μοντέλο VSEPR σε περιπτώσεις τύπων συντονισμού, π.χ. για το μόριο  $\text{SO}_2$ ;

- Όποιον τύπο συντονισμού και αν θεωρήσουμε, το άτομο S περιβάλλεται από 3 ηλεκτρονικά ζεύγη (γενικός τύπος  $\text{AB}_2\text{E}$ ,
- ο διπλός δεσμός μετρά ως απλός
- Το μόριο  $\text{SO}_2$  κεκαμμένο (ή γωνιακό)

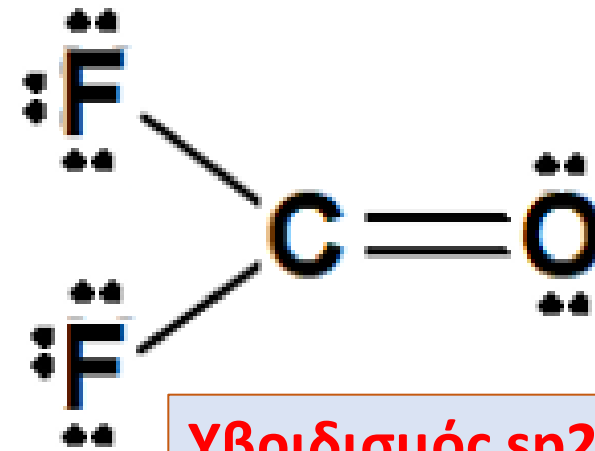


## προβλέψτε τη γεωμετρία του μορίου $\text{COF}_2$ και του ιόντος $\text{N}_3^-$ .

- Σχεδιάζουμε τον τύπο Lewis κάθε μορίου και βρίσκουμε τον αριθμό ηλεκτρονικών ζευγών (HZ), δεσμικών ( $\Delta$ ) και μονήρων (E), που υπάρχουν γύρω από το κεντρικό άτομο.
- Μετράμε έναν πολλαπλό δεσμό ως απλό.
- $\text{COF}_2$ : Γενικός τύπος:  $\text{AB}_3$  επίπεδη τριγωνική γεωμετρία
- Από τους τρεις τύπους συντονισμού του ιόντος  $\text{N}_3^-$ , επιλέγουμε έναν.
- $\text{N}_3^-$ : Γενικός τύπος:  $\text{AB}_2$  γραμμική γεωμετρία

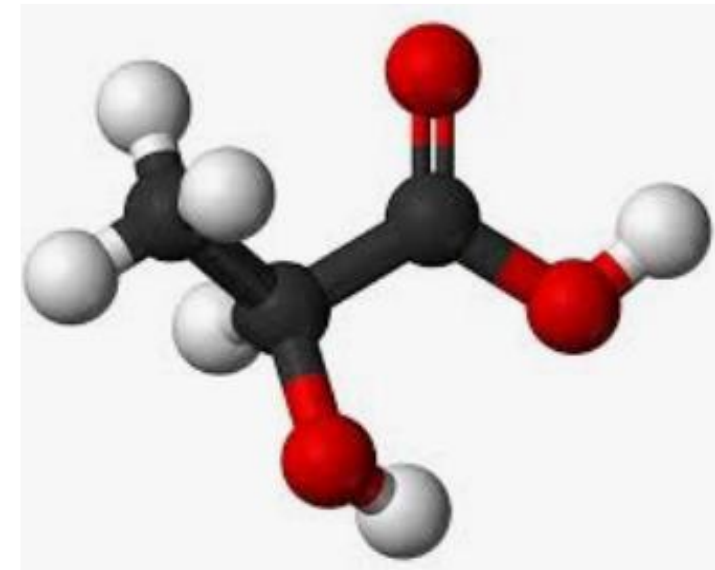


Υβριδισμός  $sp$

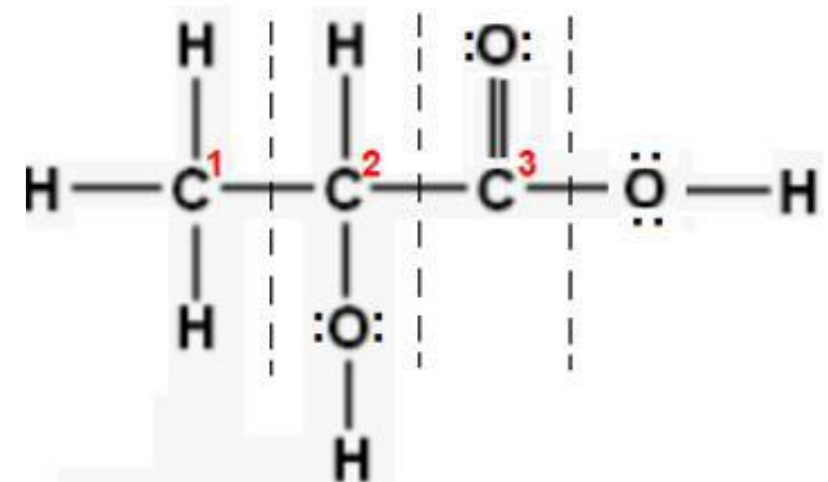


Υβριδισμός  $sp^2$

# Χρησιμοποιήστε το μοντέλο VSEPR για να προσδιορίσετε τη γεωμετρία του μορίου του γαλακτικού οξέος, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$



- Εφαρμογή του μοντέλου VSEPR σε μεγάλα μόρια
- Σχεδιάζουμε τον τύπο Lewis του μορίου και τον «κόβουμε» σε τμήματα τέτοια, ώστε στο καθένα ξεχωριστά να μπορούμε να εφαρμόσουμε το μοντέλο VSEPR:
- 1ο Τμήμα  $\text{CH}_3$ : Γεωμετρία γύρω από  $\text{C}_1$  τετραεδρική  
Υβριδισμός  $sp^3$   $\text{C}^1\text{B}_4$
- 2ο Τμήμα  $\text{CHOH}$ : Γεωμετρία γύρω από  $\text{C}_2$  τετραεδρική  
Υβριδισμός  $sp^3$   $\text{C}^2\text{B}_4$
- 3ο Τμήμα  $\text{COOH}$ : Γεωμετρία γύρω από  $\text{C}_3$  επίπεδη  
τριγωνική  $\text{C}^3\text{B}_3$   
Υβριδισμός  $sp^2$
- Ομάδες  $\text{OH}$  γεωμετρία  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  κεκαμμένη  $\text{OB}_2\text{E}_2$   
Υβριδισμός  $sp^3$

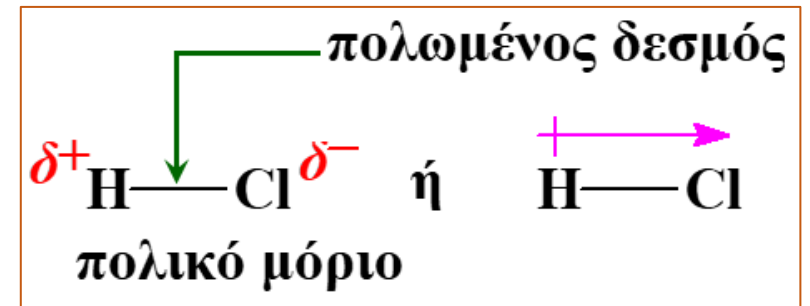


# Διπολική ροπή και μοριακή γεωμετρία

**Ηλεκτραρνητικότητα:** μέτρο της ικανότητας ενός ατόμου, που βρίσκεται ενωμένο σε μόριο, να έλκει προς το μέρος του δεσμικά e.

Κάθε μόριο AB, για το οποίο υπάρχει διαφορά ηλεκτραρνητικότητας  $\Delta X \neq 0$ , είναι πολικό (μόνιμο ηλεκτρικό δίπολο)

Παράδειγμα H-Cl  $\chi_{Cl} = 3,0$   $\chi_H = 2,1$   $\Delta X = 0,9$



(Ηλεκτρική) διπολική ροπή ( $\mu$ ): διανυσματικό μέγεθος που μετρά ποσοτικά τον διαχωρισμό φορτίων σε ένα μόριο

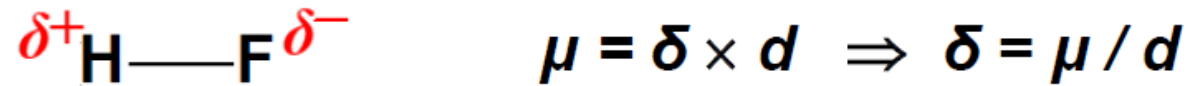
$$\mu = \delta \times d \quad d = \text{η απόσταση ανάμεσα στα μερικά φορτία } \delta^+ \text{ και } \delta^-$$

Μονάδα μέτρησης διπολικής ροπής  $\mu$ :  $1 \text{ debye(D)} = 3,34 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m} (\text{coulomb} \times \text{meter})$

Για μη πολικά (ή απολικά) μόρια ( $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ )  $\mu = 0$

## Υπολογισμός μερικών φορτίων $\delta^+$ και $\delta^-$

Το μήκος του δεσμού στο μόριο HF είναι 0,92 Å. Το HF έχει διπολική ροπή ίση με 1,82 D. Υπολογίστε (σε μονάδες e) τα μερικά φορτία των ατόμων H και F (φορτίο ηλεκτρονίου  $e = 1,60 \times 10^{-19}$  C)



Μετατροπή των debye σε coulomb  $\times$  meter (C·m)

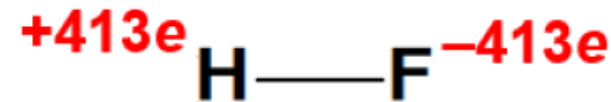
$$1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\Rightarrow 1,82 \text{ D} = 1,82 \times 3,34 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 6,08 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

$$\text{Επίσης, } 0,92 \text{ \AA} = 92 \times 10^{-12} \text{ m} \Rightarrow$$

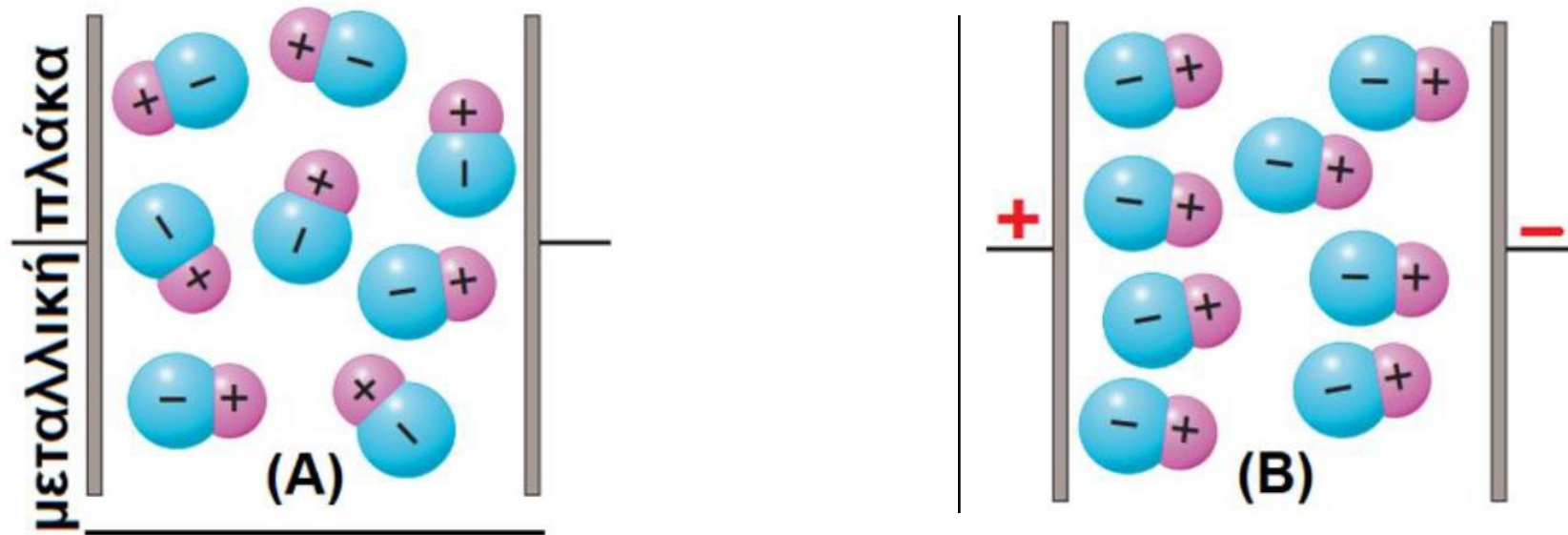
$$\delta = \frac{\mu}{d} = \frac{6,08 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}}{92 \times 10^{-12} \text{ m}} = 6,61 \times 10^{-20} \text{ C}$$

$$\delta_e = \frac{6,61 \times 10^{-20} \text{ C}}{1,60 \times 10^{-19} \text{ C}} = 0,413$$



# Μέτρηση της διπολικής ροπής

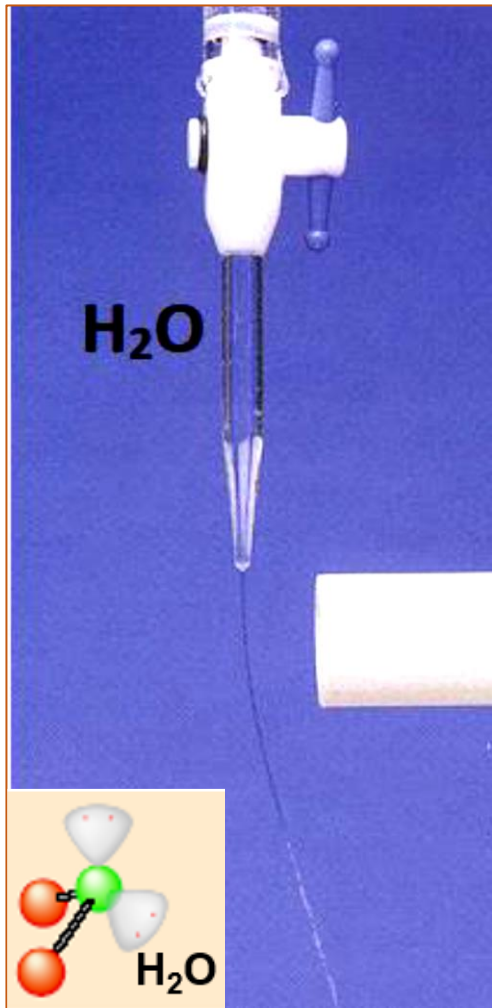
Προσανατολισμός πολικών μορίων  
χωρίς ηλεκτρικό πεδίο      εντός ηλεκτρικού πεδίου



Ο προσανατολισμός των μορίων επηρεάζει την χωρητικότητα(ποσότητα φορτίου) των φορτισμένων πλακών.

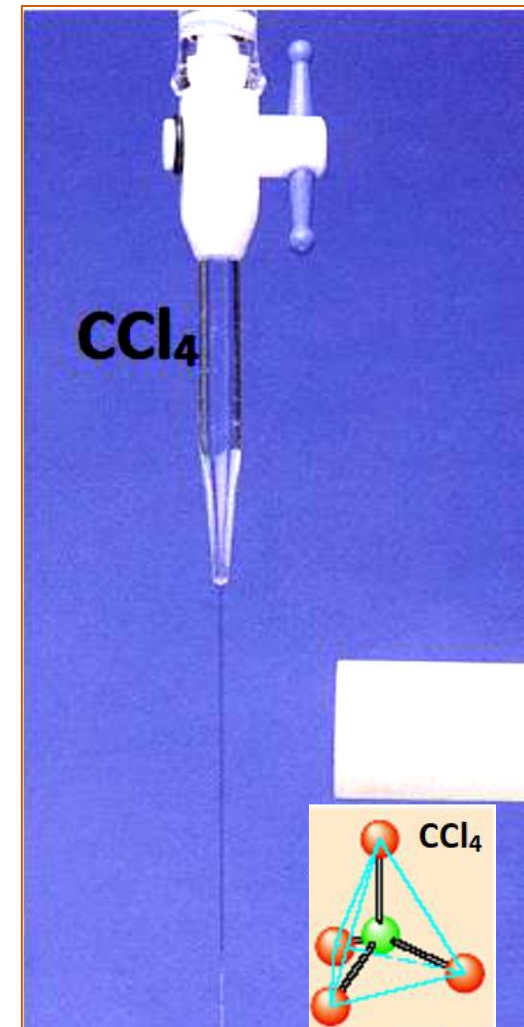
Μετρήσεις της χωρητικότητας πλακών με διάφορες ουσίες ανάμεσά τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εύρεση των διπολικών ροπών αυτών των ουσιών.

Τα μη πολικά μόρια δεν επηρεάζονται από ηλεκτρικά πεδία.



Ηλεκτρικά φορτισμένη ράβδος

Το νερό είναι πολικό ( $\mu \neq 0$ ) και έλκεται από την φορτισμένη ράβδο.



Ο  $\text{CCl}_4$ , είναι μη πολικός ( $\mu = 0$ ) και δεν έλκεται από τη φορτισμένη ράβδο.

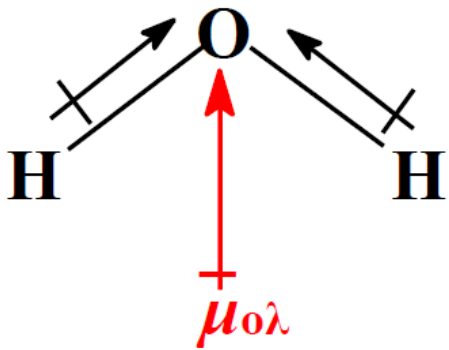


# Σχέση μεταξύ μοριακής γεωμετρίας και διπολικής ροπής

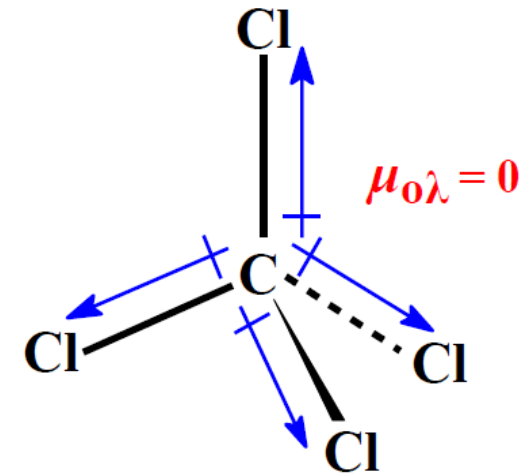
Το μόριο  $\text{H}_2\text{O}$  είναι κεκαμμένο

Οι επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{O}-\text{H}$  δίνουν συνισταμένη διπολική ροπή  $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$

□ μόριο πολικό



Πειραματικά:  $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 1,94 \text{ D}$



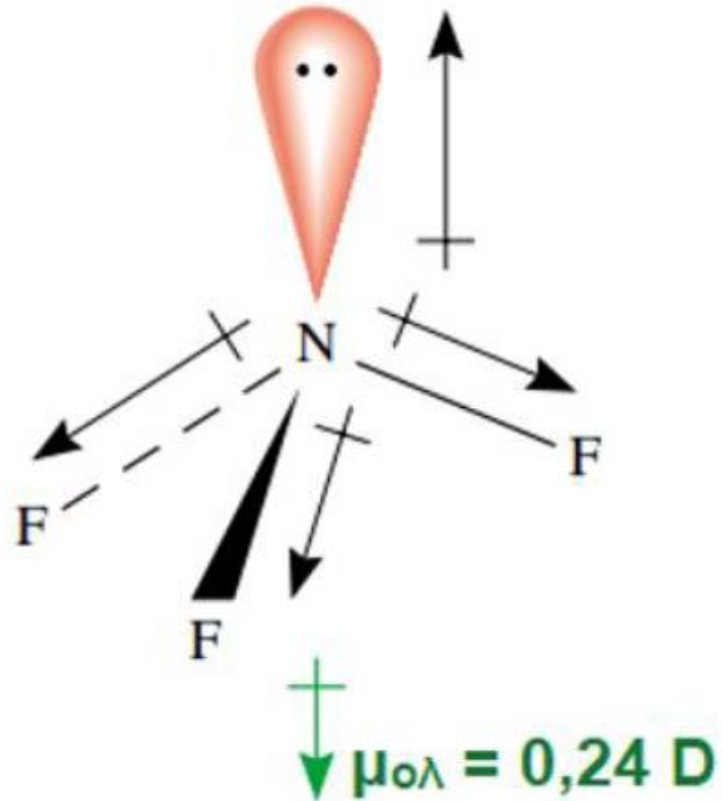
Το μόριο  $\text{CCl}_4$  είναι τετραεδρικό

Οι επιμέρους διπολικές ροπές των δεσμών  $\text{C}-\text{Cl}$  δίνουν συνισταμένη διπολική ροπή  $\mu_{\text{ολ}} = 0$

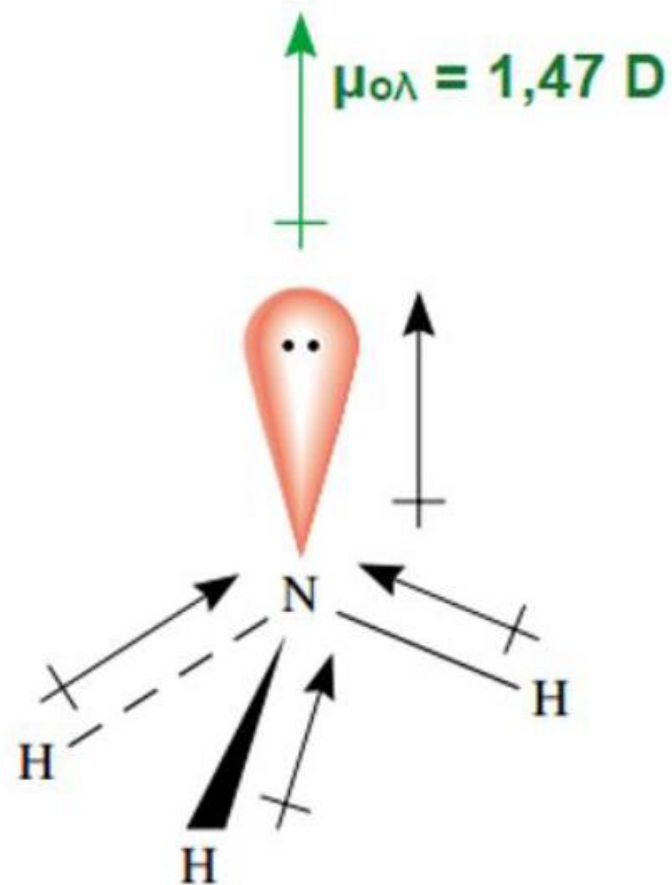
□ μόριο μη πολικό

# Επίδραση των μονήρων ΗΖ στη διπολική ροπή

Ερμηνεία της μικρής διπολικής ροπής του  $\text{NF}_3$



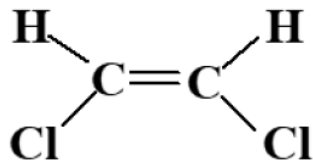
Ερμηνεία της διπολικής ροπής της  $\text{NH}_3$



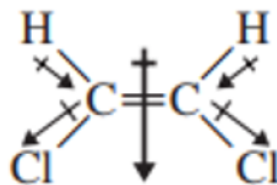
## Επίδραση της πολικότητας στις μοριακές ιδιότητες

---

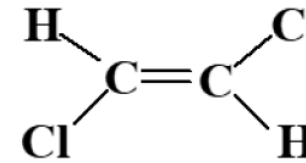
Η ύπαρξη ή όχι διπολικής ροπής επηρεάζει τις ιδιότητες των ενώσεων, όπως σ.ζ., σ.τ., θερμοότητες εξατμίσεως κ.λπ..



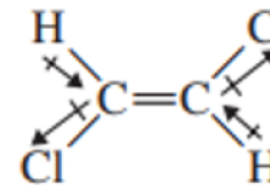
*cis*-1,2-διχλωροαιθένιο  
σ.ζ. 60°C



Μόριο μη συμμετρικό  
 $\mu_{ολ} \neq 0$ , μόριο πολικό

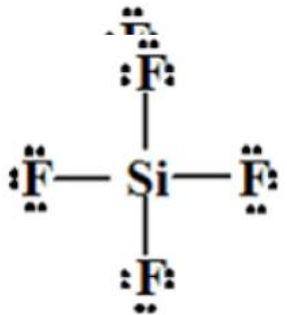


*trans*-1,2-διχλωροαιθένιο  
σ.ζ. 48°C

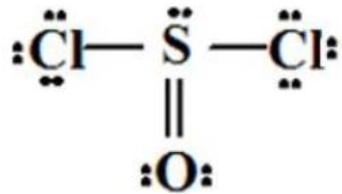
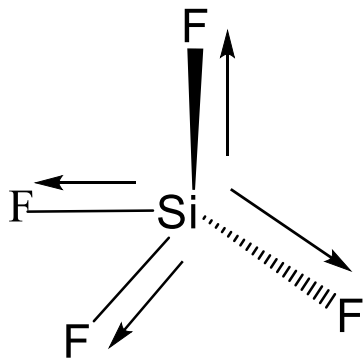


Μόριο συμμετρικό  
 $\mu_{ολ} = 0$ , μόριο απολικό

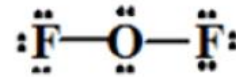
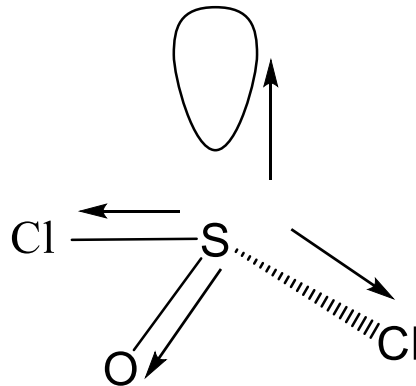
Ποιο από τα παρακάτω μόρια θα περιμένατε, για λόγους συμμετρίας, να έχει διπολική ροπή ίση με μηδέν; Εξηγήστε.  
 (α)  $\text{SOCl}_2$ , (β)  $\text{SiF}_4$ , (γ)  $\text{OF}_2$



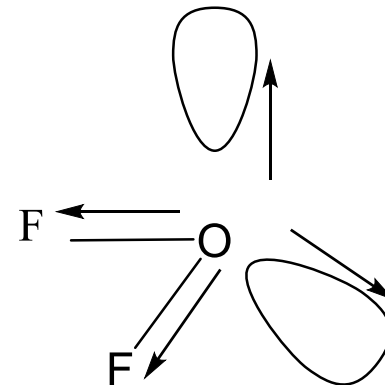
$\text{AB}_4$   
 τετραεδρικό  
 $\mu_{\text{ολ}} = 0$



$\text{AB}_3\text{E}$   
 τριγωνικό  
 πυραμιδικό  
 $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$



$\text{AB}_2\text{E}_2$   
 κεκαμμένο  
 $\mu_{\text{ολ}} \neq 0$



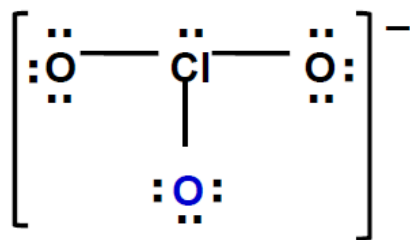
(α) Χρησιμοποιήστε το μοντέλο VSEPR για να προβλέψετε τη γεωμετρία των ακολούθων:

(i)  $\text{ClO}_3^-$ , (ii)  $\text{OF}_2$ , (iii)  $\text{SiF}_4$

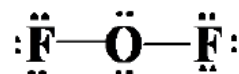
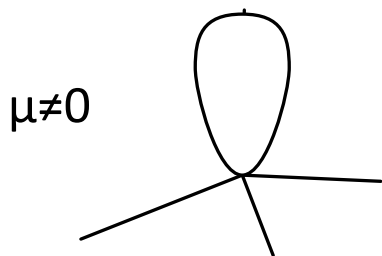
(β) Ποια αναμένεται να είναι (κατά προσέγγιση) η τιμή των γωνιών των δεσμών O–Cl–O στο (i), των F–O–F στο (ii) και των F–Si–F στο (iii);

(γ) Σχολιάστε τη διπολική ροπή τους

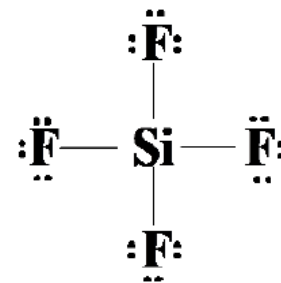
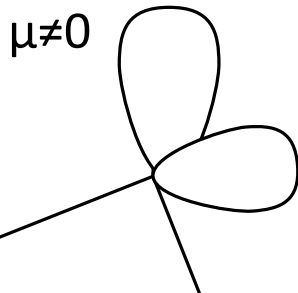
Τύποι Lewis:



AB3E,  $sp^3$ , τριγωνική πυραμιδική, που προέρχεται από τετραεδρική άρα γωνίες  $<109^\circ$

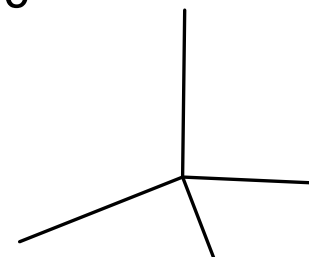


AB2E2,  $sp^3$ , κεκαμμένη, που προέρχεται από τετραεδρική άρα γωνίες  $<109^\circ$



AB4,  $sp^3$ , τετραεδρική άρα γωνίες  $109,5^\circ$

$\mu = 0$



Χρησιμοποιήστε το μοντέλο VSEPR για να προβλέψετε τη γεωμετρία των :

- (α)  $\text{SCN}^-$ , (β)  $\text{PF}_4^+$ , (γ)  $\text{NO}_2^-$
- (α)  $\text{OF}_2$ , (β)  $\text{SeF}_4$ , (γ)  $\text{SbF}_5$ , (δ)  $\text{TeF}_2$
- Προβλέψτε τη γωνία δεσμών για καθένα από τα ακόλουθα μόρια. Περιμένετε οι πραγματικές γωνίες δεσμών να είναι μεγαλύτερες ή μικρότερες από αυτές που δίνει η απλή εφαρμογή του μοντέλου VSEPR;
- (α)  $\text{NCl}_3$ , (β)  $\text{GeF}_4$ , (γ)  $\text{COCl}_2$ , (δ)  $\text{SCI}$
- Το μόριο  $\text{AsF}_3$  έχει διπολική ροπή 2,59 D. Ποιες από τις παρακάτω γεωμετρίες είναι πιθανές: επίπεδη τριγωνική, τριγωνική πυραμιδική ή σχήματος T; (β) Το μόριο  $\text{H}_2\text{S}$  έχει διπολική ροπή 0,97 D. Πρόκειται για γραμμικό ή κεκαμμένο μόριο;
- Ποιο από τα ακόλουθα μόρια θα περιμένατε να έχει μηδενική διπολική ροπή βάσει της γεωμετρίας του;
- (α)  $\text{CS}_2$ ,
- (β)  $\text{SeCl}_4$ ,
- (γ)  $\text{TeF}_2$ ,
- (δ)  $\text{XeF}_4$

	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A					
5 10.811	<b>B</b> Boron $[\text{He}]2s^22p^1$	6 12.011	<b>C</b> Carbon $[\text{He}]2s^22p^2$	7 14.007	<b>N</b> Nitrogen $[\text{He}]2s^22p^3$	8 15.999	<b>O</b> Oxygen $[\text{He}]2s^22p^4$	9 18.998	<b>F</b> Fluorine $[\text{He}]2s^22p^5$	
13 26.982	<b>Al</b> Aluminum $[\text{Ne}]3s^23p^1$	14 28.086	<b>Si</b> Silicon $[\text{Ne}]3s^23p^2$	15 30.974	<b>P</b> Phosphorus $[\text{Ne}]3s^23p^3$	16 32.066	<b>S</b> Sulfur $[\text{Ne}]3s^23p^4$	17 35.453	<b>Cl</b> Chlorine $[\text{Ne}]3s^23p^5$	
65.38	31 69.723	<b>Ga</b> Gallium $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^1$	32 72.631	<b>Ge</b> Germanium $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	33 74.922	<b>As</b> Arsenic $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$	34 78.971	<b>Se</b> Selenium $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$	35 79.904	<b>Br</b> Bromine $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^5$
12.414	49 114.818	<b>In</b> Indium $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^1$	50 118.710	<b>Sn</b> Tin $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	51 121.760	<b>Sb</b> Antimony $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$	52 127.6	<b>Te</b> Tellurium $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$	53 126.904	<b>I</b> Iodine $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^5$

# Άσκηση

(ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ, Πολλαπλών επιλογών με πολλαπλές απαντήσεις)

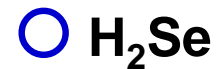
1. Ποιά από τα παρακάτω χαρακτηριστικά ταιριάζουν στο μόριο του τριχλωριδίου του αντιμονίου (ομάδα V);

- Διαθέτει πολωμένους δεσμούς
- Είναι πολικό μόριο
- Έχει επίπεδη τριγωνική γεωμετρία
- Το κεντρικό άτομο διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων
- Ο υβριδισμός του αντιμονίου είναι  $sp^2$
- Έχει τριγωνική πυραμιδική γεωμετρία

# Άσκηση

(ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ, Πολλαπλών επιλογών με πολλαπλές απαντήσεις)

2. Ποια από τα παρακάτω μόρια θα περιμένατε να έχουν μηδενική διπολική ροπή:



Περίοδος	ομάδα 1	ομάδα 2	ομάδα 13	ομάδα 14	ομάδα 15	ομάδα 16	ομάδα 17	ομάδα 18
1	1 H	2						2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Ga	22 Ge	23 As	24 Se	25 Br	26 Kr
5	27 Rb	28 Sr	29 In	30 Sn	31 Sb	32 Te	33 I	34 Xe
6	37 Cs	38 Ba	39 Tl	40 Pb	41 Bi	42 Po	43 At	44 Rn
7	47 Fr	48 Ra	49 Nh	50 Fl	51 Mc	52 Lv	53 Ts	54 Og

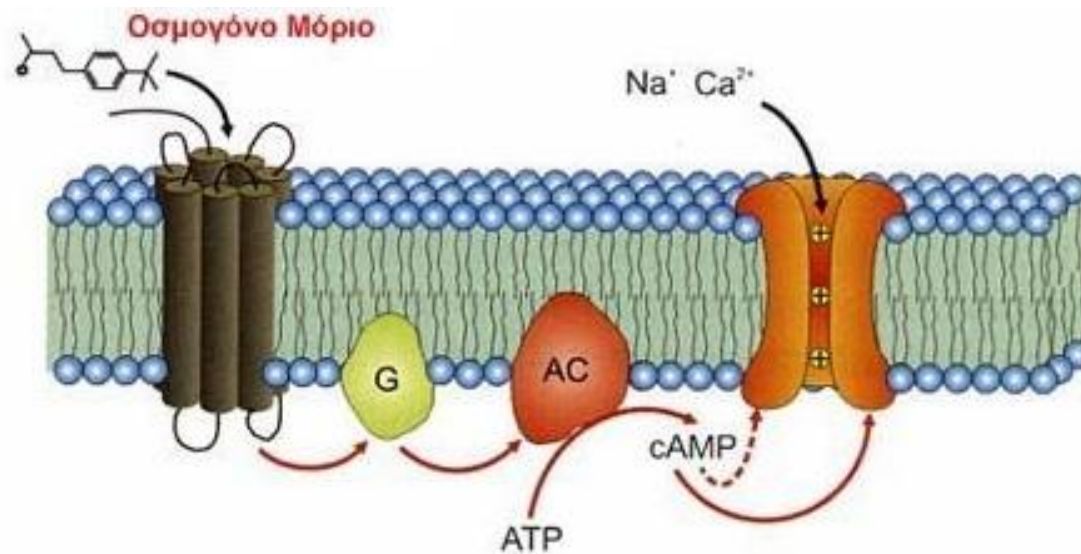


# Γιατί πρέπει να γνωρίζω τη γεωμετρία των μορίων;

## Στερεοχημική ερμηνεία της όσφρησης

**Δεκαετία '50:** Στη **μύτη** υπάρχουν απολήξεις νεύρων όσφρησης με **υποδοχές** καθορισμένου **γεωμετρικού σχήματος** και **διαστάσεων**.

Όσα **οσμηρά** μόρια έχουν **κατάλληλο σχήμα** και **μέγεθος** εισέρχονται στις υποδοχές των απολήξεων και ερεθίζουν το κατάλληλο νεύρο



Μεταφορά οσμηρής ουσίας σε κατάλληλη υποδοχή

## Βασικές οσμές:

- 1) Καμφοράς
- 2) Μόσχου
- 3) Ανθέων
- 4) Μέντας
- 5) Αιθερική (αιθέρας)
- 6) Όξινη (καυτερή)
- 7) Λευκωμάτων υπό αποσύνθεση (σαπίλα)

**Δεκαετία '90:** Αποδείχθηκε η παρουσία **1000 υποδοχέων** και ο άνθρωπος μπορεί να διακρίνει πάνω από **10.000 οσμές!**

## ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ, (Θεωρία VB Valence Bond)

- Κατά τη δημιουργία του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B πρέπει:
  1. Ένα τροχιακό σθένους του ατόμου A να **συγχωνεύεται** εν μέρει με ένα τροχιακό σθένους του ατόμου B. Τότε λέμε ότι τα τροχιακά **μοιράζονται μια περιοχή** του χώρου ή ότι **επικαλύπτονται**.
  2. Τα δύο τροχιακά να περιέχουν το πολύ 2 e, με **αντίθετα spin**.
  3. Επειδή τα ηλεκτρόνια έλκονται συγχρόνως και από τους δύο πυρήνες, τα άτομα αναγκαστικά πλησιάζουν το ένα το άλλο, δημιουργώντας αυτό που λέμε **δεσμό**.

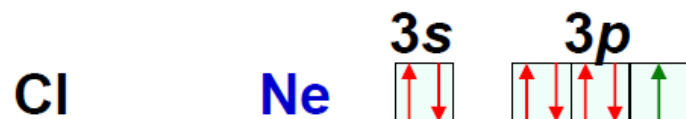
*Η ισχύς του δημιουργούμενου **δεσμού** εξαρτάται από την **έκταση της επικάλυψης**.  
**Όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός.***

Καθώς το τροχιακό του ενός ατόμου επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτά αρχίζουν να **κινούνται γύρω** από τα δύο άτομα.

# Αριθμός δεσμών σύμφωνα με τη θεωρία VB

ο αριθμός των δεσμών που δύναται να σχηματίσει ένα άτομο θα είναι ίσος με τον αριθμό των μονήρων e-.

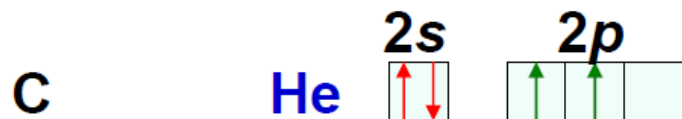
- Πόσους δεσμούς μπορούν να σχηματίσουν τα στοιχεία Cl, O και C σύμφωνα με τη θεωρία VB;



Cl: **ένα** ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και σχηματίζει **έναν** δεσμό, π.χ. H-Cl



O: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **δύο** δεσμούς, π.χ. H-O-H



C: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **τέσσερις** δεσμούς π.χ. CH<sub>4</sub>.

??

- ο C θα έπρεπε να σχηματίζει μόνο δύο δεσμούς εξαιτίας της ηλεκτρονιακής του διαμόρφωσης! Όμως σχηματίζει ενώσεις με τέσσερις!

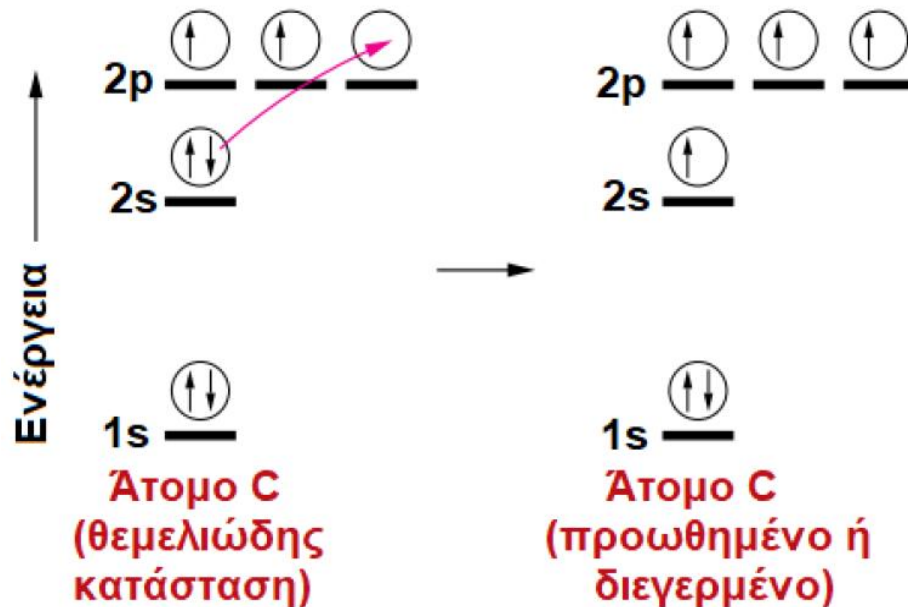
### πιθανές εξηγήσεις:

#### 1. Διεγερμένη κατάσταση (electron promotion)

προώθηση e από το 2s στο 2p τροχιακό (λόγω μικρής ενεργειακής διαφοράς).

Έτσι μπορούν να σχηματίζονται 4 δεσμοί.

Οι δεσμοί αυτοί **δεν είναι ισοδύναμοι**: 3 δεσμοί 2p (τροχιακά του C) - 1s (τροχιακά του H) και 1 δεσμός 2s (τροχιακού του C) - 1s (τροχιακού του H)



- ο C θα έπρεπε να σχηματίζει μόνο δύο δεσμούς εξαιτίας της ηλεκτρονιακής του διαμόρφωσης! Όμως σχηματίζει ενώσεις με τέσσερις!

### Συλλογιστική:

#### 1. Υπάρχει Διεγερμένη κατάσταση (electron promotion)

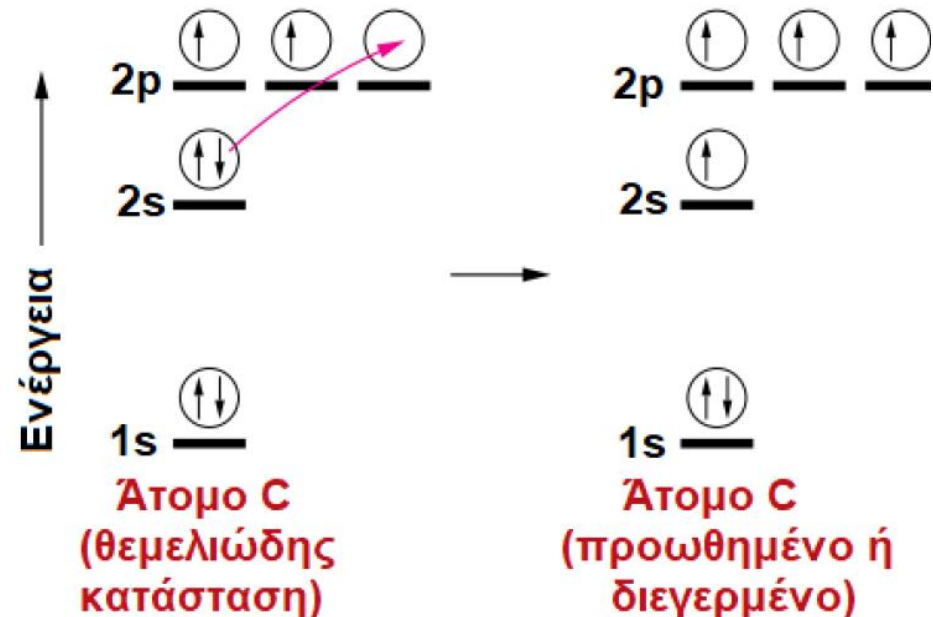
προώθηση e από το 2s στο 2p τροχιακό (λόγω μικρής ενεργειακής διαφοράς).

Έτσι μπορούν να σχηματίζονται 4 δεσμοί.

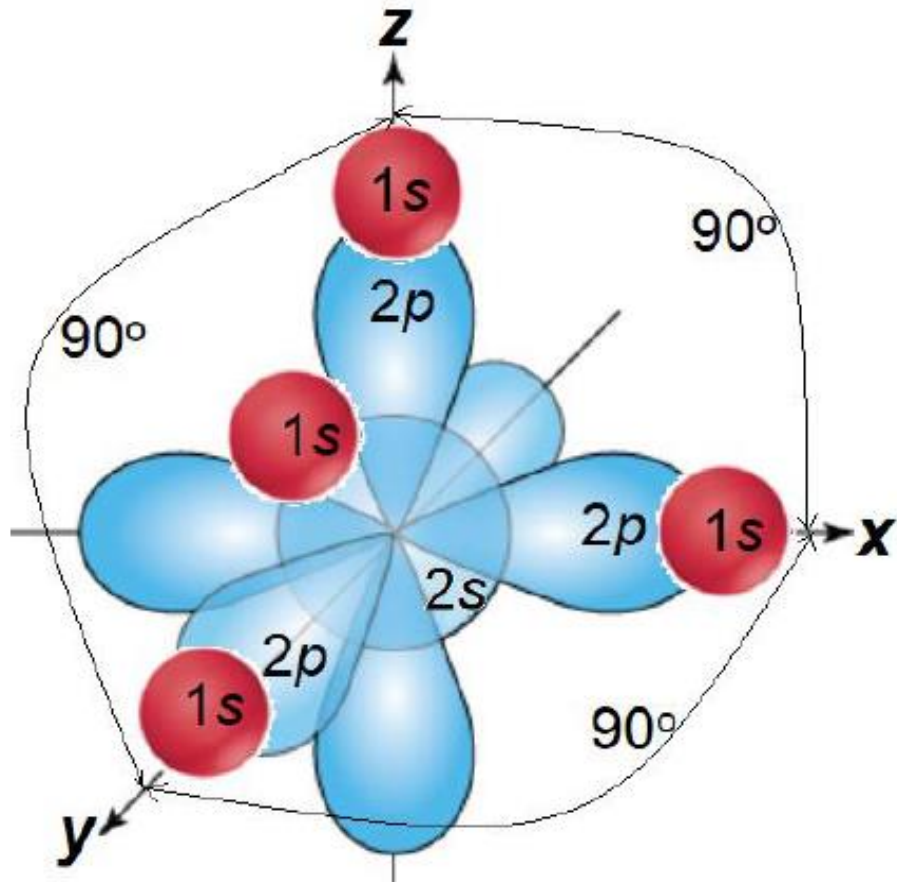
#### Πρόβλημα 1:

Οι δεσμοί αυτοί **δεν είναι ισοδύναμοι**:

3 δεσμοί 2p (τροχιακά του C) - 1s (τροχιακά του H) και  
1 δεσμός 2s (τροχιακού του C) - 1s (τροχιακού του H)



- ο C θα έπρεπε να σχηματίζει μόνο δύο δεσμούς εξαιτίας της ηλεκτρονιακής του διαμόρφωσης! Όμως σχηματίζει ενώσεις με τέσσερις!



**Πρόβλημα 2:**

**λάθος γεωμετρία:**

3 δεσμοί 2p - 1s **γωνίες 90°**

1 δεσμός 2s - 1s με **τυχαίο προσανατολισμό**

Πειραματικά αποδείχτηκε ότι οι 4 δεσμοί C-H στο μεθάνιο είναι πανομοιότυποι και η γεωμετρία του μορίου τετραεδρική (με 109,28°).

**Συλλογιστική:**

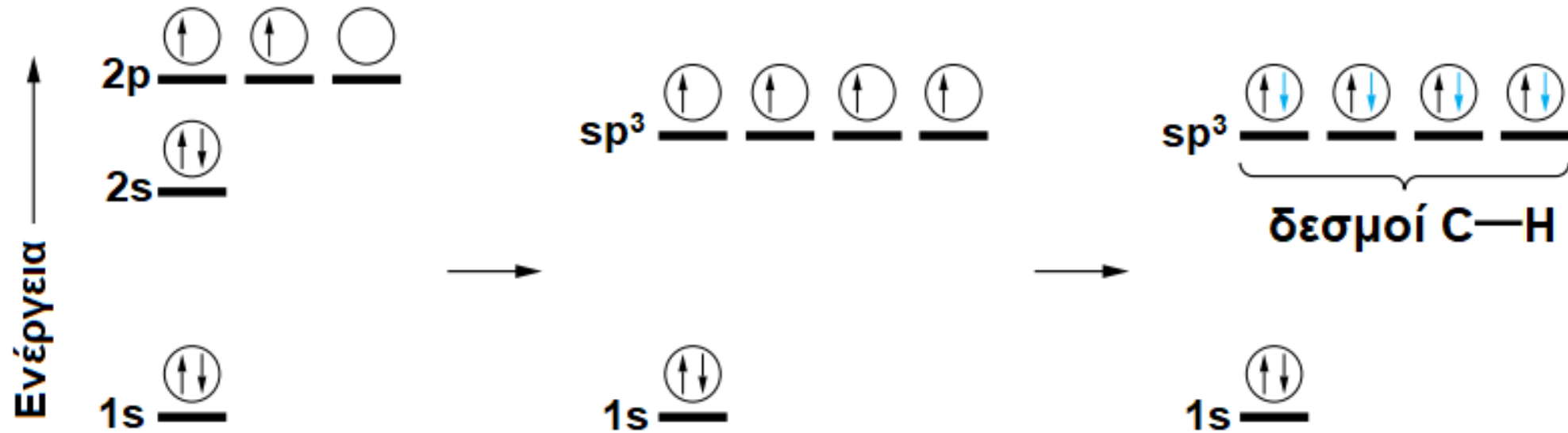
τα τροχιακά του άνθρακα που εμπλέκονται στους δεσμούς είναι μεταξύ τους απολύτως ισοδύναμα.

Άρα δεν αρκεί μόνο η διεγερμένη κατάσταση αλλά πρέπει να έχω και **εκφυλισμένα τροχιακά**

# Υβριδικά τροχιακά: εκφυλισμένα/ισοδύναμα

- **Υβριδικά τροχιακά:** τα ισοδύναμα τροχιακά τα οποία χρησιμοποιούμε στην περιγραφή δεσμών και τα οποία λαμβάνουμε με συνδυασμούς ατομικών τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων.

Τα υβριδικά τροχιακά είναι σε αριθμό ίσα με τα αρχικά ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την **ενέργεια**, τη **μορφή** (συμμετρία ηλεκτρονικού νέφους) και τον **προσανατολισμό**.

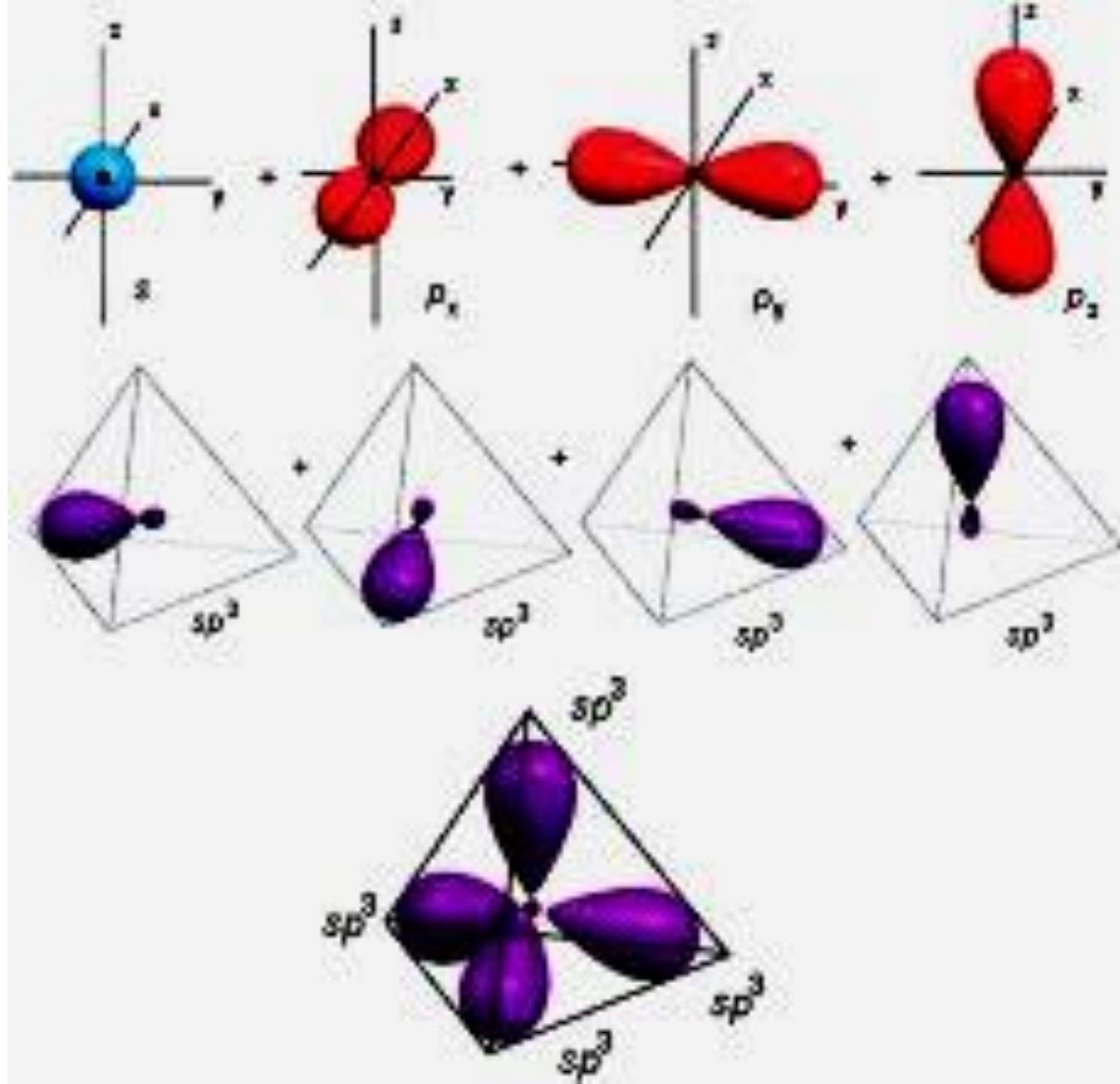


Θεμελιώδη κατάσταση

υβριδική κατάσταση  
διέγερση & εκφυλισμός

Δεσμοί στο  $CH_4$

Ατομικά /  
υβριδικά  
τροχιακά



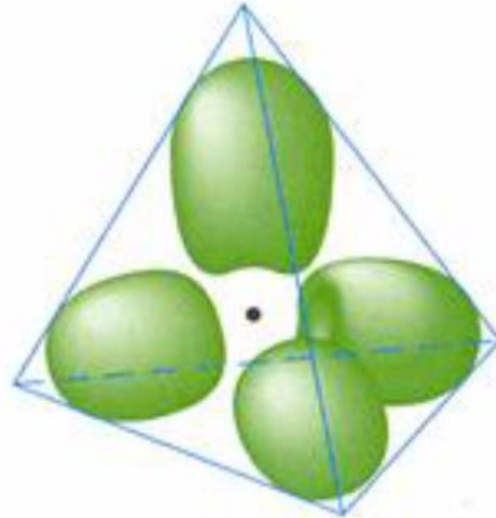


# Προσανατολισμός των $sp^3$ υβριδικών τροχιακών στον χώρο

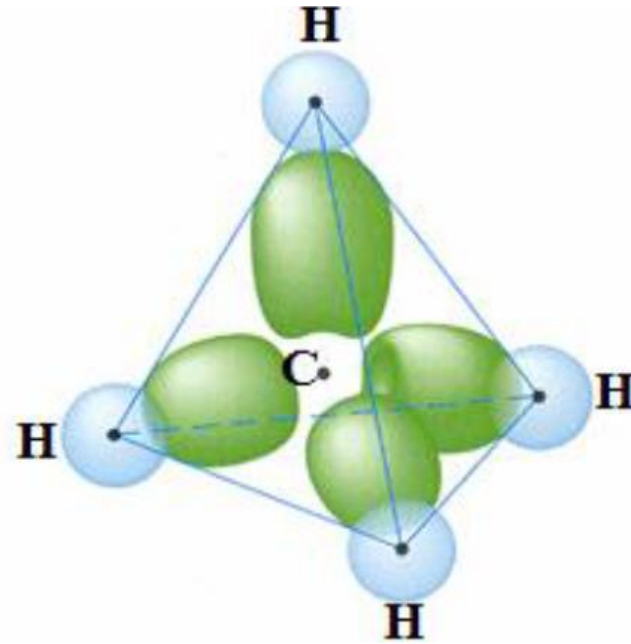


Ένα μεμονωμένο υβριδικό τροχιακό  $sp^3$

Από τους δύο λοβούς, στον δεσμό συμμετέχει ο μεγάλος λοβός.

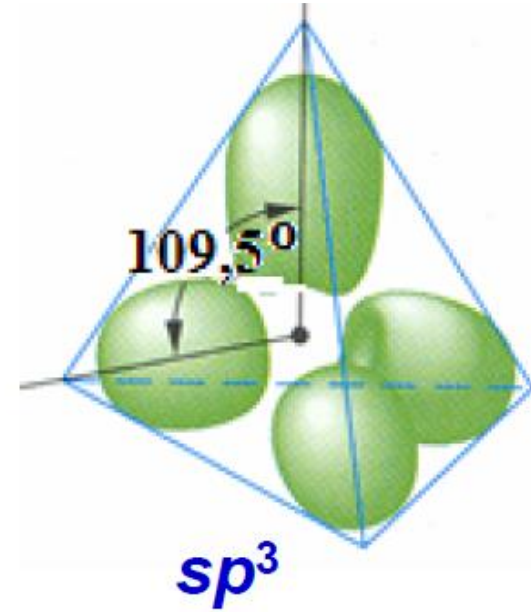
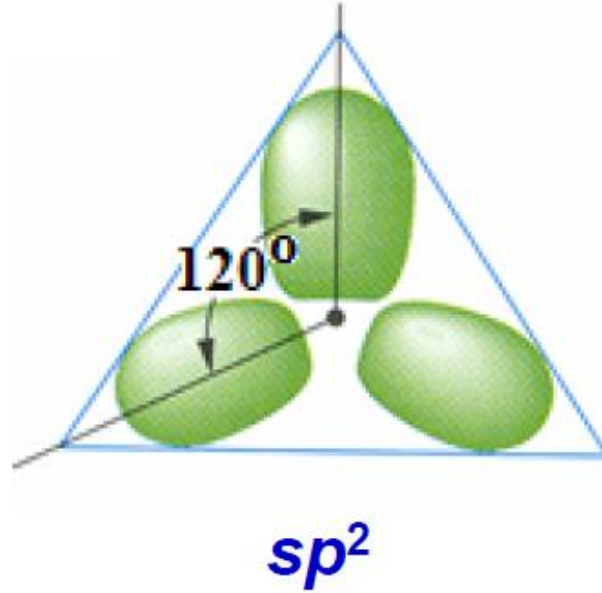
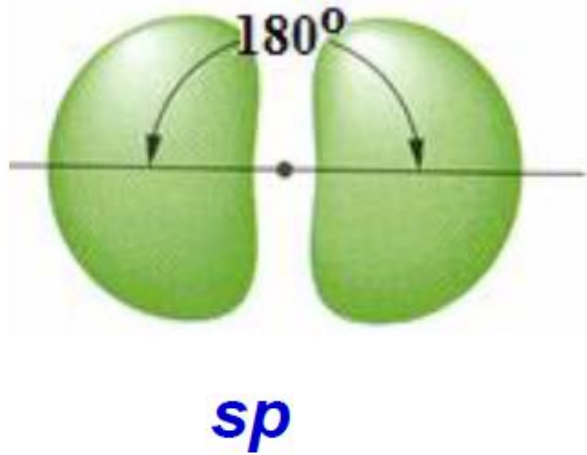


Τετραεδρικός προσανατολισμός 4  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών (Οι μικροί λοβοί έχουν παραλειφθεί για ευκρίνεια.)



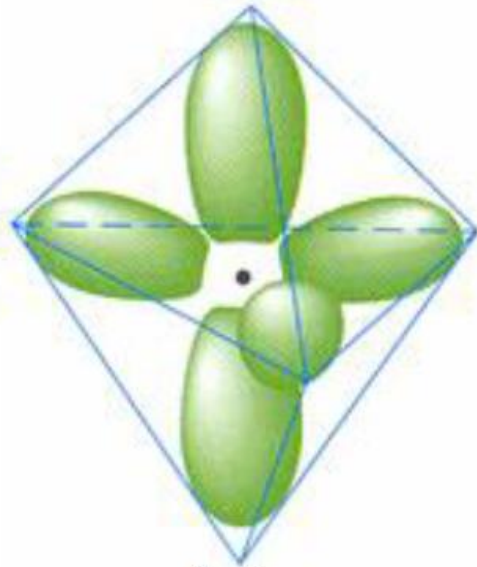
Οι τέσσερις δεσμοί C–H στο μεθάνιο προέρχονται από επικαλύψεις  $s-sp^3$

# Προσανατολισμός των $sp^3$ $sp^2$ & $sp$ υβριδικών τροχιακών στον χώρο



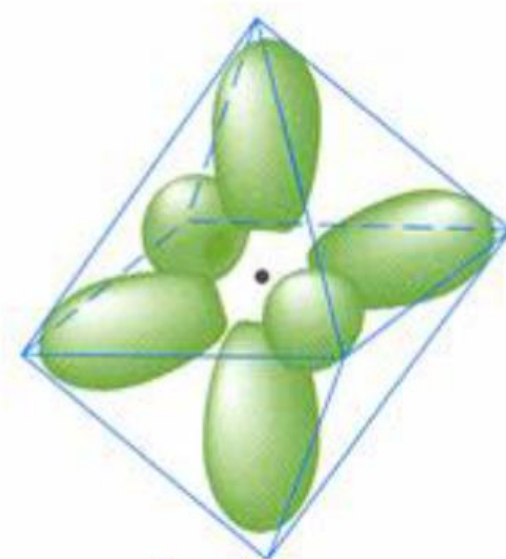
Κάθε λοβός παριστάνει ένα υβριδικό τροχιακό (οι μικροί λοβοί έχουν παραλειφθεί για ευκρίνεια).

# Προσανατολισμός των $sp^3d$ $sp^3d^2$ υβριδικών τροχιακών στον χώρο



$sp^3d$

Τριγωνικός διπυραμιδικός



$sp^3d^2$

οκταεδρικός

Κάθε λοβός παριστάνει ένα υβριδικό τροχιακό (οι μικροί λοβοί έχουν παραλειφθεί για ευκρίνεια).

## Συνηθισμένοι τύποι υβριδικών τροχιακών και η αντίστοιχη γεωμετρική τους διεύθυνση (προσανατολισμός)

Υβριδικά τροχιακά	Προσανατολισμός τροχιακών	Αριθμός τροχιακών	Παράδειγμα
$sp$	Γραμμικός	2	Be στο $BeF_2$
$sp^2$	Επίπεδος τριγωνικός	3	B στο $BF_3$
$sp^3$	Τετραεδρικός	4	C στο $CH_4$
$sp^3d$	Τριγωνικός διπυραμιδικός	5	P στο $PF_5$
$sp^3d^2$	Οκταεδρικός	6	S στο $SF_6$

*Αν γνωρίζουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών, βρίσκουμε τη μοριακή γεωμετρία.*

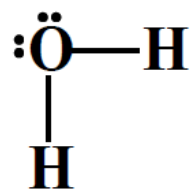
*Ισχύει και το αντίστροφο:*

*Αν γνωρίζουμε τον προσανατολισμό των τροχιακών (γεωμετρία HZ), βρίσκουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών.*

# Περιγραφή δεσμών με θεωρία VB

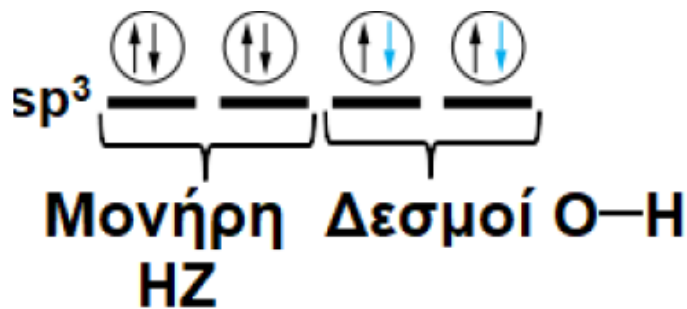
1. Τύπος Lewis του μορίου.
2. Μοντέλο VSEPR.
3. Συμπεραίνουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών
4. Τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια σθένους του κεντρικού ατόμου, ένα σε κάθε υβριδικό τροχιακό. Αν τα ηλεκτρόνια υπερτερούν, σχηματίζουμε HZ.
5. Δημιουργούμε τους δεσμούς γύρω από το κεντρικό άτομο επικαλύπτοντας τα υβριδικά τροχιακά που φέρουν μονήρη ηλεκτρόνια.

Χρησιμοποιήστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο H<sub>2</sub>O.

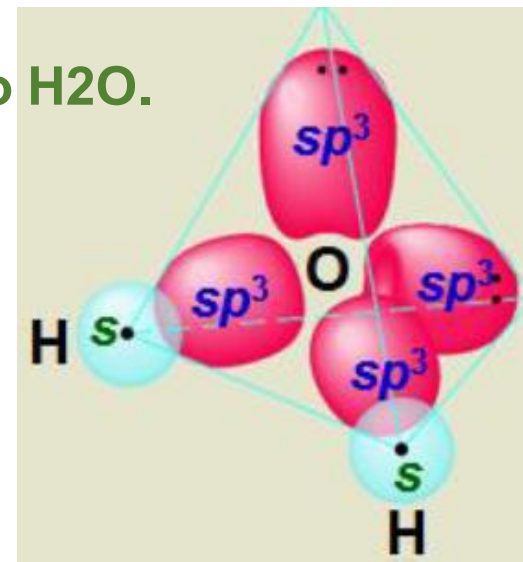


AB<sub>2</sub>E<sub>2</sub>

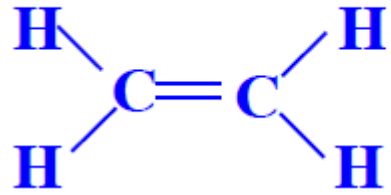
4 τροχιακά άρα sp<sup>3</sup>



2 δεσμοί : 1s (H) – sp<sup>3</sup>(O)



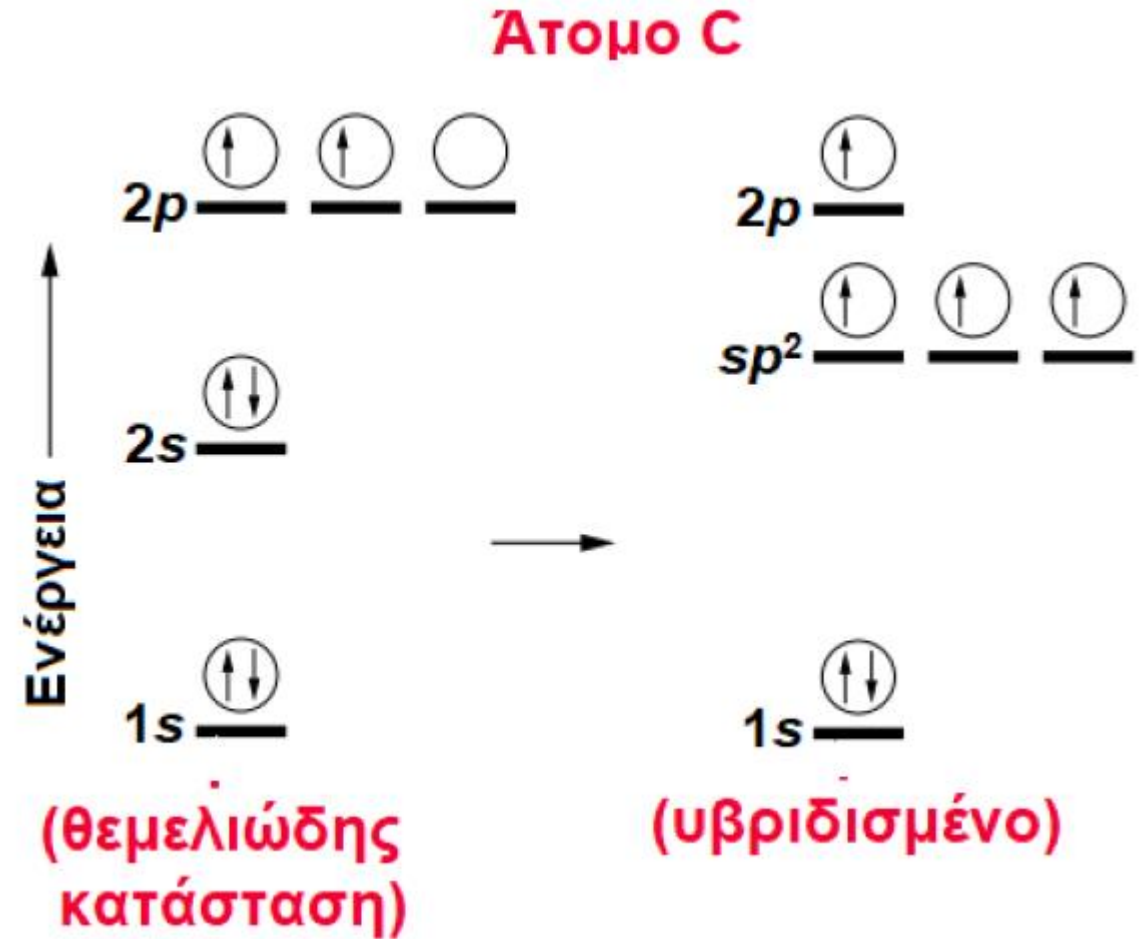
# Περιγραφή διπλού δεσμού από τη θεωρία VB



Κάθε άτομο C είναι AB<sub>3</sub> άρα απαιτούνται 3 υβριδικά τροχιακά δηλ.  $sp^2$ . Γεωμετρία επίπεδη τριγωνική

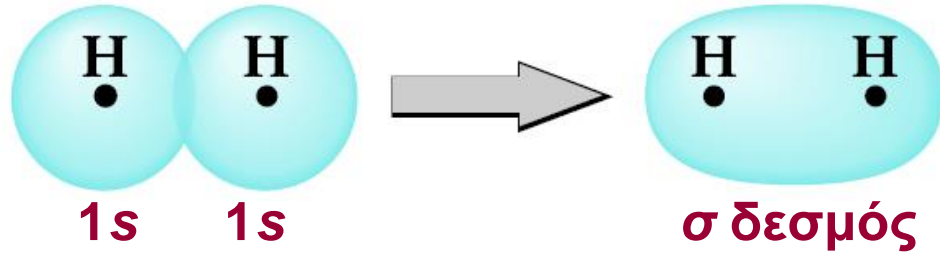
Ένα τροχιακό 2p μένει ανυβριδοποίητο και υψηλότερα ενεργειακά

Αυτό θα σχηματίσει  $\pi$  δεσμό

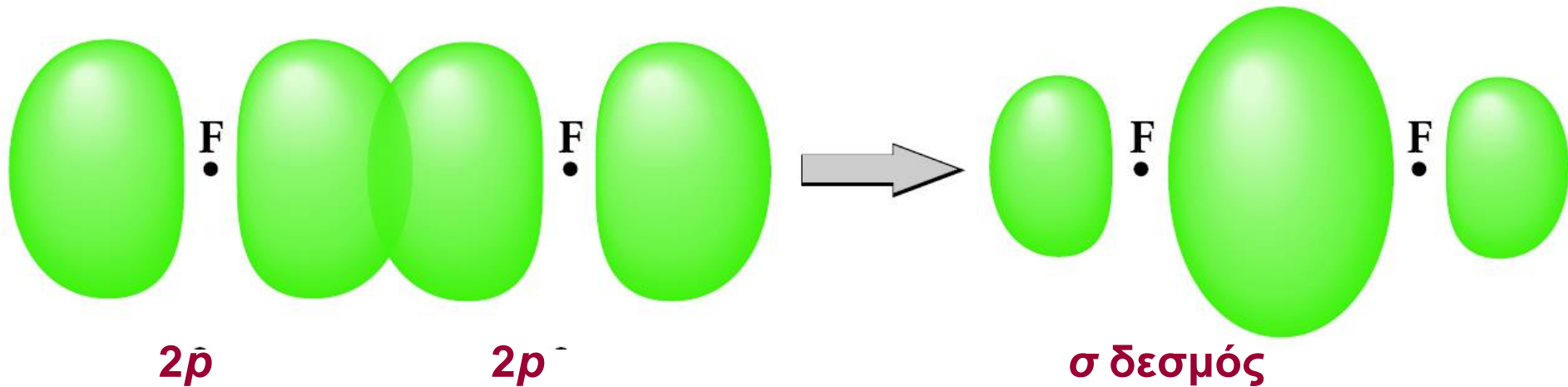


## σ (σίγμα) δεσμοί

★ Σίγμα δεσμός: ο ομοιοπολικός δεσμός, στον οποίον η **ηλεκτρονική πυκνότητα** είναι συγκεντρωμένη **συμμετρικά** γύρω από τον **δια-πυρηνικό άξονα**.



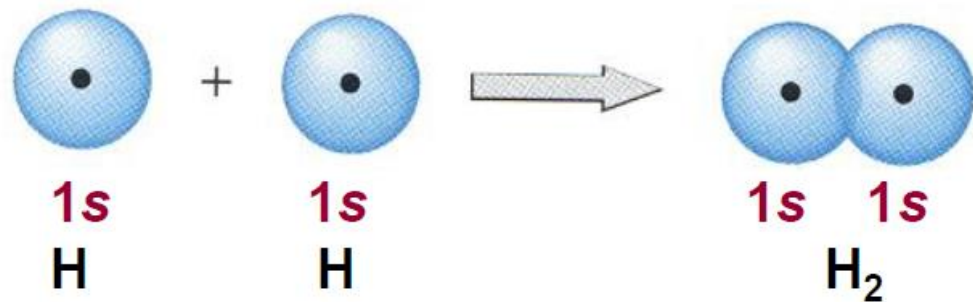
Μόριο  $H_2$ : επικαλύπτονται δύο  $s$  τροχιακά  
 $\Rightarrow$  σχηματίζεται ένας  $\sigma$  δεσμός



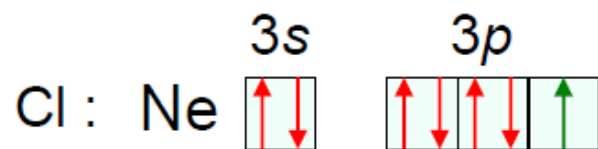
Μόριο  $F_2$ : επικαλύπτονται δύο  $p$  τροχιακά κατά μήκος των αξόνων τους  $\Rightarrow$  σχηματίζεται ένας  $\sigma$  δεσμός

# σ- δεσμός

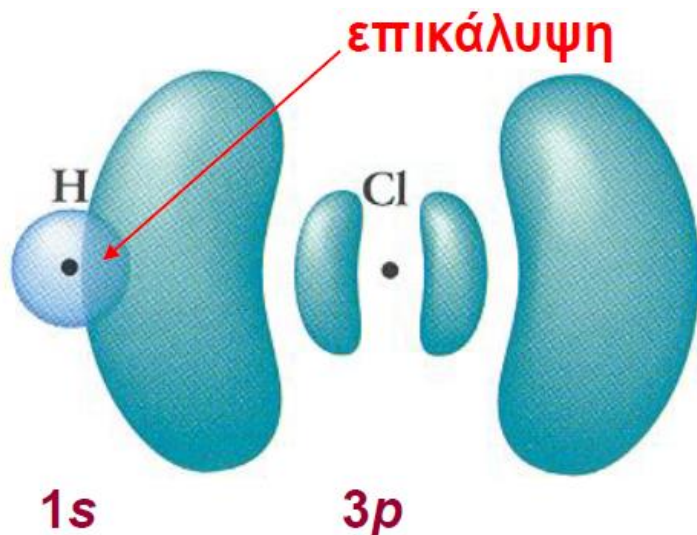
π.χ.  $H_2$ ,  $HCl$



Ο σχηματισμός του δεσμού H–H στο  $H_2$  πραγματοποιείται με **επικάλυψη** των τροχιακών 1s των δύο ατόμων H.



Ο σχηματισμός του δεσμού H–Cl στο  $HCl$  πραγματοποιείται με **επικάλυψη** του τροχιακού 1s του ατόμου H με το τροχιακό 3p του ατόμου Cl



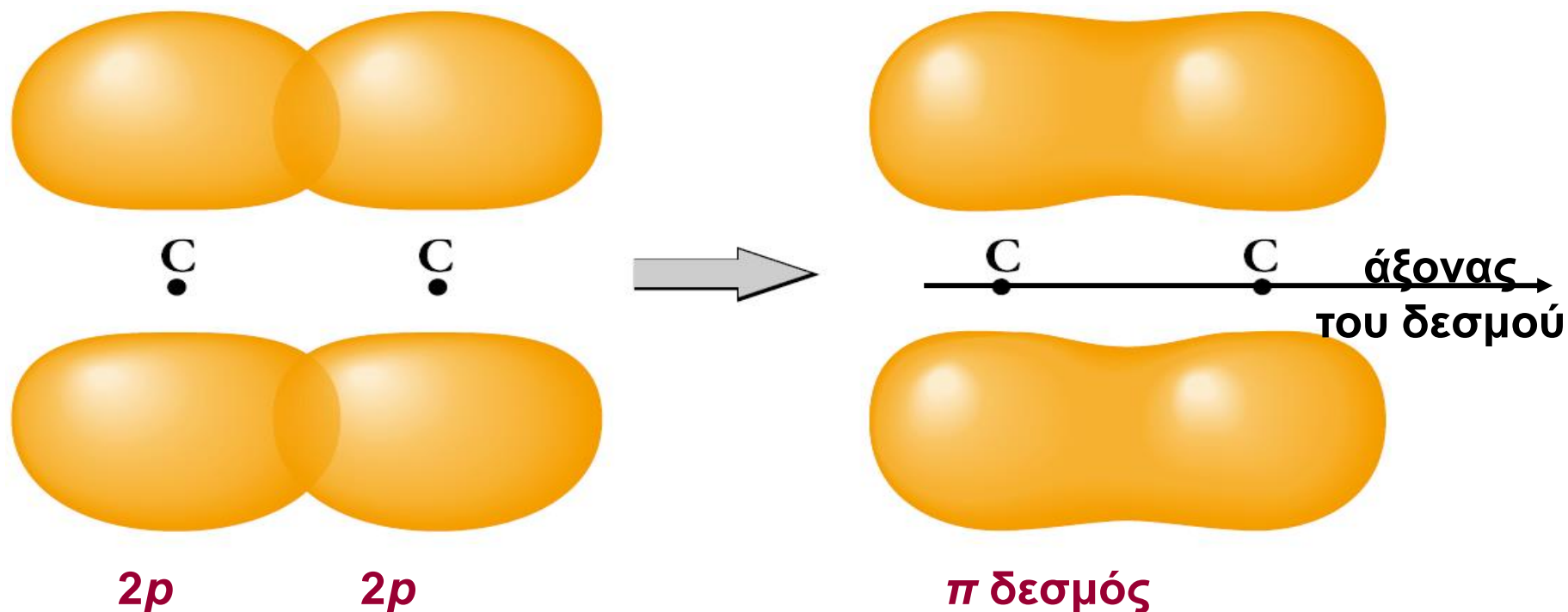
Όλα τα τροχιακά, πλην του s, επικαλύπτονται κατά τις κατευθύνσεις που δείχνουν οι λοβοί τους, ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη επικάλυψη.



## Τι ονομάζουμε $\pi$ (πι) δεσμούς;

**$\pi$  δεσμός:** ο δεσμός στον οποίο η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι μοιρασμένη στα δύο, πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού.

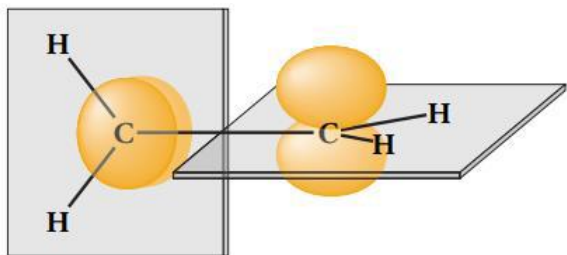
Σχηματίζεται όταν δύο τροχιακά  $p$  επικαλύπτονται από **πλάγια θέση**.



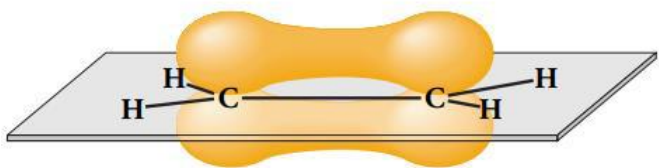
☞ πλευρική επικάλυψη δύο παράλληλων τροχιακών  $p$ .

✓ Μια πλευρική επικάλυψη δεν δίνει τόσο ισχυρό δεσμό όσο μια επικάλυψη κατά μήκος του άξονα δύο τροχιακών  $p$ .

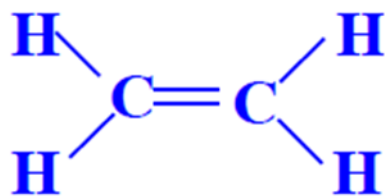
# Ο διπλός δεσμός αποτελείται από έναν $\sigma$ και έναν $\pi$ δεσμό



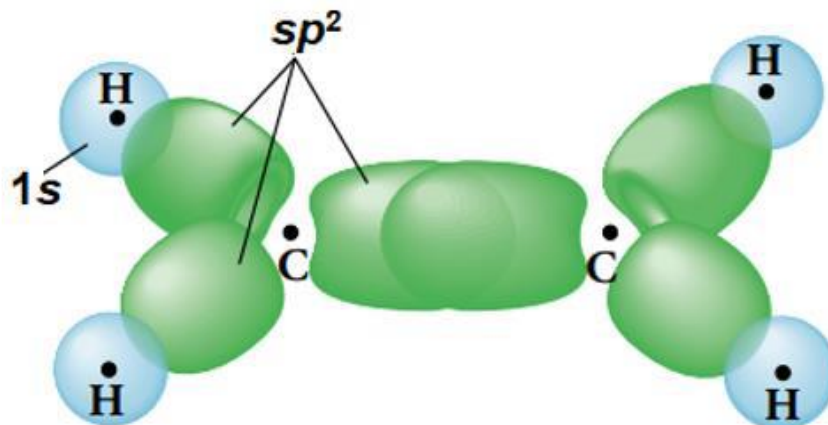
Όταν τα επίπεδα των ομάδων  $-\text{CH}_2$  είναι κάθετα μεταξύ τους, δεν μπορεί να σχηματισθεί δεσμός.



Όταν τα επίπεδα των ομάδων  $-\text{CH}_2$  είναι παράλληλα μπορεί να σχηματισθεί  $\pi$  δεσμός με πλευρική επικάλυψη p-p.



σχηματισμό πέντε  $\sigma$  δεσμών  
( $\sigma$ -σκελετός του αιθυλενίου)



1 δεσμός  $sp^2-sp^2$  C=C  
4 δεσμοί  $sp^2-s$  C-H

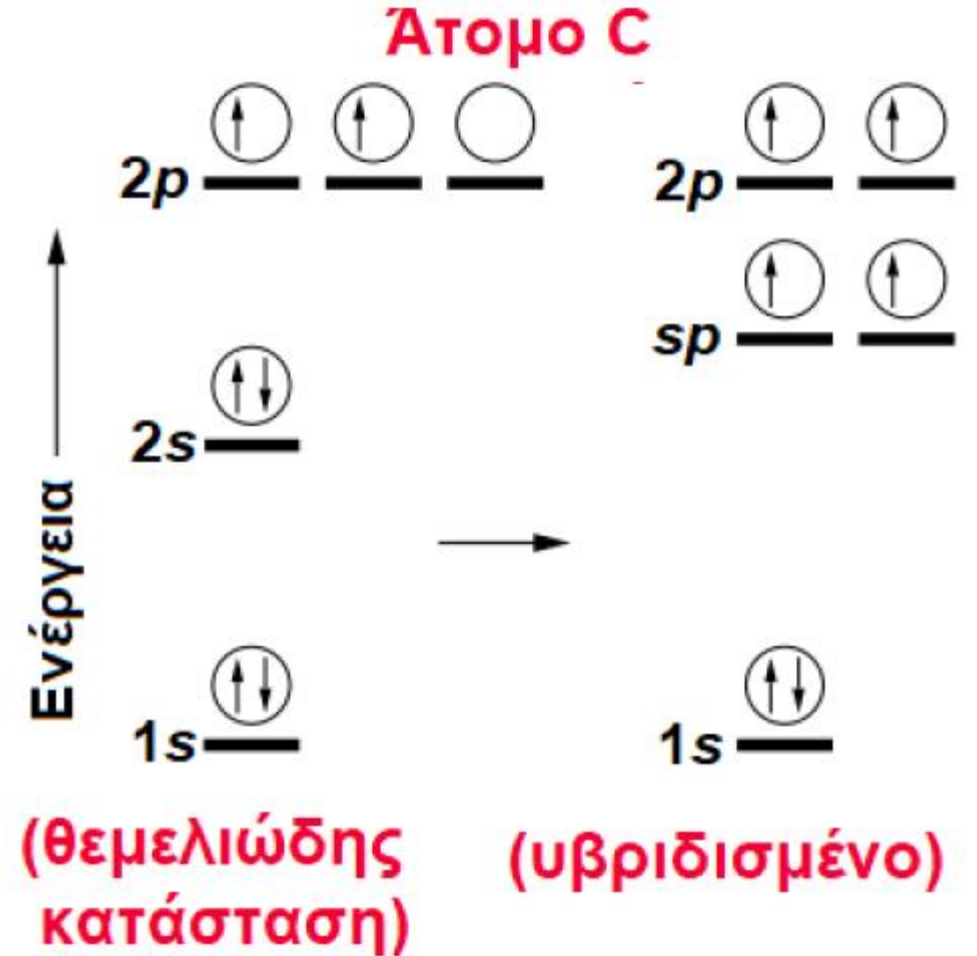
# Περιγραφή τριπλού δεσμού από τη θεωρία VB (1 $\sigma$ και δύο $\pi$ δεσμοί)



Κάθε άτομο C είναι AB<sub>2</sub> άρα απαιτούνται 2 υβριδικά τροχιακά δηλ.  $sp$ . Γεωμετρία γραμμική

2 τροχιακά 2p μένουν ανυβριδοποίητα και υψηλότερα ενεργειακά

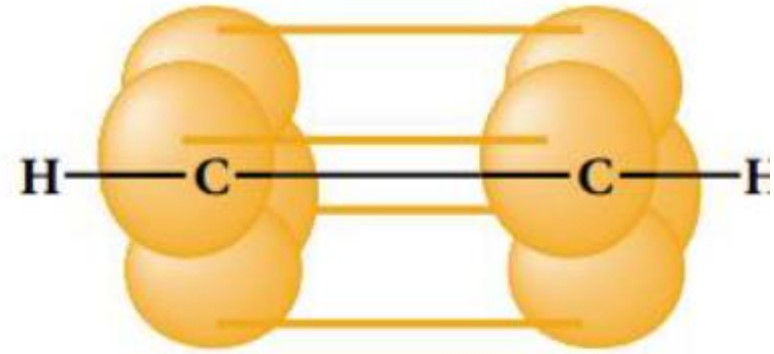
Αυτά θα σχηματίσουν  $\pi$  δεσμούς





Τρεις  $\sigma$  δεσμοί

1 δεσμός  $sp-sp$  C $\equiv$ C  
2 δεσμοί  $sp-s$  C-H



Δύο  $\pi$  δεσμοί

πλευρική επικάλυψη  $p-p$ .

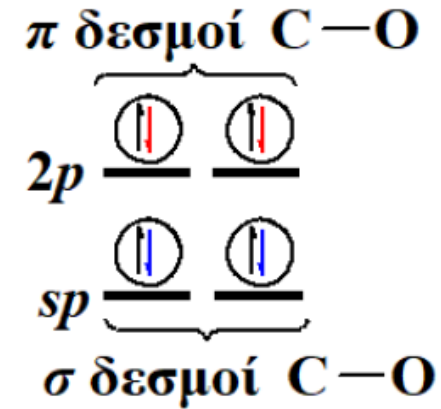
Τα τέσσερα ανυβριδοποίητα  $p$  τροχιακά (δύο από κάθε άτομο C) επικαλύπτονται ανά δύο σχηματίζοντας δύο  $\pi$  δεσμούς (δύο επικαλύψεις  $p-p$ ).

Περιγράψτε τους δεσμούς στο διοξείδιο του άνθρακα, CO<sub>2</sub>, εφαρμόζοντας τη θεωρία του δεσμού σθένους.

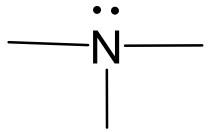


1 *sp* υβριδικό τροχιακό C - 2*p* τροχιακό O (1 σ δεσμός).

Ανυβριδοποίητο 2*p* τροχιακό του C - 2*p* τροχιακό O ( 2π δεσμοί)

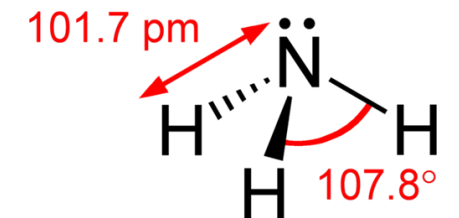
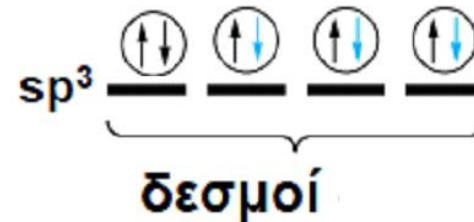


Χρησιμοποιήστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο μόριο NH<sub>3</sub> σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.



AB<sub>3</sub>E *sp*<sup>3</sup> άρα διευθέτηση των 4 ΗΖ γύρω από το κεντρικό N είναι τετραεδρική (μοντέλο VSEPR) και μοριακή γεωμετρία πυραμιδική

N-H σχηματίζεται από επικάλυψη 1*s* (H) – 1 ημικατειλημμένο *sp*<sup>3</sup> υβριδικό τροχιακά του N



- Πόσους δεσμούς μπορούν να σχηματίσουν τα στοιχεία Cl, O και C σύμφωνα με τη θεωρία VB;

# Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (Θεωρία MO)



Ο παραμαγνητισμός του  $O_2$

Βάσει της θεωρίας VB κάθε μόριο με **άρτιο** αριθμό **e** θα έπρεπε να είναι **διαμαγνητικό** (**συζευγμένα e** με αντίθετα spin)



Το υγρό οξυγόνο,  $O_2$ , που χύνεται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη κολλάει πάνω σ' αυτούς δείχνοντας ότι είναι παραμαγνητικό!

☛ Ο **παραμαγνητισμός** του οξυγόνου, ο οποίος δεν μπορεί να ερμηνευθεί από τη θεωρία VB, ερμηνεύεται εύκολα από τη θεωρία των μοριακών τροχιακών.

# Η θεωρία των μοριακών τροχιακών (Θεωρία MO)

★ Θεωρία MO: επινοήθηκε για την ερμηνεία της ηλεκτρονικής δομής μορίων με όρους μοριακών τροχιακών, τα οποία μπορούν να απλώνονται πάνω από μερικά άτομα ή και ολόκληρο το μόριο.

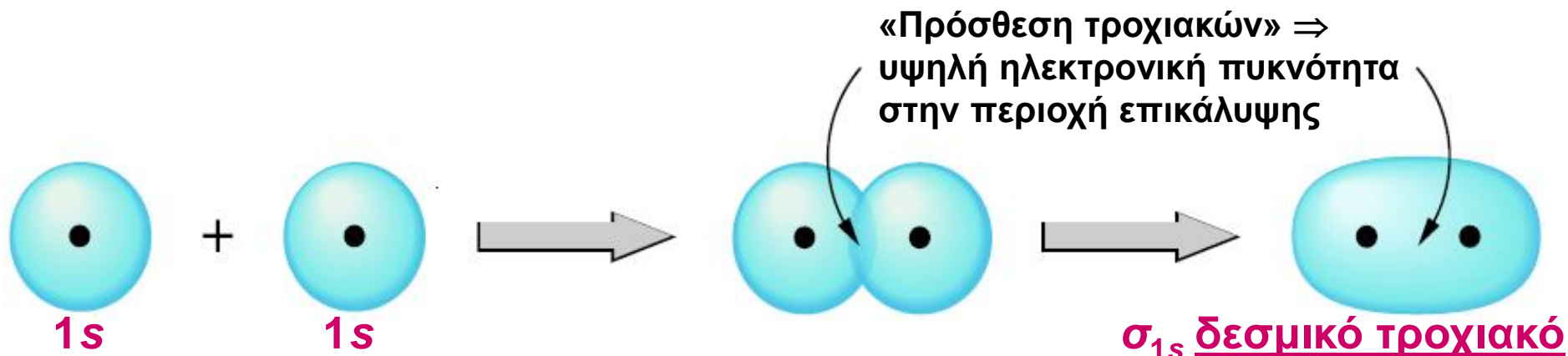
★ Η θεωρία MO «βλέπει» την ηλεκτρονική δομή των μορίων με τον ίδιο τρόπο που βλέπει και την ηλεκτρονική δομή των ατόμων.

✓ Κάθε μοριακό τροχιακό έχει μια ορισμένη ενέργεια.

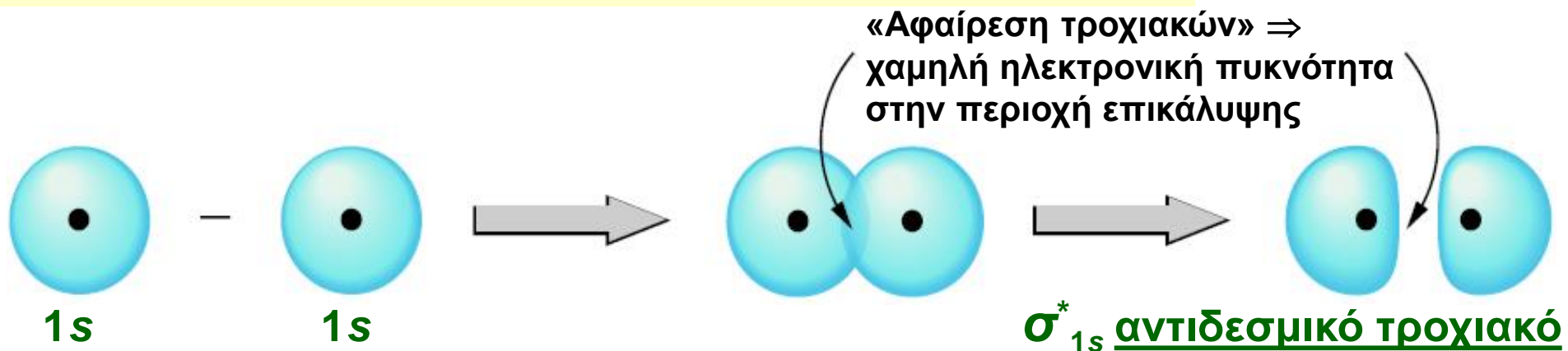
✓ Για να λάβουμε τη θεμελιώδη κατάσταση ενός μορίου, τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια στα χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά, ακολουθώντας την **απαγορευτική αρχή του Pauli**, όπως ακριβώς στα άτομα.

# Αρχές της θεωρίας ΜΟ

Ένα μοριακό τροχιακό σχηματίζεται από συνδυασμό ατομικών τροχιακών, που επικαλύπτονται όταν τα άτομα πλησιάζουν το ένα το άλλο, π.χ. σε  $H_2$ :



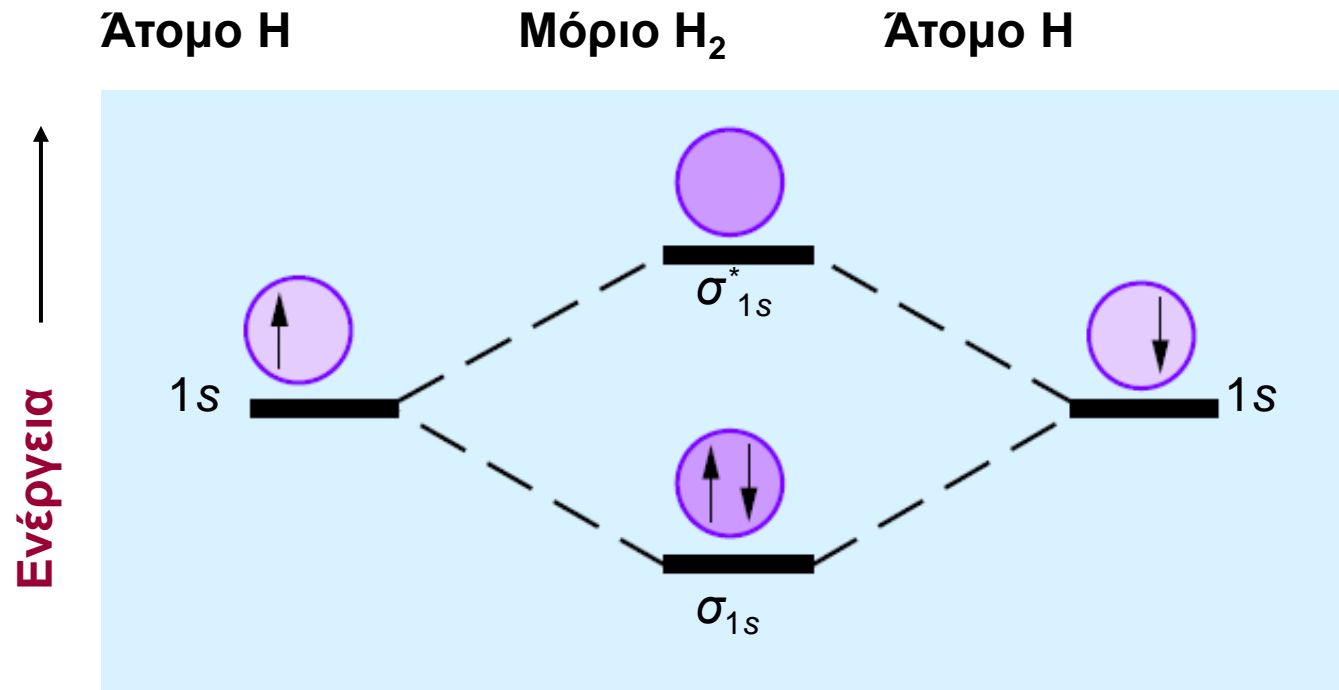
$\Rightarrow$  Μοριακά τροχιακά που είναι πυκνά στην περιοχή ανάμεσα στους πυρήνες ονομάζονται δεσμικά τροχιακά.



$\Rightarrow$  Μοριακά τροχιακά που είναι πυκνά σε άλλες περιοχές, πλην της περιοχής μεταξύ των δύο πυρήνων, ονομάζονται αντιδεσμικά τροχιακά.

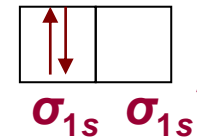


# Το διάγραμμα των μοριακών τροχιακών



Σχετικές ενέργειες των τροχιακών 1s του ατόμου H και των μοριακών τροχιακών  $\sigma_{1s}$  και  $\sigma_{1s}^*$  του H<sub>2</sub>. Τα βέλη δηλώνουν κατάληψη του  $\sigma_{1s}$  από ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση του H<sub>2</sub>.

Εναλλακτική απεικόνιση του διαγράμματος MO του H<sub>2</sub>



☞ Ηλεκτρονική δομή του H<sub>2</sub> :  $(\sigma_{1s})^2$

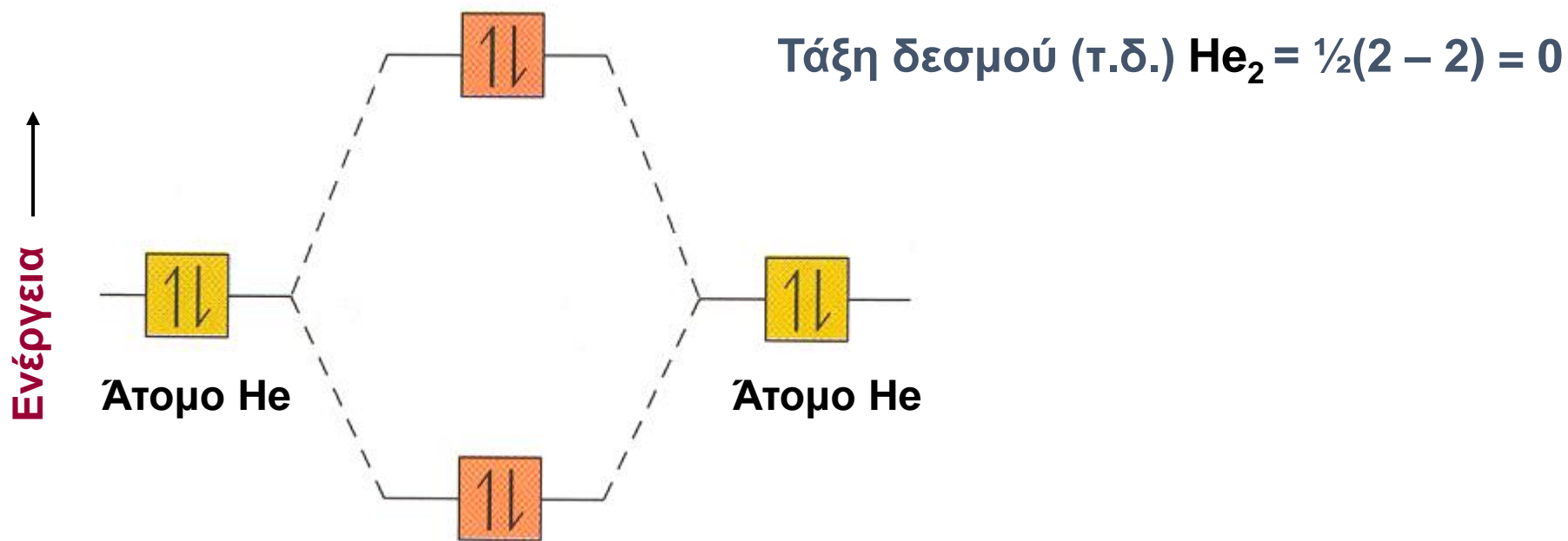
# Τάξη δεσμού

$$\text{Τάξη δεσμού} = \frac{1}{2}(n_b - n_a)$$

$n_b$  = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

$n_a$  = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

☹ Γιατί δεν υπάρχει το μόριο  $\text{He}_2$ ;



Διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του  $\text{He}_2$

☞ Όμως, το μοριακό ιόν  $\text{He}_2^+$  μπορεί να υπάρξει διότι:



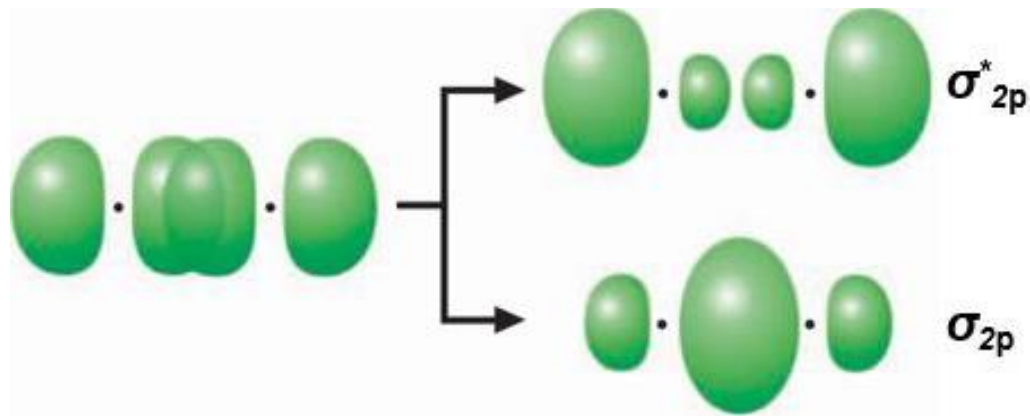
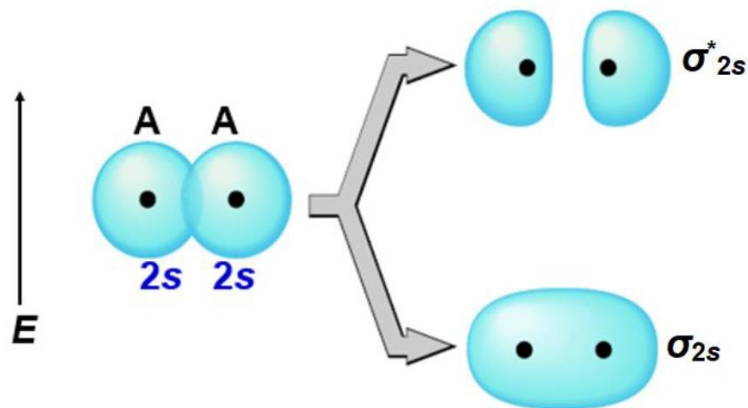
## κανόνες για την κατασκευή διαγραμμάτων MO για διατομικά μόρια της 2ης περιόδου

1. Ο αριθμός των MO που σχηματίζονται, ισούται με τον αριθμό των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών (AO).
2. Τα AO συνδυάζονται (επικαλύπτονται) με άλλα τροχιακά παρόμοιας ενέργειας, άσχετα αν τα τροχιακά αυτά περιέχουν ή όχι ηλεκτρόνια και πόσα.
3. Όσο μεγαλύτερη είναι η έκταση της επικάλυψης δύο τροχιακών, τόσο σταθερότερο (δηλαδή χαμηλότερης ενέργειας) είναι το δεσμικό MO και τόσο ασταθέστερο (δηλαδή υψηλότερης ενέργειας) το αντιδεσμικό MO.
4. Κάθε MO μπορεί να δεχθεί το πολύ δυο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin (απαγορευτική αρχή του Pauli).
5. Σε MO της ίδιας ενέργειας (εκφυλισμένα τροχιακά) τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται αρχικά ένα-ένα με παράλληλα spin (κανόνας του Hund).
6. Τα MO  $\sigma_{1s}$  και  $\sigma_{1s}^*$  θα είναι συμπληρωμένα με τέσσερα e και δεν συνεισφέρουν στο σχηματισμό του δεσμού, οπότε δεν τα λαμβάνουμε υπ' όψιν και συγκεντρώνουμε την προσοχή μας στα τροχιακά 2s και 2p του φλοιού σθένους.

# Διατομικά μόρια της 2ης περιόδου

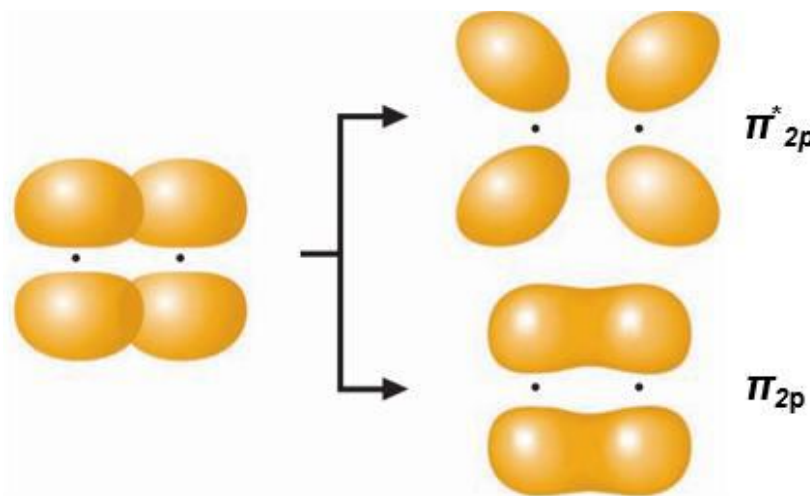
Τροχιακά σθένους: ένα  $2s$  και τρία  $2p$

Οι δύο διαφορετικοί τρόποι με τους οποίους μπορούν να αλληλεπιδράσουν τα τροχιακά  $2p$



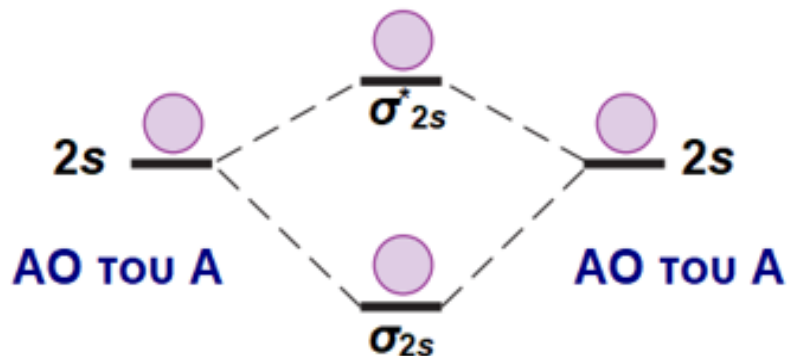
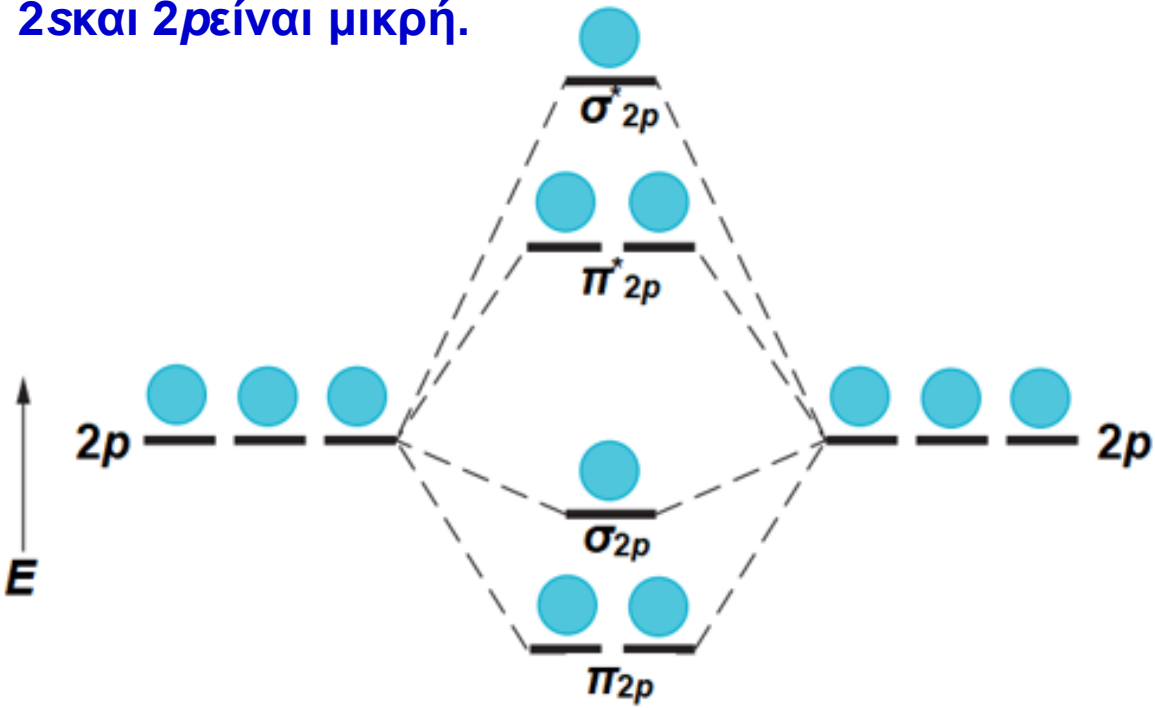
1. Με επικάλυψη κατά μήκος των αξόνων σχηματίζονται τα μοριακά τροχιακά  $\sigma_{2p}$  και  $\sigma_{2p}^*$

✓ Τα τροχιακά  $2s$  των δύο ατόμων A συνδυάζονται όπως ακριβώς και τα  $1s$ , που είδαμε στο σχηματισμό του μορίου του υδρογόνου, και δίνουν ένα δεσμικό MO  $\sigma_{2s}$  και ένα αντιδεσμικό  $\sigma_{2s}^*$ .



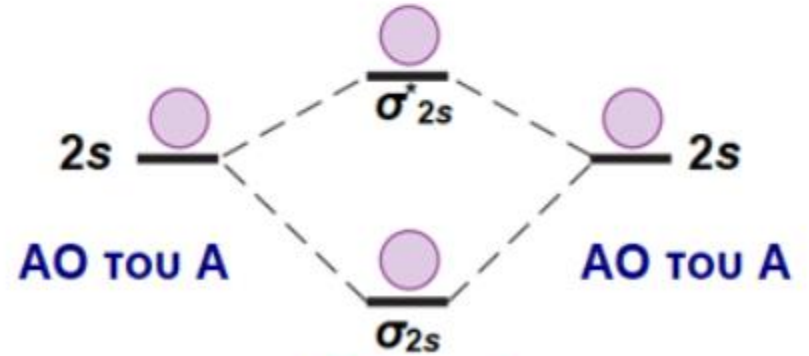
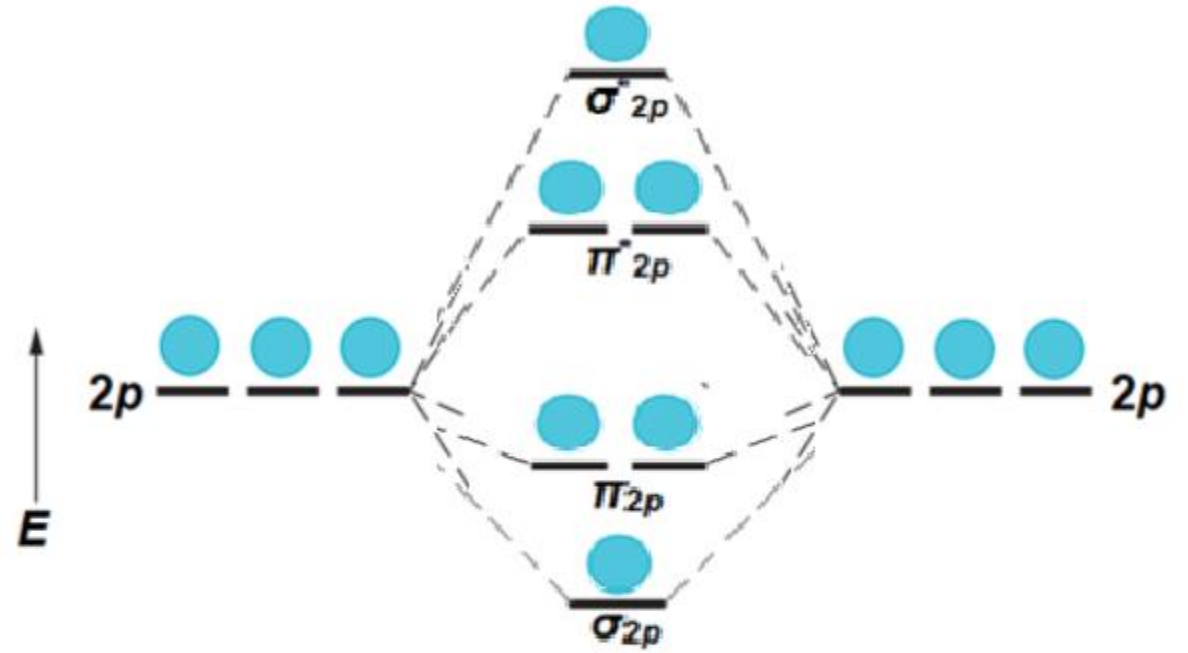
2. Με επικάλυψη από πλάγιες θέσεις σχηματίζονται τα μοριακά τροχιακά  $\pi_{2p}$  και  $\pi_{2p}^*$

για τα μόρια  $\text{Li}_2$ ,  $\text{Be}_2$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$  και  $\text{N}_2$ , για τα οποία η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ατομικά τροχιακά  $2s$  και  $2p$  είναι μικρή.



MO του  $\text{A}_2$   
μέχρι το N

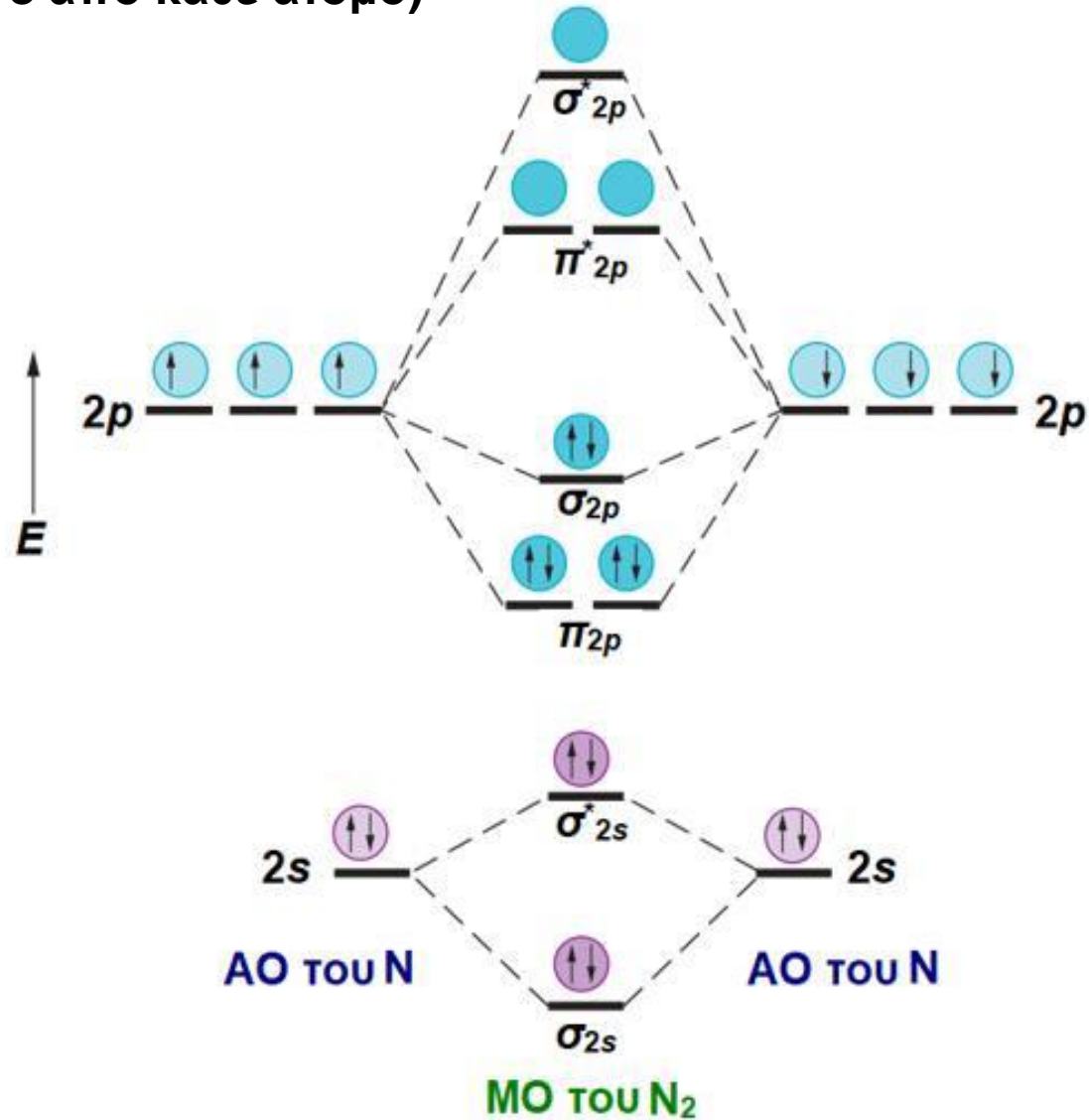
Για τα μόρια  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ , ( $\text{Ne}_2$ ), το τροχιακό  $\sigma_{2p}$  βρίσκεται ενεργειακά χαμηλότερα από



MO του  $\text{A}_2$   
από το O και μετά

## Ποια είναι η τάξη δεσμού και οι μαγνητικές ιδιότητες του μορίου N<sub>2</sub>;

10 εσθένους στο N<sub>2</sub>  
(5 e από κάθε άτομο)



Δεν υπάρχουν μονήρη e στα MO

□ το μοριακό άζωτο είναι διαμαγνητικό.

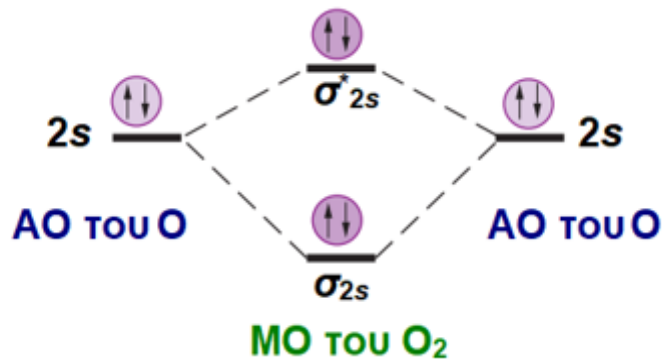
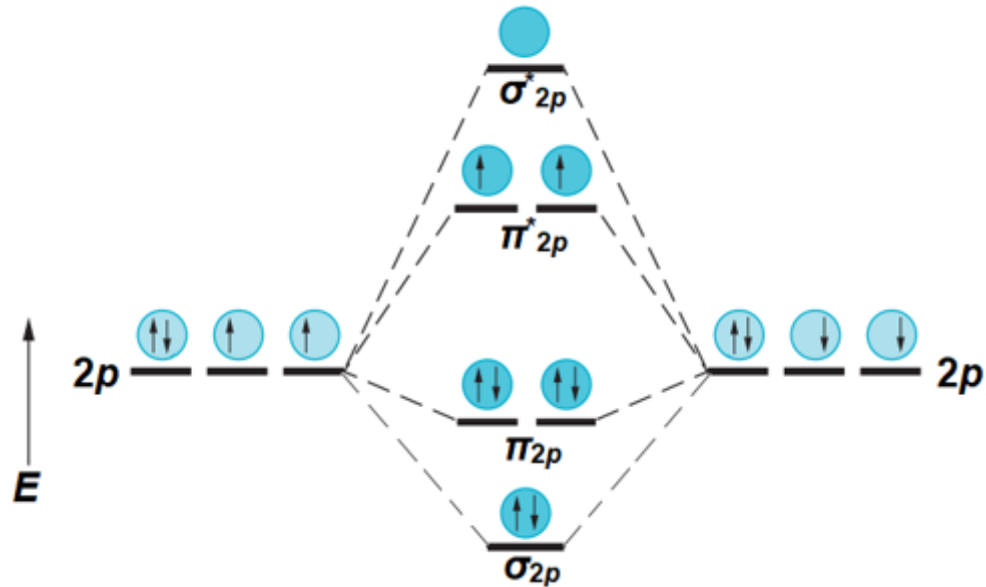
Υπάρχουν 8 δεσμικά και 2 αντιδεσμικά ηλεκτρόνια □ τάξη δεσμού =  $\frac{1}{2}(8 - 2) = 3$  (τριπλός δεσμός).

Ηλεκτρονική δομή του N<sub>2</sub>



## Ποια είναι η τάξη δεσμού και οι μαγνητικές ιδιότητες του μορίου O<sub>2</sub>;

12 εσθένους στο O<sub>2</sub>  
(5 e από κάθε άτομο)



Δεν υπάρχουν 2 μονήρη e στα MO  
□ το μοριακό O<sub>2</sub> είναι παραμαγνητικό.

Υπάρχουν 8 δεσμικά και 4 αντιδεσμικά ηλεκτρόνια

□ τάξη δεσμού =  $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$  (διπλός δεσμός).

Ηλεκτρονική δομή του O<sub>2</sub>



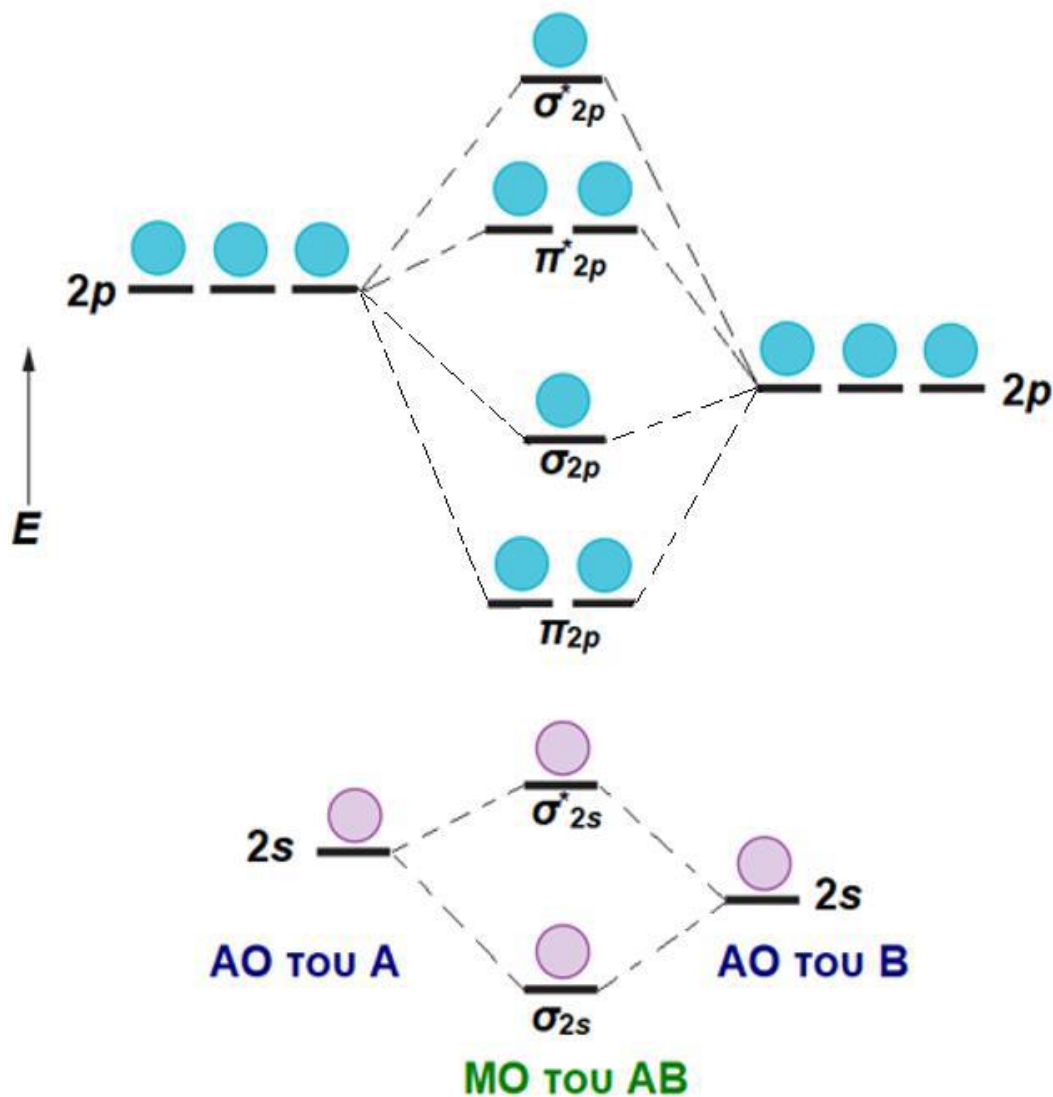
Μόριο	Τάξη δεσμού	Μήκος δεσμού (pm)	Ενέργεια δεσμού (kJ/mol)	Μαγνητικός χαρακτήρας
Li <sub>2</sub>	1	267	110	διαμαγνητικό
Be <sub>2</sub>	0	το μόριο αυτό δεν μπορεί να υπάρξει		
B <sub>2</sub>	1	159	290	παραμαγνητικό
C <sub>2</sub>	2	131	620	διαμαγνητικό
N <sub>2</sub>	3	110	941	διαμαγνητικό
O <sub>2</sub>	2	121	495	παραμαγνητικό
F <sub>2</sub>	1	143	155	διαμαγνητικό
Ne <sub>2</sub>	0	το μόριο αυτό δεν μπορεί να υπάρξει		



# ΜΟ ετεροπυρηνικών μορίων τύπου AB 2ης περιόδου

12 εσθένους στο O<sub>2</sub>  
(5 e από κάθε άτομο)

Ετεροπυρηνικά: μόρια από διαφορετικά άτομα, π.χ. το HF, LiH, CO, NO



Για διατομικά μόρια του τύπου AB στοιχείων της 2ης περιόδου, και εφόσον η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ A και B δεν είναι σημαντική, ισχύει προσεγγιστικά το διπλανό διάγραμμα MO.

Το CO, με 10 e σθένους, έχει ηλεκτρονική δομή  $(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2$  και τάξη δεσμού  $(8-2)/2=3$

Το NO με ηλεκτρόνια σθένους 11

τ.δ. =  $1/2 (8 - 3) = 2,5$

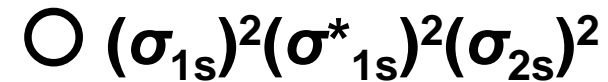
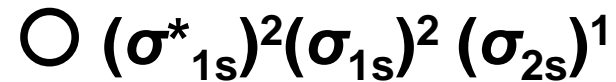
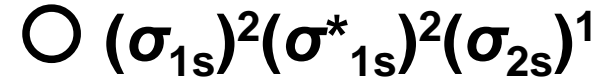
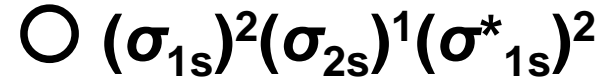
Υπάρχει 1 ασύζευκτο e  μόριο παραμαγνητικό

Ηλεκτρονική δομή του NO

$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p})^4(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p}^*)^1$

## Άσκηση

**(α)** Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές είναι η σωστή για το ιόν  $\text{Li}_2^+$ ;



**(β)** Περιμένετε αυτό το ιόν να είναι διαμαγνητικό ή παραμαγνητικό;

**(γ)** Πόση είναι η τάξη δεσμού στο  $\text{Li}_2^+$ ;