

Άσκηση 10.2α

(α) 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.

(β) Ποιό είναι κατά Pauling το *ιοντικό ποσοστό* του δεσμο H-F;

ΛΥΣΗ

(α) Πρώτα θα μετατρέψουμε τα debye σε Coulomb × meter (1 D = 3,34 × 10⁻³⁰ C m):

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

Επίσης: 0,92 Å = 92 × 10⁻¹² m

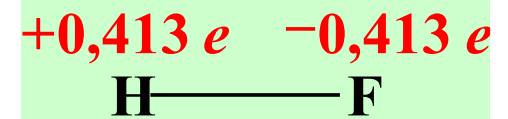
Θα χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση ορισμού της διπολικής ροπής $\mu = \delta d$, την οποία θα λύσουμε ως προς το μερικό φορτίο δ :

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

Επειδή το φορτίο του ηλεκτρονίου (e) είναι 1,60 × 10⁻¹⁹ C, το φορτίο δ σε μονάδες e θα είναι:

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

Και ο διαχωρισμός των φορτίων παριστάνεται ως:



(β) Οπότε κατά Pauling το *ιοντικό ποσοστό* του δεσμού H-F είναι:

$$\frac{6,08 \times 10^{-29} \text{ C m}}{(1,60 \times 10^{-19} \text{ C})(92 \times 10^{-12} \text{ m})} = 4,13 \text{ ή } 41,3\%$$

Άσκηση 10.4

Σχέση γεωμετρίας και πολικότητας πολυατομικών μορίων

Ποιο από τα παρακάτω μόρια θα περιμένατε, για λόγους συμμετρίας, να έχει διπολική ροπή ίση με μηδέν; Εξηγήστε.

(α) SOCl_2

(β) SiF_4

(γ) OF_2

Για να προβλέψουμε αν ένα μόριο έχει διπολική ροπή ($\mu_{\text{ολ}} \neq 0$), χρειαζόμαστε τις τιμές **ηλεκτραρνητικότητας (X)** των ατόμων του και, εφόσον το μόριο αποτελείται από περισσότερα των δύο ατόμων, χρειαζόμαστε και την ακριβή **γεωμετρία** του.

Τις τιμές **X** τις παίρνουμε από πίνακες.

Τη **μοριακή** γεωμετρία την προσδιορίζουμε βάσει της θεωρίας VSEPR.

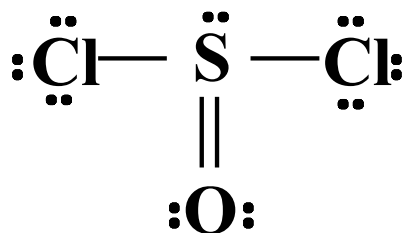


Άσκηση 10.4

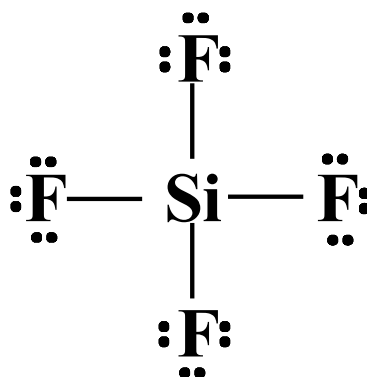
Μόρια του τύπου AX_n ($n = 2 - 6$) είναι απολύτως συμμετρικά και δίνουν $\mu_{ολ} = 0$.

Μόρια του τύπου AX_nE_m (με εξαίρεση τα AX_2E_3 και AX_4E_2) είναι μη συμμετρικά και έχουν $\mu_{ολ} \neq 0$.

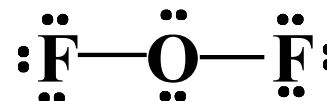
Σύμφωνα με τα παραπάνω, θα έχουμε:



AB_3E
τριγωνικό
πυραμιδικό
 $\mu_{ολ} \neq 0$



AB_4
τετραεδρικό
 $\mu_{ολ} = 0$

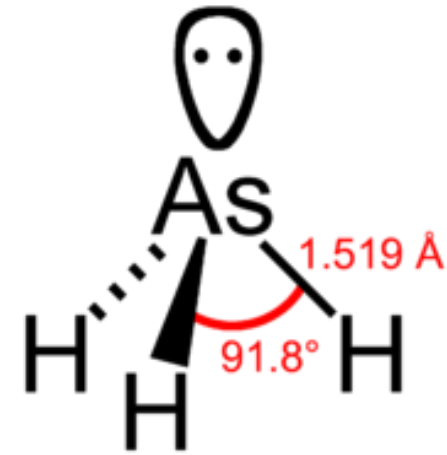


AB_2E_2
κεκαμμένο
 $\mu_{ολ} \neq 0$

Άσκηση 5.1

Χρησιμοποιήστε τη θεωρία VB για να περιγράψετε το σχηματισμό των δεσμών και την αναμενόμενη γεωμετρία στην αρσίνη ή αρσάνιο (όνομα IUPAC), AsH_3 .

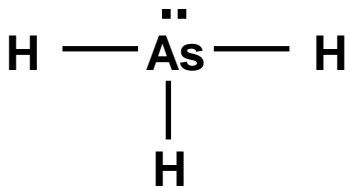
Πειραματικά βρέθηκε ότι:



ΛΥΣΗ σύμφωνα με το μοντέλο VSEPR

① Γράφουμε τον τύπο Lewis του μορίου:

${}_1\text{H}$: ηλεκτρονική δομή: $1s^1$, ${}_{33}\text{As}$: ηλεκτρονική δομή: $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^3$



② Η διεύθυνση των τεσσάρων ηλεκτρονικών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο **As** του μορίου είναι τετραεδρική (\Rightarrow χρησιμοποιούμενος υβριδισμός sp^3) με ένα **μονήρες HZ**, οπότε η γεωμετρία του είναι **τριγωνική πυραμιδική**

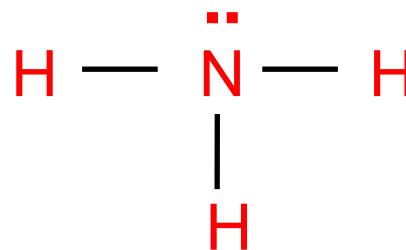
③ Κάθε δεσμός As-H σχηματίζεται από επικάλυψη ενός τροχιακού **1s** του **H** με ένα από τα ημικατειλημμένα sp^3 υβριδικά τροχιακά του **As** και οι γωνίες **H – As – H** μικρότερες από **109,5°** (=γωνία κανονικού τετραέδρου) λόγω της διάχυσης στο χώρο του μονήρους HZ

Άσκηση 10.5

Χρησιμοποιήστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο μόριο NH_3 σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.

ΛΥΣΗ

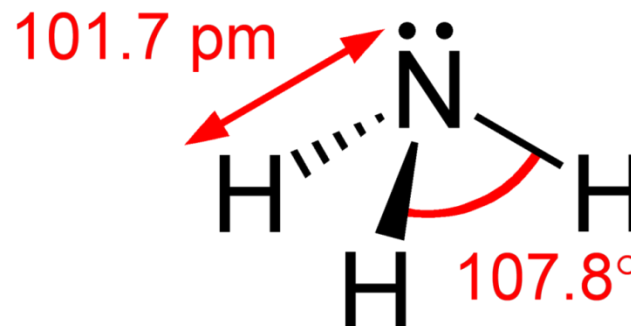
1. Γράφουμε τον τύπο Lewis του μορίου:



2. Η διεύθυνση των τεσσάρων ηλεκτρονικών ζευγών γύρω από το κεντρικό άτομο του **N** είναι τετραεδρική (μοντέλο VSEPR).

3. Άρα τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο είναι sp^3

4. Κάθε δεσμός N-H σχηματίζεται από επικάλυψη ενός τροχιακού $1s$ του **H** με ένα από τα ημικατειλημμένα sp^3 υβριδικά τροχιακά του **N**



Άσκηση

(ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ, Πολλαπλών επιλογών με πολλαπλές απαντήσεις)

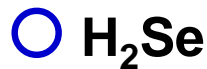
1. Ποιά από τα παρακάτω χαρακτηριστικά ταιριάζουν στο μόριο του τριχλωριδίου του αντιμονίου;

- 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

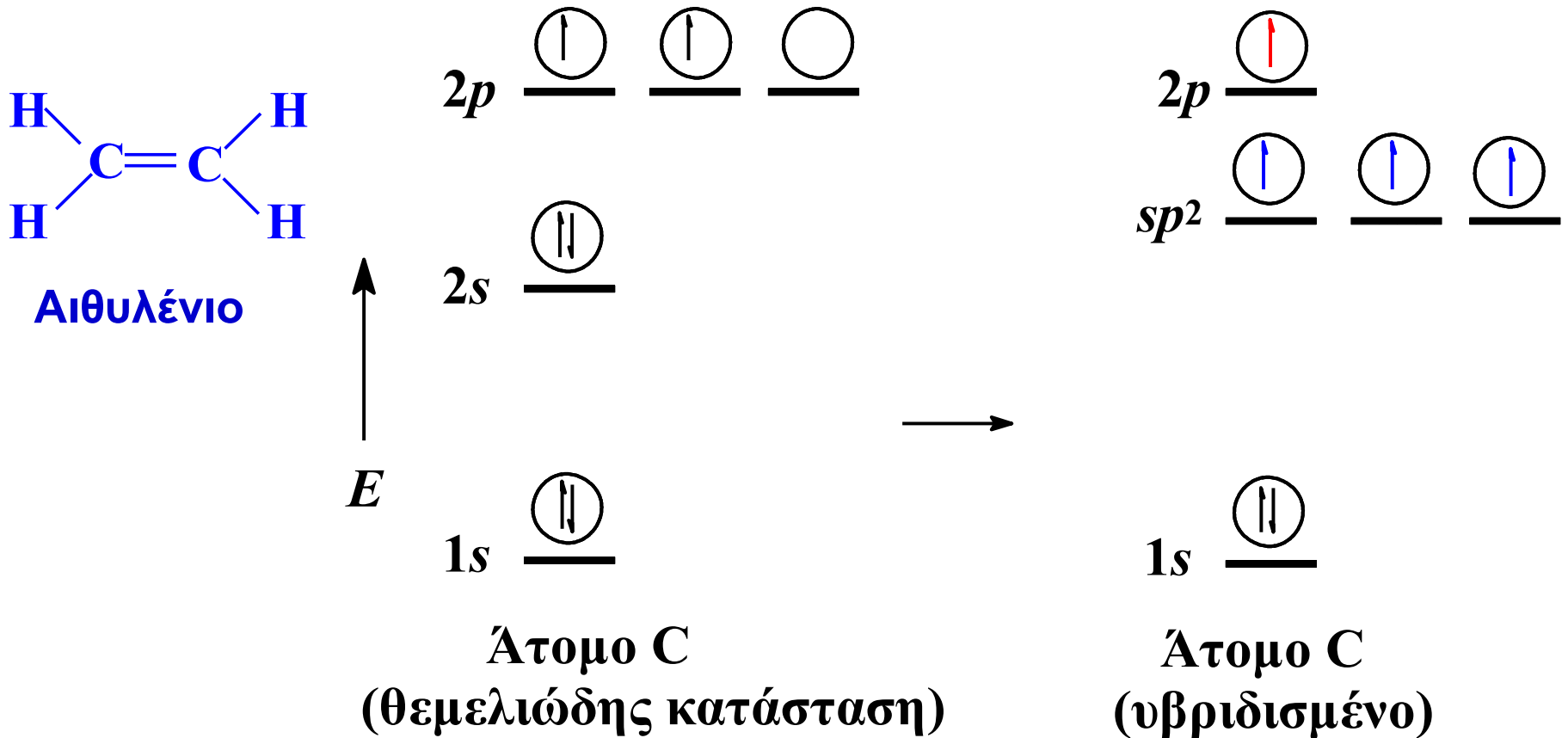
Άσκηση

(ΕΞΕΤΑΣΕΩΝ, Πολλαπλών επιλογών με πολλαπλές απαντήσεις)

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



Πώς περιγράφεται ένας διπλός δεσμός από τη θεωρία VB;

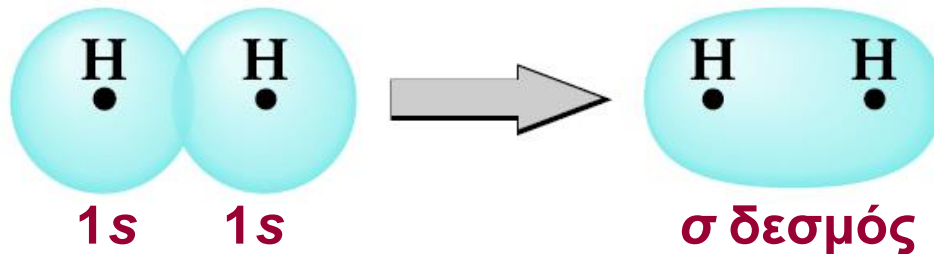


☞ Κάθε άτομο C συνδέεται με τρία άτομα και δεν υπάρχουν μονήρη ΗΖ
⇒ απαιτούνται 3 υβριδικά τροχιακά

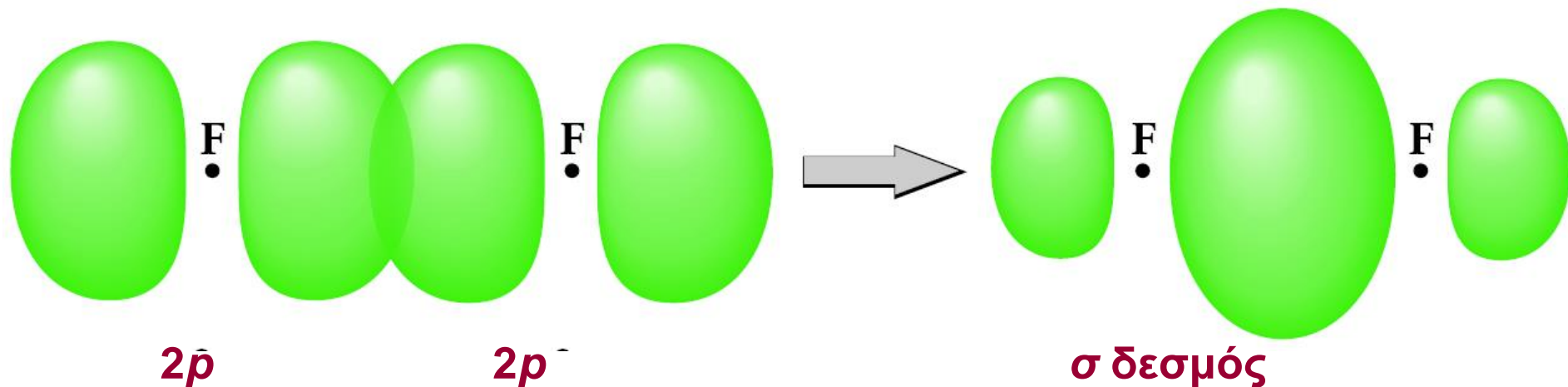
☞ Κάθε άτομο C χρησιμοποιεί sp^2 υβριδικά τροχιακά (υπάρχουν 3 sp^2 υβριδικά τροχιακά) ⇒ Ένα τροχιακό 2p μένει ανυβριδοποίητο!!

Τι ονομάζουμε σ (σίγμα) δεσμούς

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

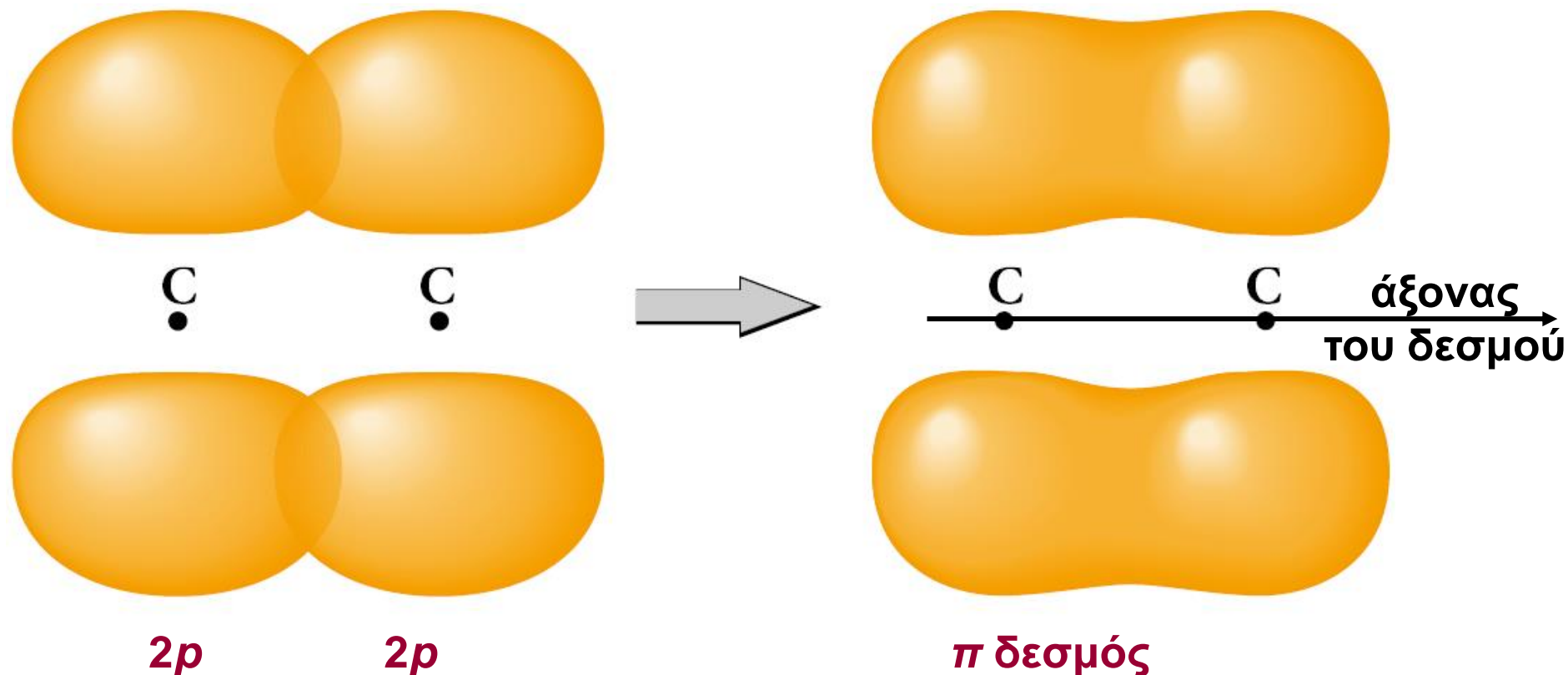


Μόριο H_2 : επικαλύπτονται δύο s τροχιακά \Rightarrow σχηματίζεται ένας σ δεσμός



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

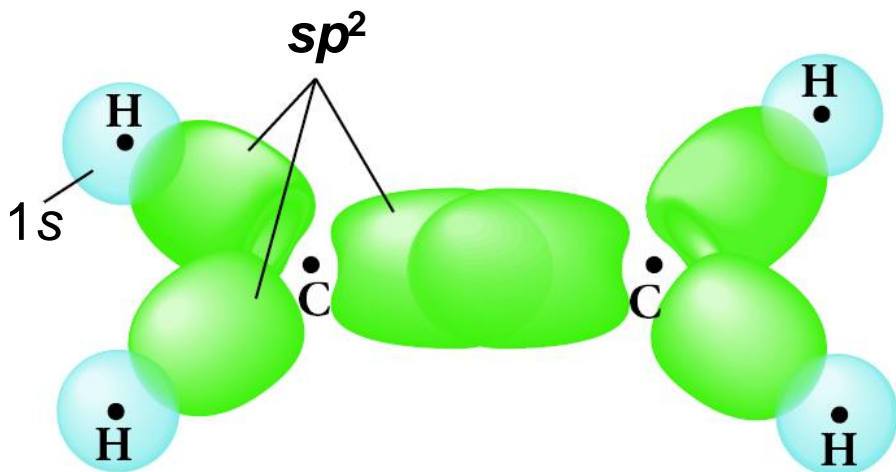
Τι ονομάζουμε π (πι) δεσμούς;



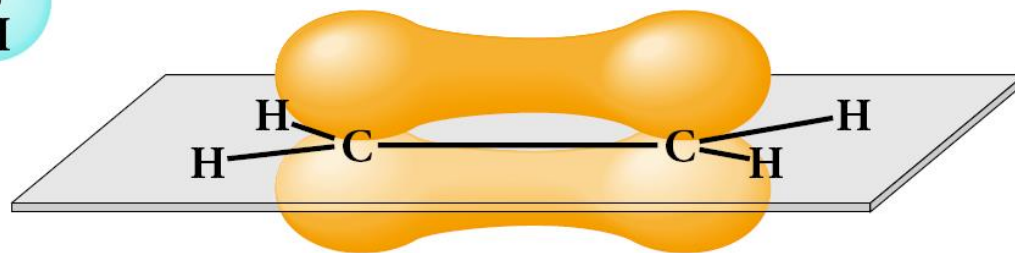
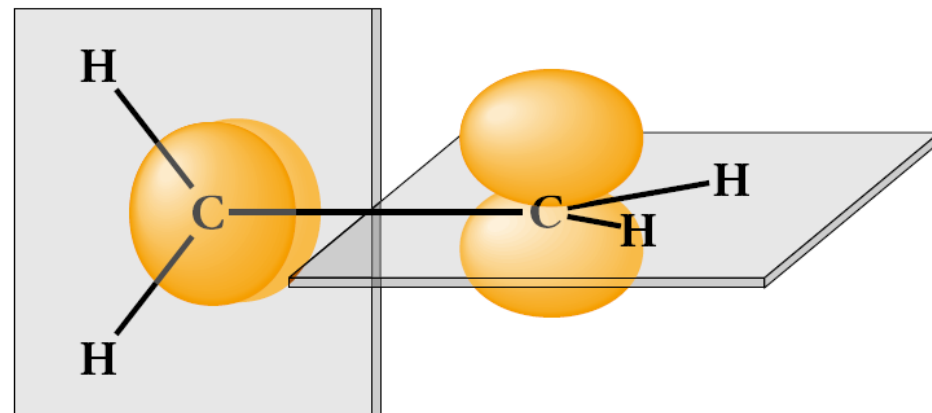
☞ Ο δεσμός αυτός σχηματίζεται από πλευρική επικάλυψη δύο παράλληλων τροχιακών p .

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

Απεικόνιση των δεσμών στο αιθυλένιο

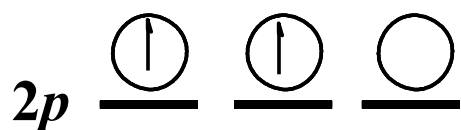


⇒ Η επικάλυψη $sp^2 - sp^2$ των δύο ατόμων C και οι επικαλύψεις $sp^2 - s$ των ατόμων C με τα άτομα H οδηγούν στο σχηματισμό πέντε σ δεσμών (σ -σκελετός του αιθυλενίου).

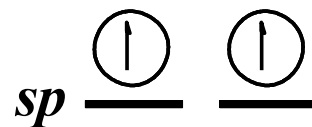
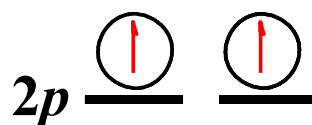


⇒ Όταν τα επίπεδα των ομάδων $-CH_2$ είναι κάθετα μεταξύ τους, δεν μπορεί να σχηματισθεί δεσμός. Όταν όμως αυτά ταυτίζονται, τότε με επικαλύψεις $p - p$ σχηματίζεται ένας π δεσμός.

Πώς περιγράφονται οι δεσμοί στο ακετυλένιο



Άτομο C
(θεμελιώδης κατάσταση)



Άτομο C
(υβριδισμένο)

Κάθε άτομο C συνδέεται με δύο άτομα και δεν υπάρχουν μονήρη ΗΖ

⇒ απαιτούνται

2 υβριδικά τροχιακά

⇒ κάθε άτομο C

χρησιμοποιεί **sp**

υβριδικά τροχιακά

(υπάρχουν 2 sp

υβριδικά τροχιακά)

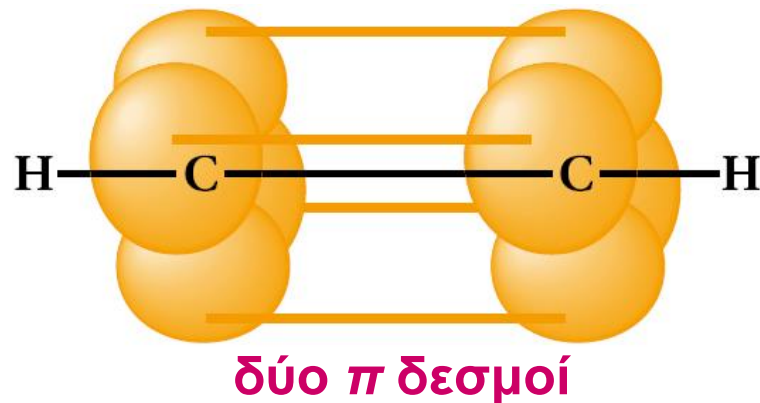
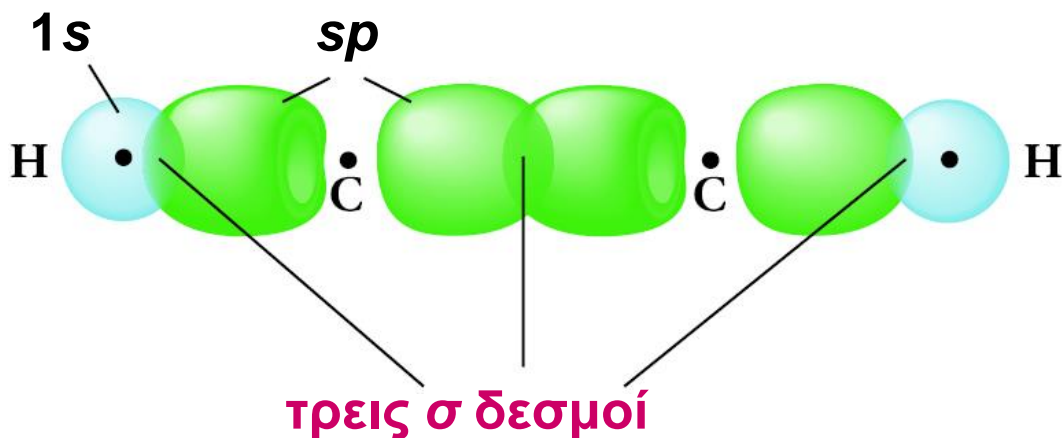
★ Δύο τροχιακά 2p μένουν ανυβριδοποίητα.

Αυτά είναι κατάλληλα

για τον σχηματισμό π

δεσμών.

Οι δεσμοί στο ακετυλένιο σχηματικά

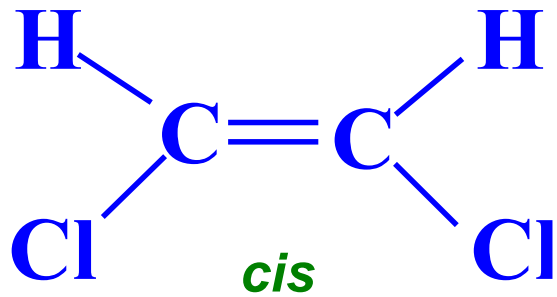


Η επικάλυψη $sp - sp$ των δύο ατόμων C και οι επικαλύψεις $sp - s$ των ατόμων C με τα άτομα H οδηγούν στο σχηματισμό τριών σ δεσμών (σ -σκελετός του ακετυλενίου).

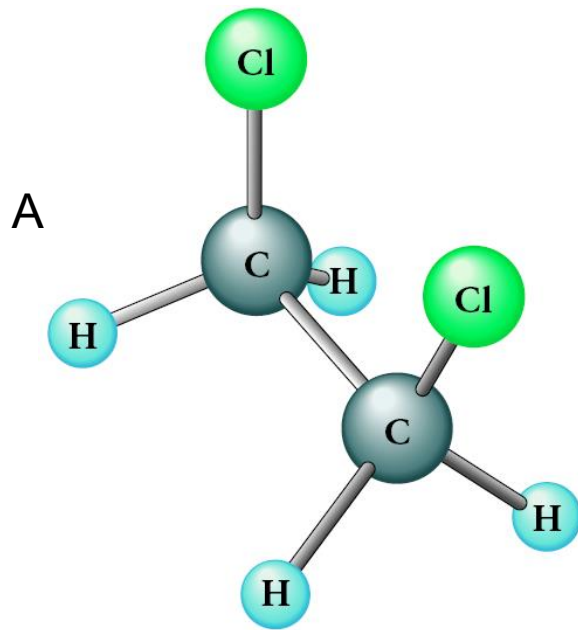
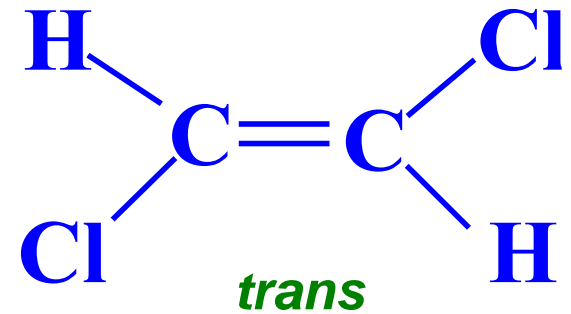
Τα τέσσερα ανυβριδοποίητα p τροχιακά (δύο από κάθε άτομο C) επικαλύπτονται ανά δύο σχηματίζοντας δύο π δεσμούς (δύο επικαλύψεις $p - p$).

!!! Ο τριπλός δεσμός αποτελείται από ένα σ δεσμό και δύο π δεσμούς

Ο διπλός δεσμός και η εμφάνιση *cis* – *trans* γεωμετρικών ισομερών

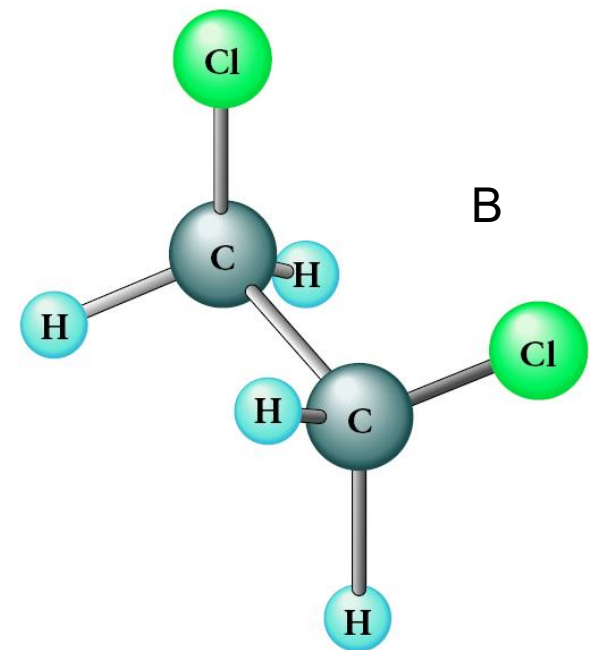


1,2-διχλωροαιθέ^νιο



ελεύθερη περιστροφή

1,2-διχλωροαιθ^άνιο



✓ Για το 1,2-διχλωροαιθ^άνιο **δεν** υπάρχουν γεωμετρικά ισομερή λόγω της ελεύθερης περιστροφής γύρω από τον δεσμό C–C.

✓ Τα A και B είναι το ίδιο μόριο.

Άσκηση 10.7

Σχηματισμός απλών και διπλών δεσμών κατά τη μέθοδο VB

Περιγράψτε τους δεσμούς στο διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , εφαρμόζοντας τη θεωρία του δεσμού σθένους.

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 των μοριακών τροχιακών ή 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.

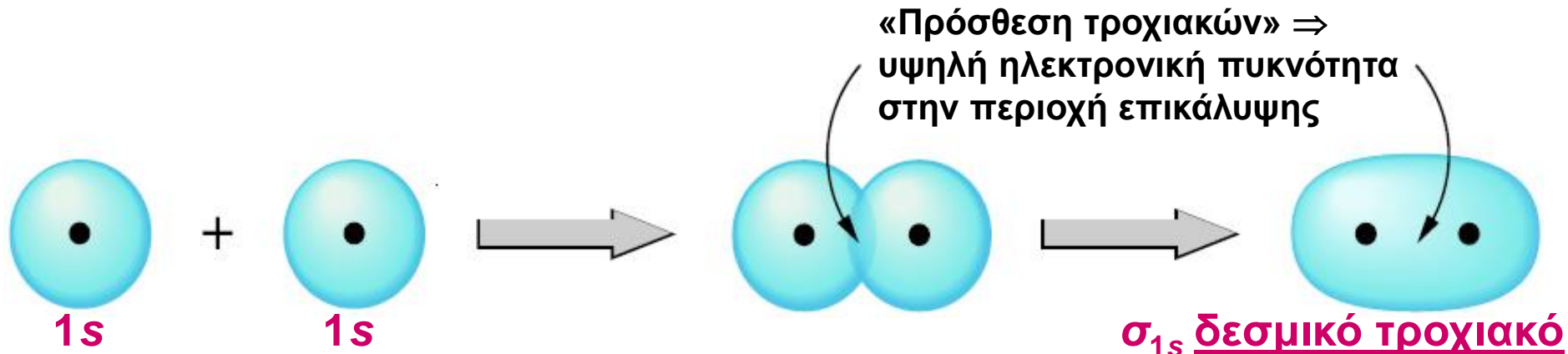
★ Η θεωρία MO «βλέπει» την ηλεκτρονική δομή των μορίων με τον ίδιο τρόπο που βλέπει και την ηλεκτρονική δομή των ατόμων.

✓ Κάθε μοριακό τροχιακό έχει μια ορισμένη ενέργεια.

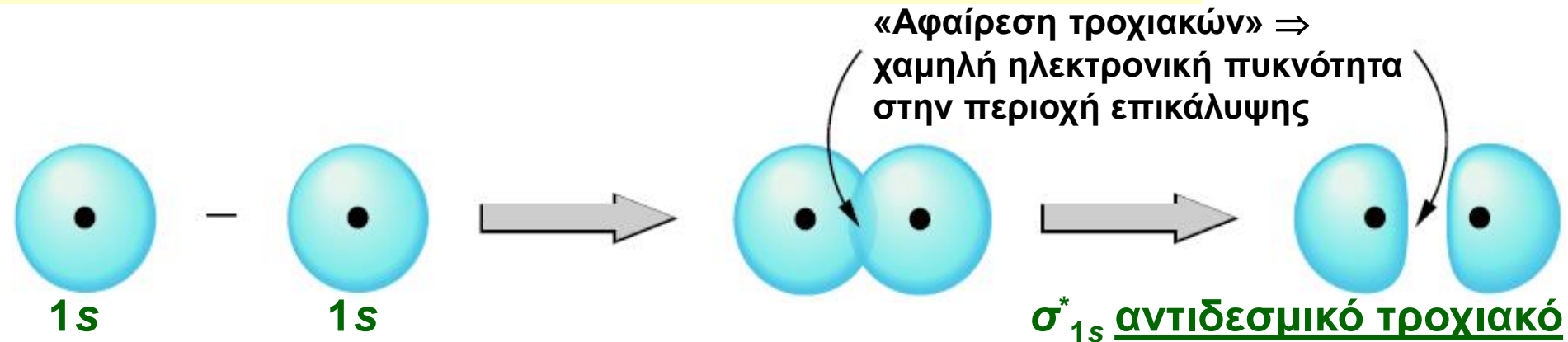
✓ Για να λάβουμε τη θεμελιώδη κατάσταση ενός μορίου, τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια στα χαμηλότερης ενέργειας τροχιακά, ακολουθώντας την **απαγορευτική αρχή του Pauli**, όπως ακριβώς στα άτομα.

Αρχές της θεωρίας MO

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

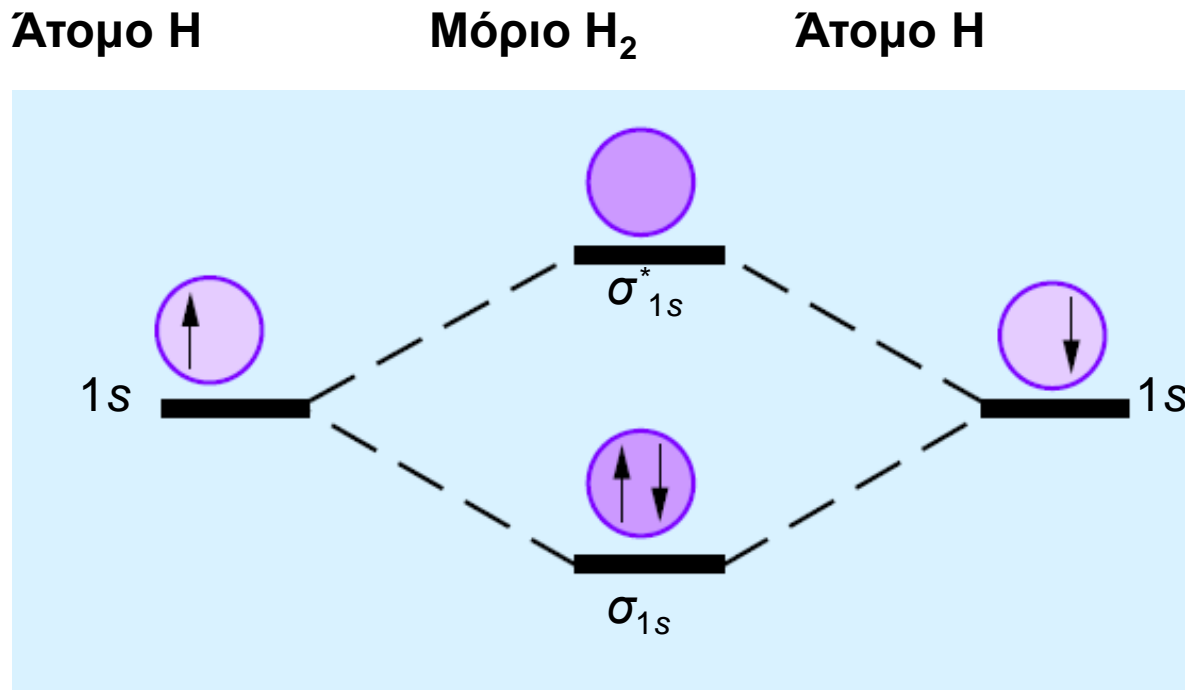


Μοριακά τροχιακά που είναι πυκνά στην περιοχή ανάμεσα στους πυρήνες ονομάζονται δεσμικά τροχιακά.



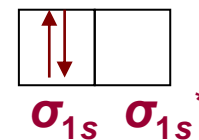
Μοριακά τροχιακά που είναι πυκνά σε άλλες περιοχές, πλην της περιοχής μεταξύ των δύο πυρήνων, ονομάζονται αντιδεσμικά τροχιακά.

Το διάγραμμα των μοριακών τροχιακών



Σχετικές ενέργειες των τροχιακών 1s του ατόμου H και των μοριακών τροχιακών σ_{1s} και σ_{1s}^* του H₂. Τα βέλη δηλώνουν κατάληψη του σ_{1s} από ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση του H₂.

Εναλλακτική απεικόνιση του διαγράμματος MO του H₂



☞ Ηλεκτρονική δομή του H₂ : $(\sigma_{1s})^2$

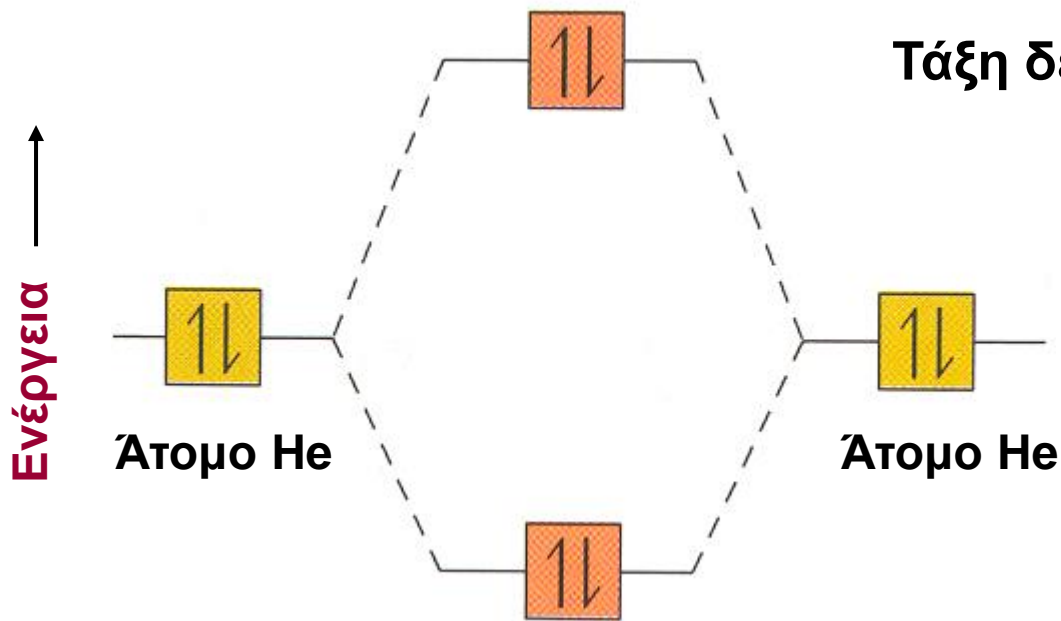
Τάξη δεσμού

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

n_b = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

n_a = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

☹ Γιατί δεν υπάρχει το μόριο He_2 ;



Διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του He_2

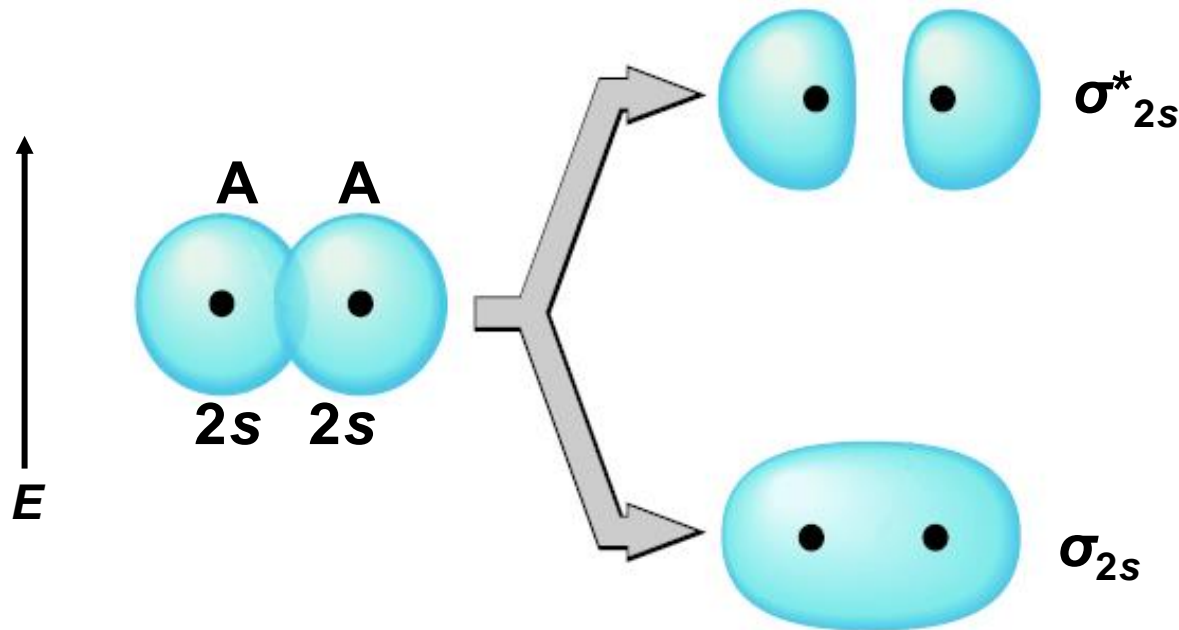
☞ Όμως, το μοριακό ιόν He_2^+ μπορεί να υπάρξει διότι:

Ηλεκτρονική δομή του He_2^+ : $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1 \Rightarrow \text{τ.δ.} = \frac{1}{2} > 0$

Έξι 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 σ_{1s} και σ^*_{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.

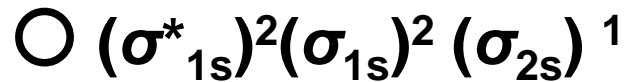
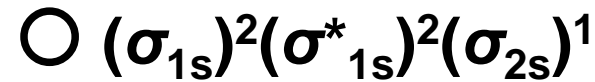
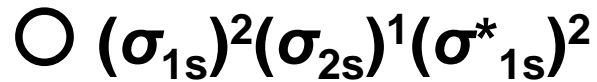
Διατομικά μόρια της 2ης περιόδου Επικάλυψη των τροχιακών σθένους 2s



✓ 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 σ_{2s} και ένα αντιδεσμικό σ^*_{2s} .

Άσκηση

(α) Ποια από τις παρακάτω ηλεκτρονικές δομές είναι η σωστή για το ιόν Li_2^+ ;



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

(γ) Πόση είναι η τάξη δεσμού στο Li_2^+ ;