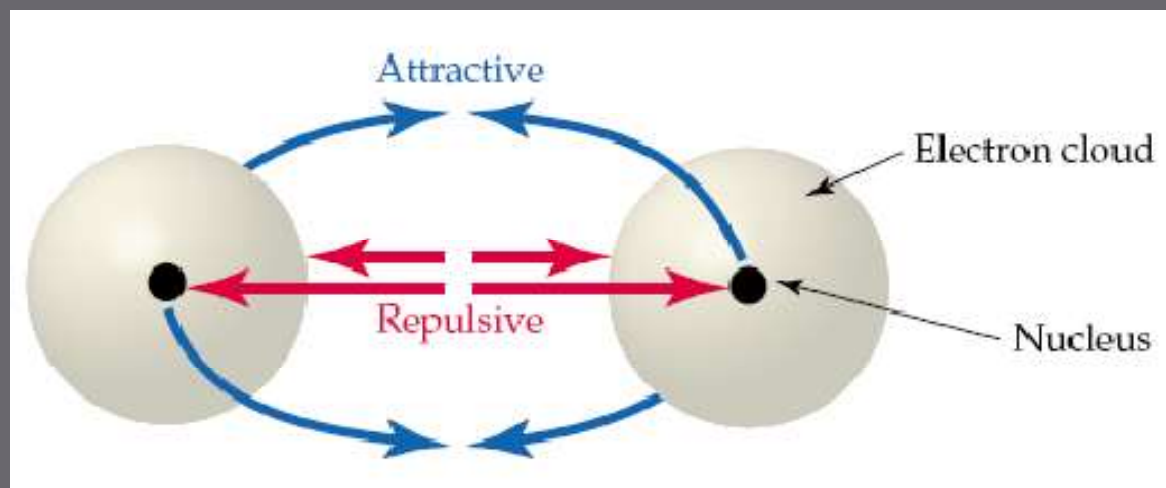


Ενότητα 6<sup>η</sup>: Ομοιοπολικοί Δεσμοί & Μοριακή Δομή

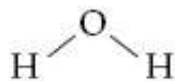


## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

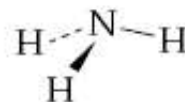
2

Το σχήμα ενός μορίου, όπως και πολλές άλλες μοριακές ιδιότητες, καθορίζεται από την ηλεκτρονιακή δομή των ενωμένων ατόμων. Το προσεγγιστικό σχήμα ενός μορίου μπορεί να προβλεφθεί χρησιμοποιώντας το **μοντέλο άπωσης ηλεκτρονιακών ζευγών της στοιβάδας σθένους** (valence-shell electron-pair repulsion, VSEPR).

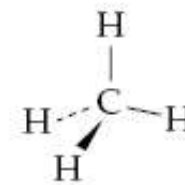
Τα ηλεκτρόνια στους δεσμούς και τα μονήρη ζεύγη μπορούν να θεωρηθούν ως «νέφη φορτίου» που απωθούνται μεταξύ τους και παραμένουν το δυνατόν μακρύτερα, κάτι που ωθεί τα μόρια να λαμβάνουν συγκεκριμένα σχήματα.



Water, H<sub>2</sub>O



Ammonia, NH<sub>3</sub>



Methane, CH<sub>4</sub>

## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

3

Υπάρχουν δύο βήματα για την εφαρμογή του μοντέλου VSEPR:

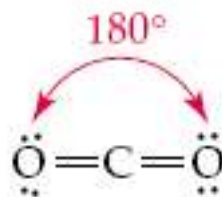
1. Καταγράφεται η δομή του μορίου κατά Lewis και γίνεται καταμέτρηση του αριθμού των νεφών φορτίου που περιβάλλουν το υπό μελέτη άτομο. Το νέφος φορτίου είναι μια ομάδα ηλεκτρονίων, είτε δεσμικά είτε μονήρη. Δηλαδή ο αριθμός των νεφών φορτίου είναι ο συνολικός αριθμός των δεσμών και των μονήρων ηλεκτρονίων. Οι πολλαπλοί δεσμοί μετράνε όπως και οι απλοί, γιατί δεν παίζει ρόλο ο αριθμός των ηλεκτρονίων που απαρτίζουν κάθε νέφος.
2. Γίνεται πρόβλεψη της διάταξης των νεφών φορτίου γύρω από κάθε άτομο, υποθέτοντας ότι τα νέφη είναι προσανατολισμένα στο χώρο έτσι ώστε να βρίσκονται όσο το δυνατόν μακρύτερα. Το πώς επιτυγχάνεται αυτός ο προσανατολισμός εξαρτάται από τον αριθμό τους.

## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

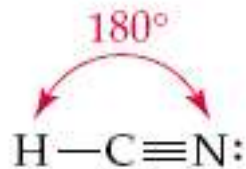
4

Δύο νέφη φορτίου: Σ' αυτήν την περίπτωση τα νέφη βρίσκονται μακρύτερα όταν βρίσκονται σε ακριβώς αντίθετες κατευθύνσεις. Για παράδειγμα, τα μόρια  $\text{CO}_2$  και  $\text{HCN}$  είναι γραμμικά μόρια με γωνίες δεσμών  $180^\circ$ .

A  $\text{CO}_2$  molecule is linear, with a bond angle of  $180^\circ$ .



An  $\text{HCN}$  molecule is linear, with a bond angle of  $180^\circ$ .

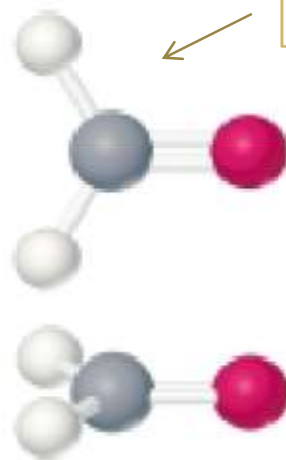
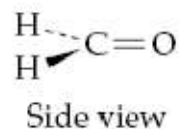
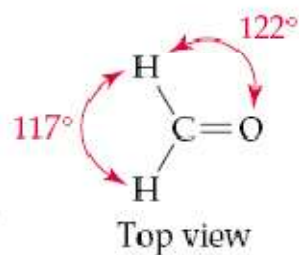


# Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

5

Τρία νέφη φορτίου: Σ' αυτήν την περίπτωση τα νέφη βρίσκονται μακρύτερα όταν βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και προσανατολίζονται προς τις γωνίες ενός ισοσκελούς τριγώνου.

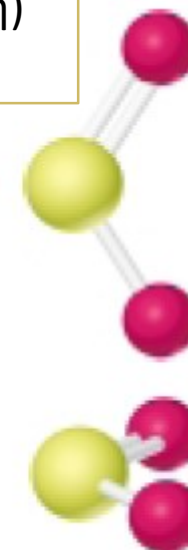
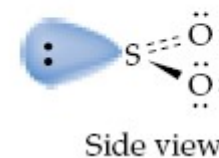
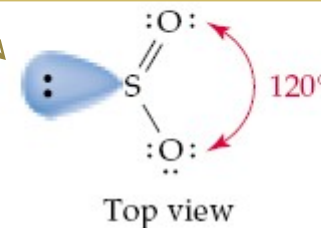
A formaldehyde molecule is trigonal planar, with bond angles of roughly  $120^\circ$ .



Επίπεδη τριγωνική  $AX_3$

An  $SO_2$  molecule is bent with a bond angle of approximately  $120^\circ$ .

Κεκαμμένη (ή γωνιακή)  $AX_2$



# Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

## 1. Κεντρικό άτομο με δύο ή τρία ηλεκτρονικά ζεύγη στο φλοιό σθένους

Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)  
Συνολικά Δεσμικά Μονήρη

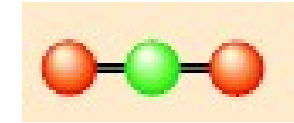
2 (Δ) 2 (E)  
2 2 0

Γεωμετρία  
ηλ. ζευγών

Γραμμική

Μοριακή  
γεωμετρία

Γραμμική  $AB_2$

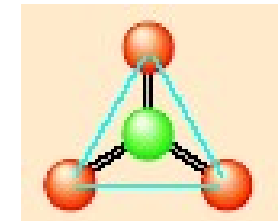


$BeF_2$

3 { 3 0 }  
2 { 2 1 }

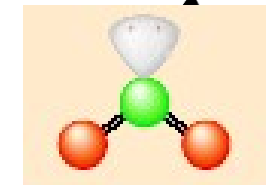
Επίπεδη  
τριγωνική

Επίπεδη  
τριγωνική  $AB_3$



$BF_3$

Κεκαμμένη  
ή γωνιακή  $AB_2E$



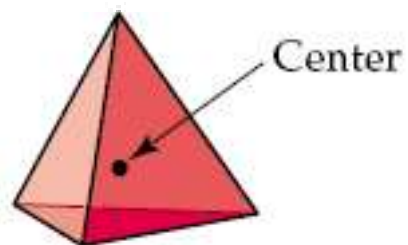
$SO_2$

Μονήρες  
ζεύγος

## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

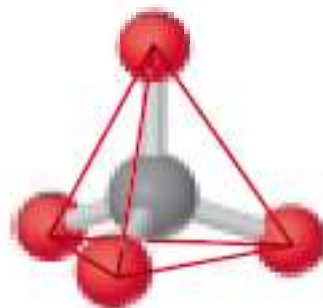
7

*Τέσσερα νέφη φορτίου:* Σ' αυτήν την περίπτωση τα νέφη βρίσκονται μακρύτερα όταν τείνουν προς τις γωνίες ενός κανονικού τετράεδρου, με το κεντρικό άτομο να βρίσκεται στο κέντρο του τετράεδρου ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

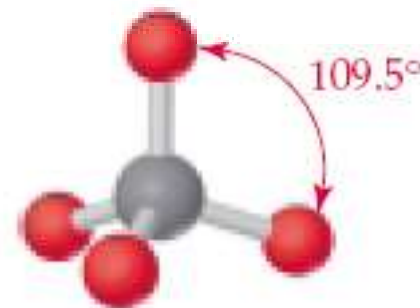


A regular tetrahedron

(a)



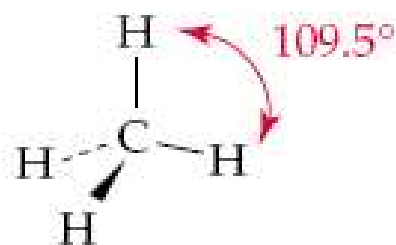
(b)



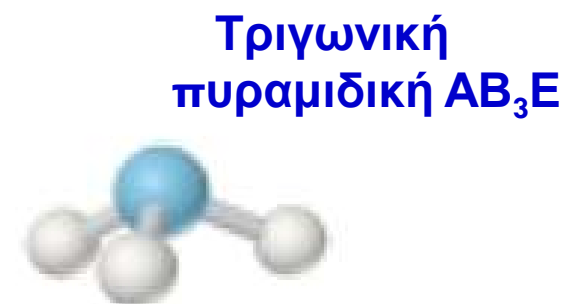
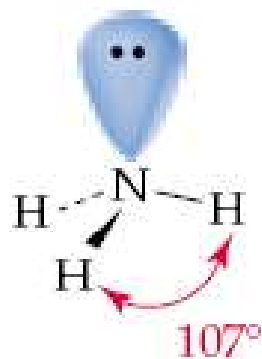
A tetrahedral molecule

(c)

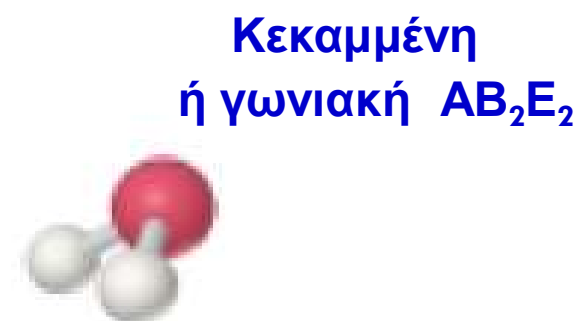
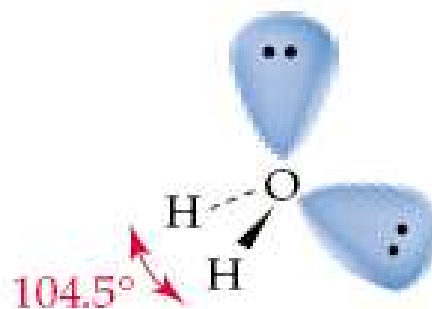
A methane molecule is tetrahedral, with bond angles of  $109.5^\circ$ .



An ammonia molecule is trigonal pyramidal, with bond angles of  $107^\circ$ .



A water molecule is bent, with a bond angle of  $104.5^\circ$ .





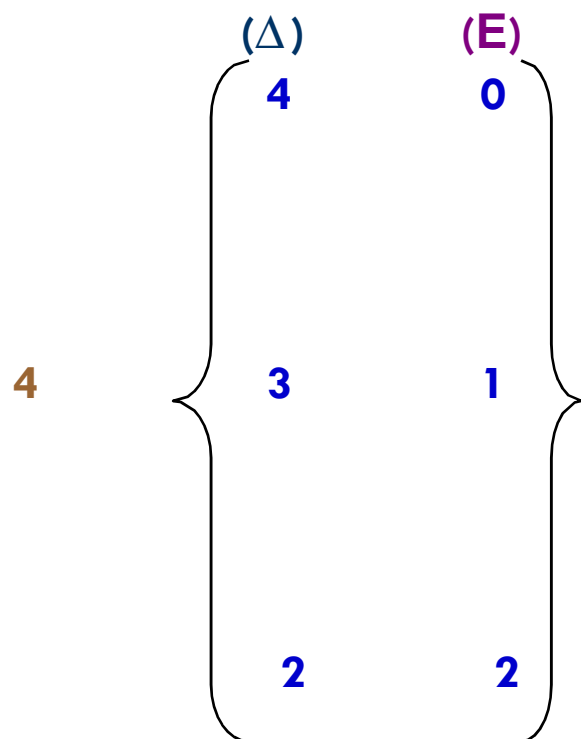
# Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

## 2. Κεντρικό άτομο με τέσσερα ηλεκτρονικά ζεύγη στο φλοιό σθένους

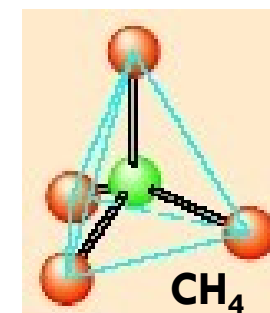
Ηλεκτρονικά ζεύγη (HZ)  
Συνολικά Δεσμικά Μονήρη

Διευθέτηση ζευγών

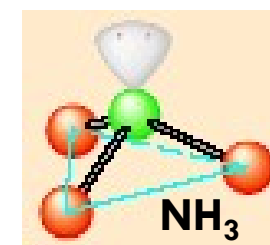
Μοριακή γεωμετρία



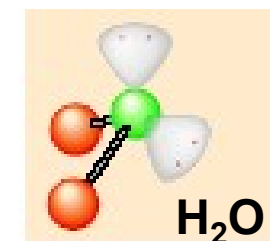
Τετραεδρική  $AB_4$



Τριγωνική πυραμιδική  $AB_3E$



Κεκαμμένη ή γωνιακή  $AB_2E_2$



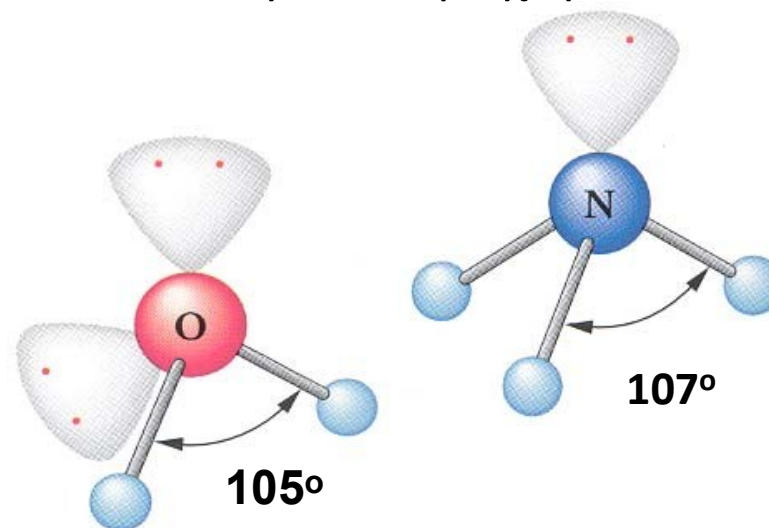
## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

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

Ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων απαιτεί περισσότερο χώρο από ένα δεσμικό ζεύγος. Το μονήρες ζεύγος είναι στο χώρο πιο διάχυτο, ενώ το δεσμικό ζεύγος συγκρατείται πιο κοντά στους πυρήνες.

$\text{NH}_3$ : Το μονήρες ζεύγος στο άτομο του αζώτου διεκδικεί περισσότερο χώρο από ό,τι τα δεσμικά ζεύγη.

Ανάλογη είναι και η περίπτωση του  $\text{H}_2\text{O}$ , όπου όμως τα μονήρη ΗΖ είναι δύο.



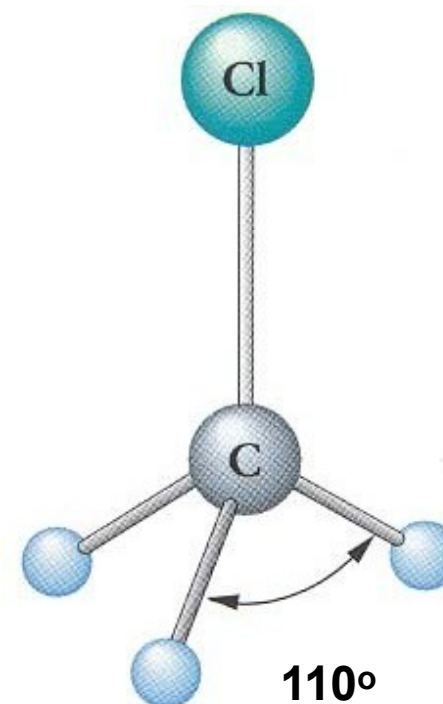
## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

Αποκλίσεις των γωνιών δεσμών από τις ιδανικές τιμές έχουμε και όταν τα περιφερειακά άτομα γύρω από το κεντρικό άτομο διαφέρουν σε ηλεκτραρνητικότητα.

### Χλωρομεθάνιο, $\text{CH}_3\text{Cl}$

Υπό την επίδραση ενός ισχυρά ηλεκτραρνητικού ατόμου, όπως είναι το Cl, το δεσμικό HZ C–Cl συστέλλεται και διεκδικεί λιγότερο χώρο, με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα δεσμικά HZ να μπορούν να απλωθούν περισσότερο.

Έτσι, οι γωνίες H–C–H μεγαλώνουν, ενώ οι γωνίες Cl–C–H μικραίνουν.



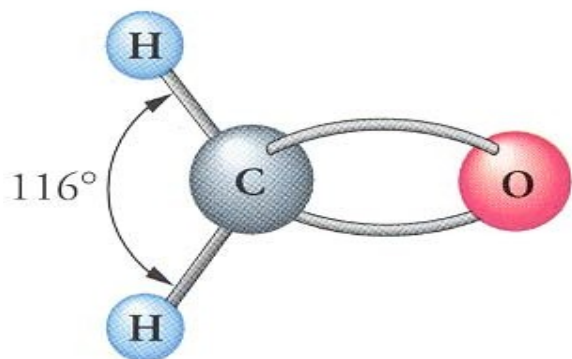
## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

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

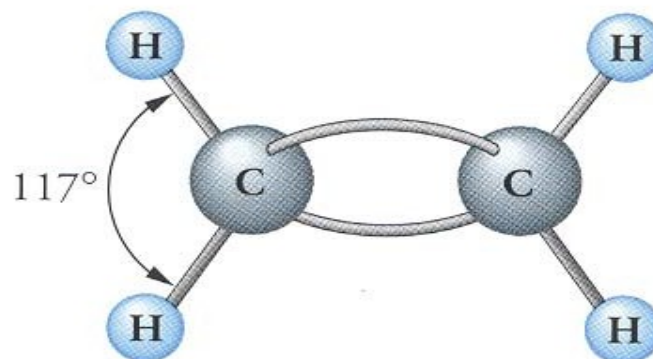
Οι πολλαπλοί δεσμοί διεκδικούν περισσότερο χώρο από ότι οι απλοί δεσμοί λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτρονίων.

→ ο διπλός δεσμός C=O του μορίου της φορμαλδεΐδης, CH<sub>2</sub>O, περιμένουμε να διεκδικεί περισσότερο χώρο από τους δεσμούς C–H. Προβλέπουμε λοιπόν ότι η γωνία δεσμών H–C–H θα είναι μικρότερη από την ιδανική τιμή των 120°.

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



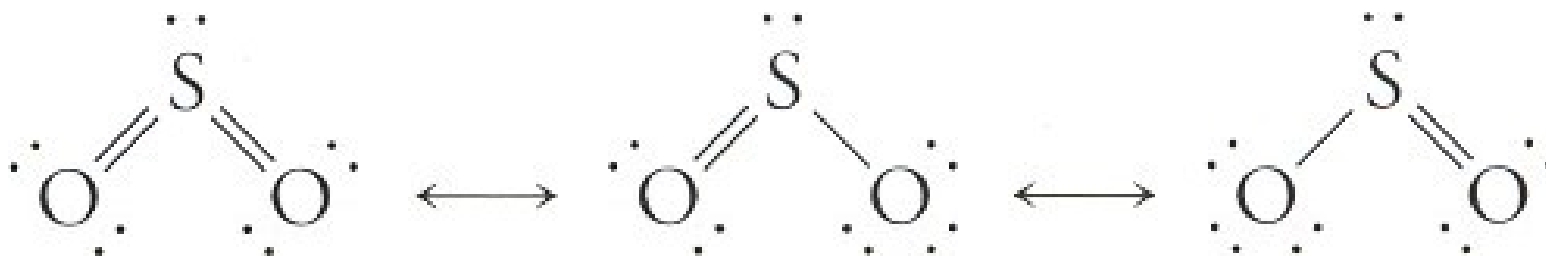
H<sub>2</sub>C=O (φορμαλδεΐδη)



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

## Μοριακά Σχήματα: Το Μοντέλο VSEPR

Πώς εφαρμόζεται το μοντέλο VSEPR σε περιπτώσεις δομών συντονισμού;



Όποια δομή συντονισμού και αν θεωρήσουμε, το άτομο S περιβάλλεται από 3 ηλεκτρονικά ζεύγη (γενικός τύπος AB<sub>2</sub>E, ο διπλός δεσμός μετρά ως απλός)



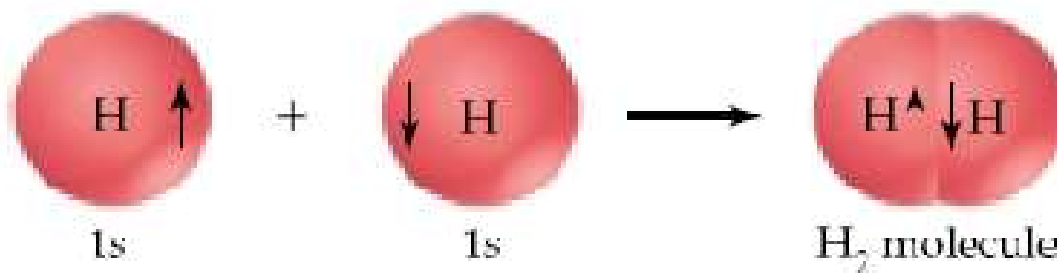
μόριο SO<sub>2</sub> κεκαμμένο (ή γωνιακό)

# Θεωρία του Δεσμού Σθένους

14

Κατά τη δημιουργία του δεσμού μεταξύ δύο ατόμων A και B:

- Ένα τροχιακό σθένους του ατόμου A συγχωνεύεται εν μέρει με ένα τροχιακό σθένους του ατόμου B. Τότε λέμε ότι τα τροχιακά μοιράζονται μια περιοχή του χώρου ή ότι επικαλύπτονται.
- Καθώς το τροχιακό του ενός ατόμου επικαλύπτει το τροχιακό του άλλου, τα ηλεκτρόνια στα τροχιακά αυτά αρχίζουν να κινούνται γύρω από τα δύο άτομα.
- 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.
- Τα δύο τροχιακά δεν επιτρέπεται να περιέχουν περισσότερα από δύο ηλεκτρόνια, και αυτά μόνο εφόσον έχουν αντίθετα spin.

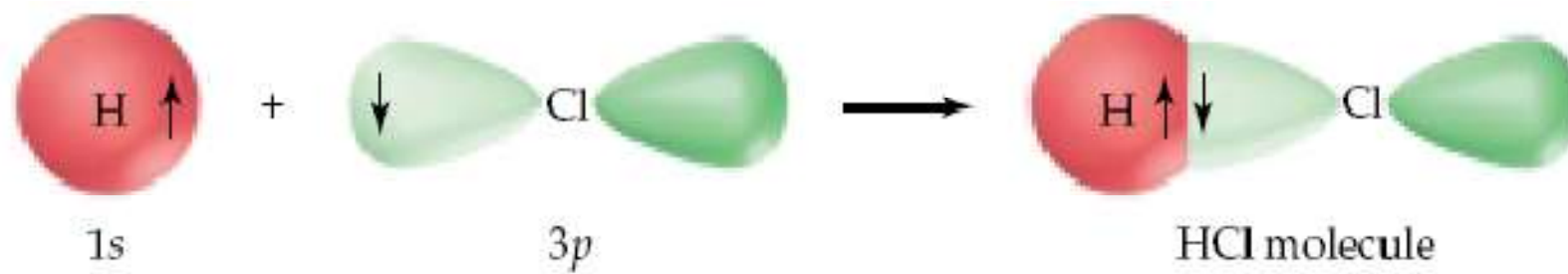
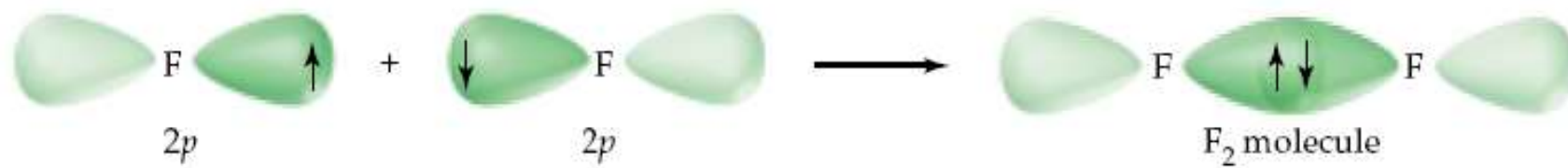


# Θεωρία του Δεσμού Σθένους

Σε περιπτώσεις που υπάρχει αλληλοεπικάλυψη τροχιακών εκτός των  $s$ , τότε υπάρχει συγκεκριμένη κατεύθυνση.

Για παράδειγμα, σ' ένα μόριο  $F_2$ , ο δεσμός  $F - F$  προκύπτει από την αλληλοεπικάλυψη δύο  $2p$  τροχιακών που έχουν από ένα ηλεκτρόνιο. Τα δύο  $p$  τροχιακά θα πρέπει να τείνουν επακριβώς το ένα προς το άλλο για βέλτιστη αλληλοεπικάλυψη, και ο δεσμός σχηματίζεται κατά μήκος του άξονα των τροχιακών.

Οι δεσμοί που προκύπτουν από μετωπική αλληλοεπικάλυψη τροχιακών ονομάζονται «σ δεσμοί».





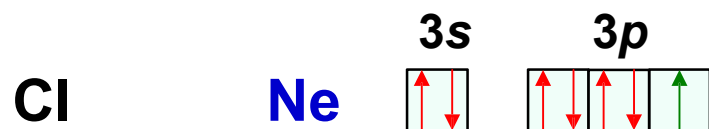
# Θεωρία του Δεσμού Σθένους

Οι βασικές αρχές της θεωρίας δεσμού σθένους συνοψίζονται ως εξής:

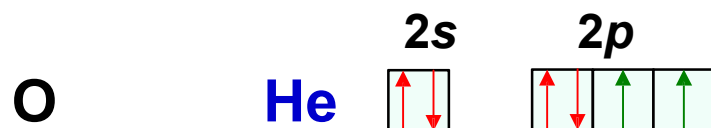
1. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται από **αλληλοεπικάλυψη ατομικών τροχιακών**, καθένα από τα οποία περιέχει **ένα ηλεκτρόνιο με αντιπαράλληλο spin**.
2. Καθένα από τα ενωμένα άτομα περιέχει τα δικά του ατομικά τροχιακά, αλλά το **ηλεκτρονιακό ζεύγος** στα αλληλεπικαλυπτόμενα τροχιακά **μοιράζεται και στα δύο άτομα**.
3. Όσο **μεγαλύτερη η έκταση αλληλοεπικάλυψης**, τόσο **πιο ισχυρός ο δεσμός**. Σ' αυτό παίζει ρόλο και η κατεύθυνση, όταν δεν εμπλέκονται μόνο s τροχιακά.

## Αριθμός δεσμών σύμφωνα με τη θεωρία VB

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



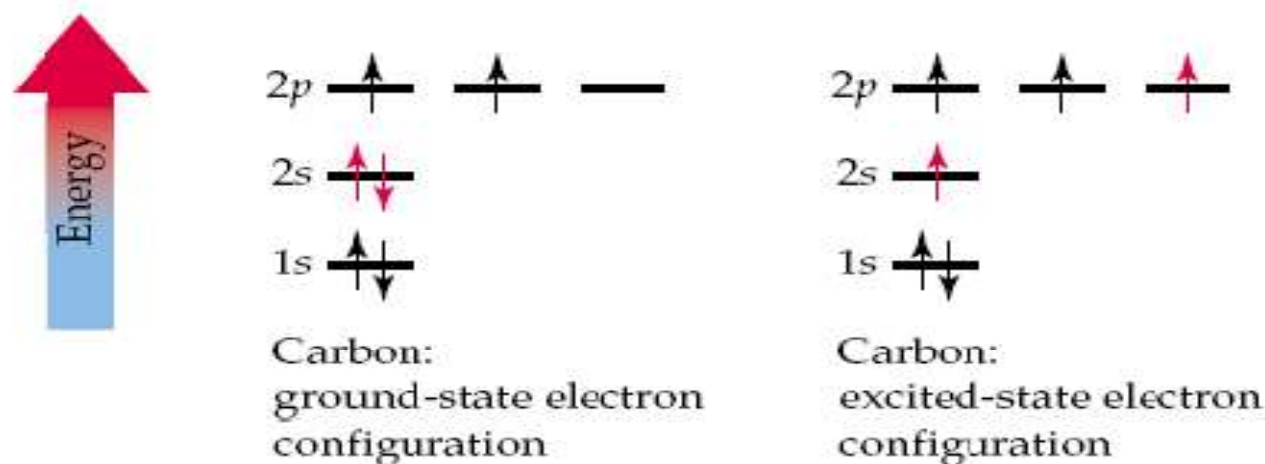
C: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **τέσσερις (!)** δεσμούς στο μεθάνιο, CH<sub>4</sub>.

## Θεμελιώδης και διεγερμένη κατάσταση

19

Το παράδειγμα του  $\text{CH}_4$

Πώς εξηγείται το γεγονός ότι ο άνθρακας με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζει συνήθως τέσσερις δεσμούς;



Γιατί η διεγερμένη κατάσταση δεν είναι αρκετή για την περιγραφή των τεσσάρων δεσμών που σχηματίζει ο άνθρακας (π.χ. στο μεθάνιο);

## Γιατί ο σχηματισμός του $\text{CH}_4$ δεν μπορεί να ερμηνευθεί βάσει της διεγερμένης κατάστασης του ατόμου C

1. Οι 4 ομοιοπολικοί δεσμοί στο μεθάνιο θα ήταν δύο τύπων: ένας δεσμός από την επικάλυψη του τροχιακού  $2s$  του C με το τροχιακό  $1s$  ενός ατόμου H και τρεις δεσμοί από την επικάλυψη των τριών  $2p$  τροχιακών του C με τα τρία  $1s$  τροχιακά τριών ατόμων H.

Προφανώς, οι δύο τύποι δεσμών, λόγω διαφορετικών επικαλύψεων, δεν θα ήταν ισότιμοι μεταξύ τους.

2. Όσον αφορά στη γεωμετρία του  $\text{CH}_4$ , οι τρεις δεσμοί  $2p-1s$  θα σχημάτιζαν ορθές γωνίες μεταξύ τους, ενώ ο τέταρτος δεσμός  $2s-1s$  θα είχε τυχαίο προσανατολισμό.

Το πείραμα δείχνει ότι οι 4 δεσμοί C–H στο μεθάνιο είναι πανομοιότυποι και η γεωμετρία του μορίου τετραεδρική (κάθε γωνία H–C–H =  $109^\circ$ ).

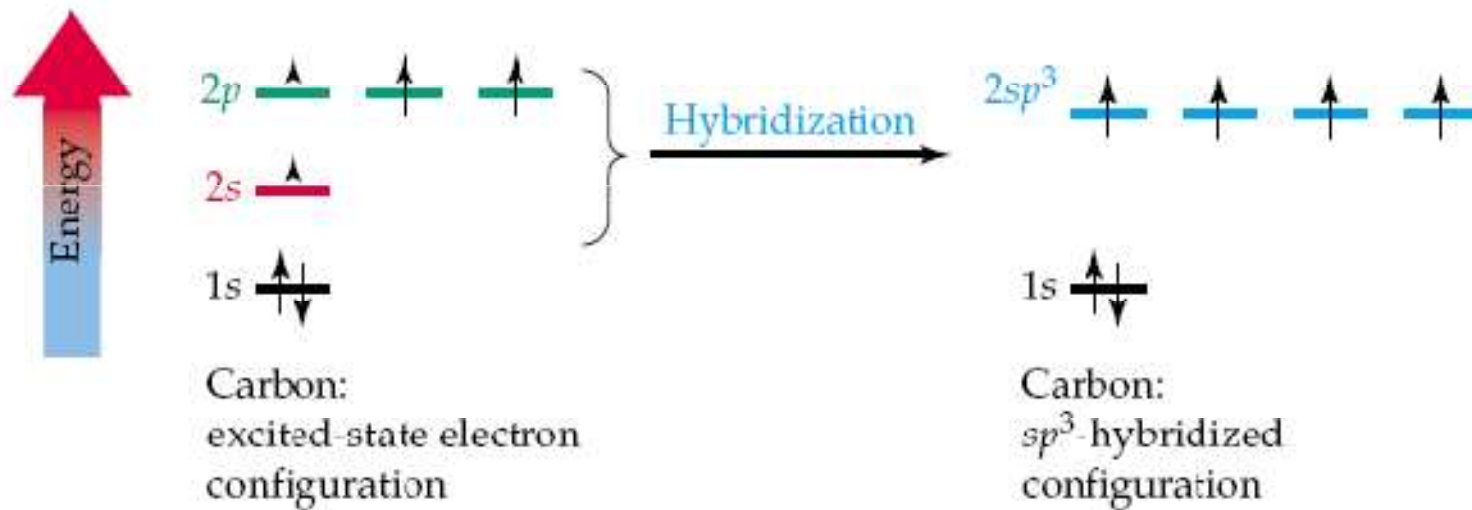
Αυτό σημαίνει ότι τα τροχιακά του άνθρακα που εμπλέκονται στους δεσμούς είναι μεταξύ τους απολύτως ισοδύναμα.

## Τι είναι τα υβριδικά τροχιακά / $sp^3$ Υβριδικά Τροχιακά

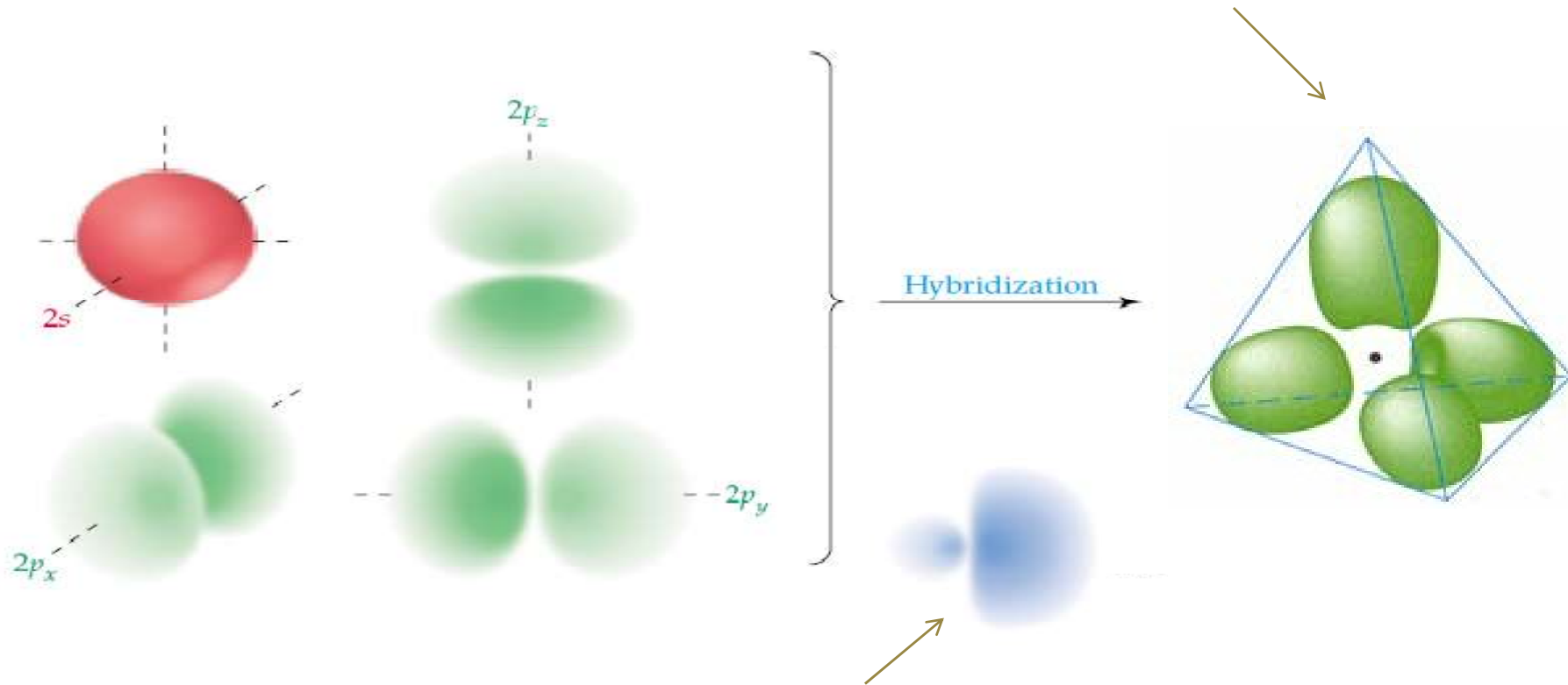
- **Υβριδικά τροχιακά:** τα τροχιακά τα οποία χρησιμοποιούμε στην περιγραφή δεσμών και τα οποία λαμβάνουμε με συνδυασμούς ατομικών τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων.
- Τα υβριδικά τροχιακά είναι σε αριθμό ίσα με τα αρχικά ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή (συμμετρία ηλεκτρονικού νέφους) και τον προσανατολισμό.
- Όταν ένα  $s$  τροχιακό συνδυάζεται με τρία  $p$  τροχιακά, όπως συμβαίνει με τη διεγερμένη μορφή του άνθρακα, τότε προκύπτουν τέσσερα ισοδύναμα τροχιακά, τα οποία ονομάζονται **υβριδικά τροχιακά  $sp^3$** .
- Σ' αυτήν την περίπτωση, ο επιγεγραμμένος άνω δείκτης δείχνει τον αριθμό των  $p$  τροχιακών που συμμετέχουν στο σχηματισμό του υβριδικού τροχιακού και όχι τον αριθμό των ηλεκτρονίων που καταλαμβάνουν το τροχιακό.

# Υβριδισμός & $sp^3$ Υβριδικά Τροχιακά

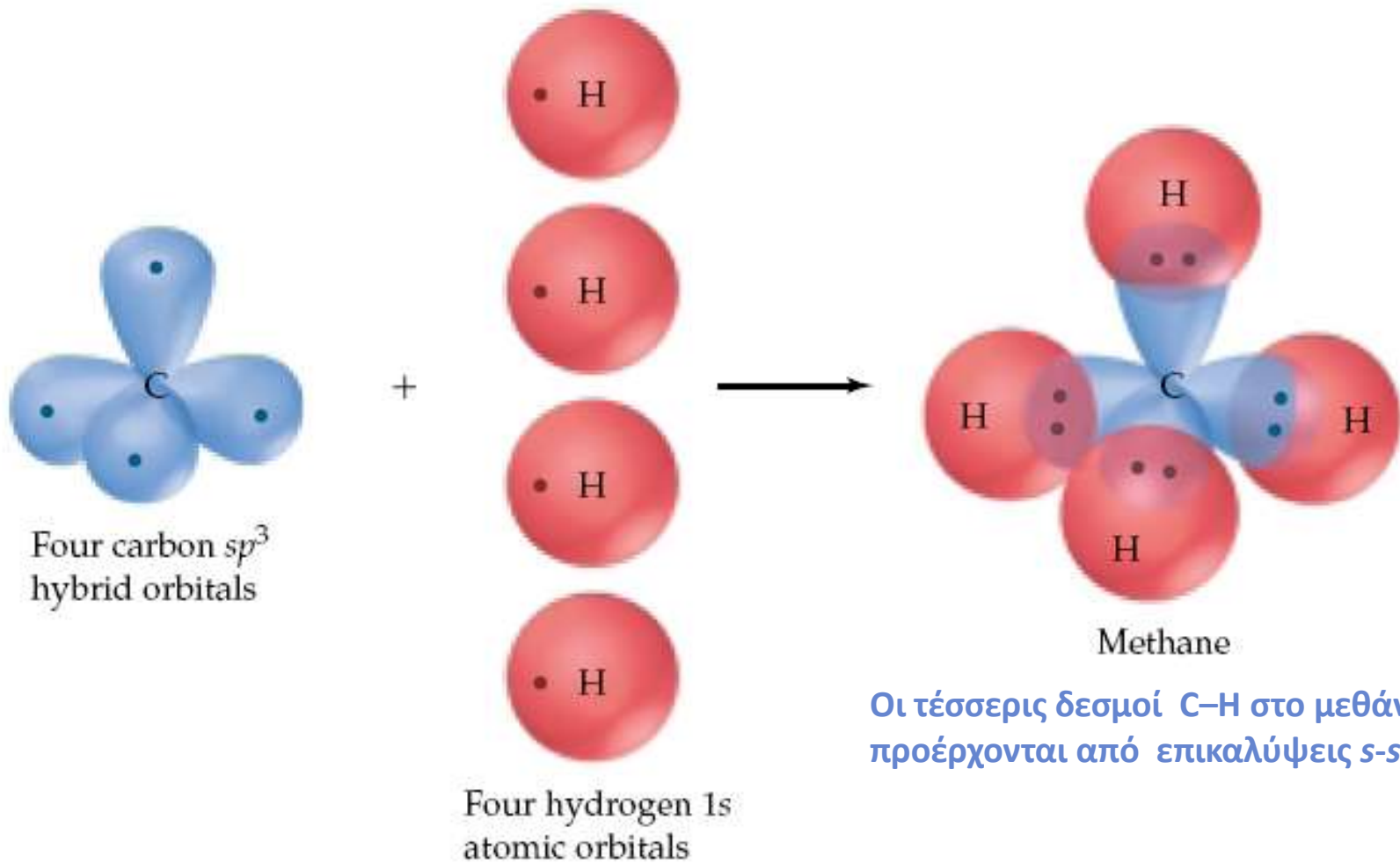
22



Ο τετραεδρικός προσανατολισμός των τεσσάρων  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών.  
(Οι μικροί λοβοί έχουν παραλειφθεί για ευκρίνεια.)



Ένα μεμονωμένο υβριδικό τροχιακό  $sp^3$ .  
Από τους δύο λοβούς, στο δεσμό  
συμμετέχει ο μεγάλος λοβός.





Οι 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 γεωμετρική διεύθυνση (προσανατολισμό) των τροχιακών και τη μοριακή γεωμετρία. Ισχύει και το αντίστροφο:

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

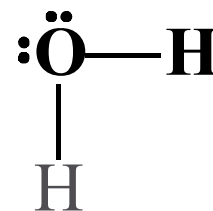
## Πώς περιγράφουμε τους δεσμούς γύρω από ένα άτομο βάσει της θεωρίας VB

Ακολουθούμε κατά σειρά τα εξής πέντε βήματα:

- 1.** Γράφουμε τη δομή Lewis του μορίου.
- 2.** Βρίσκουμε τη διεύθυνση των ηλεκτρονικών ζευγών (μοντέλο VSEPR) γύρω από το κεντρικό άτομο.
- 3.** Συμπεραίνουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο.
- 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.

# Εφαρμογή της θεωρίας VSEPR στην πρόβλεψη του υβριδισμού

Χρησιμοποιήστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο μόριο του νερού,  $H_2O$ , σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.



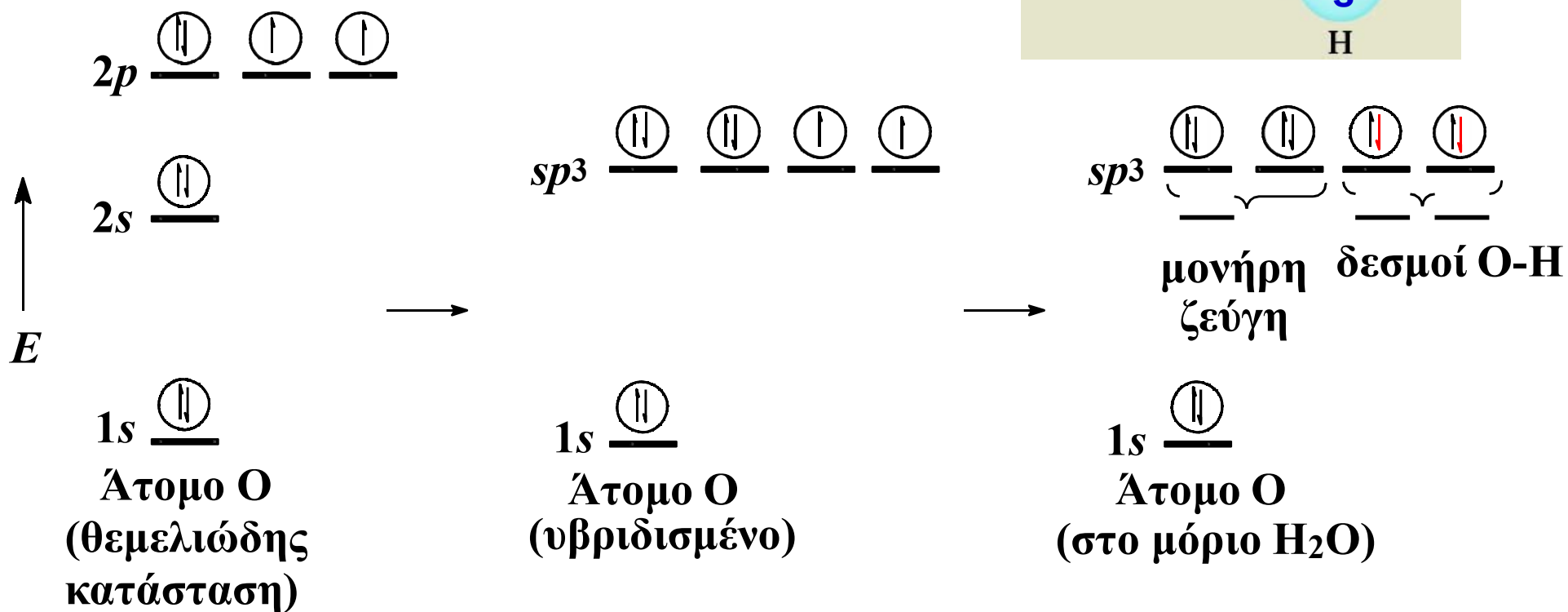
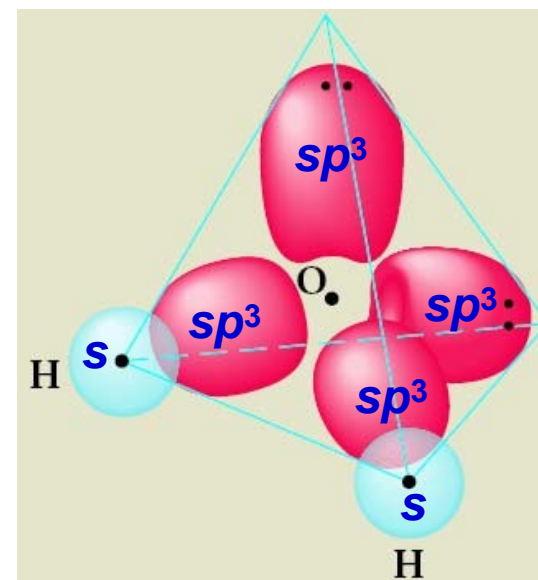
1. Γράφουμε τη δομή Lewis του νερού

2. Τα τέσσερα HZ γύρω από το οξυγόνο υποδηλώνουν τετραεδρικό προσανατολισμό.

3. Τετραεδρικός προσανατολισμός των HZ σημαίνει τύπος υβριδισμού  $sp^3$

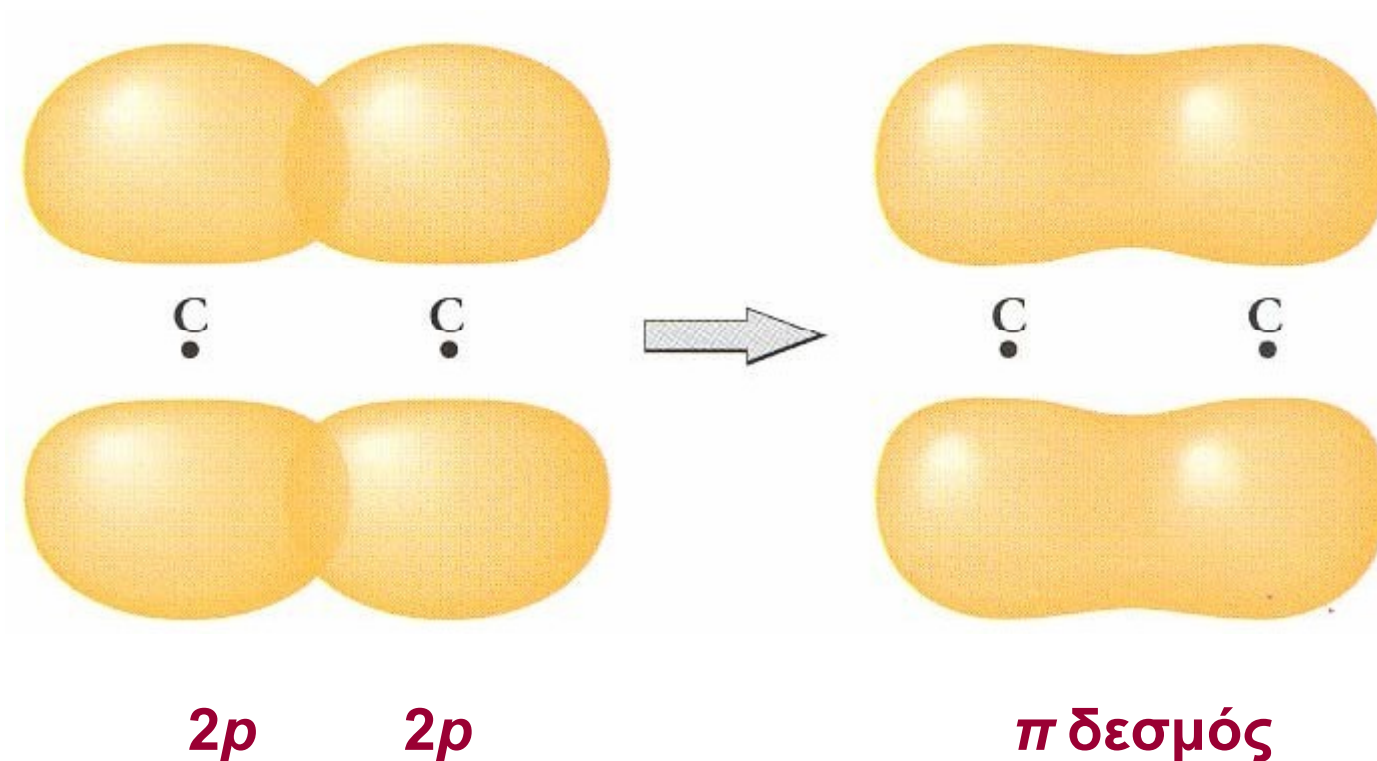
4. Τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια σθένους του οξυγόνου, ένα σε κάθε υβριδικό τροχιακό. Επειδή τα ηλεκτρόνια υπερτερούν, σχηματίζουμε δύο μονήρη HZ.

5. Δημιουργούμε τους δύο δεσμούς O–H γύρω από το κεντρικό άτομο του οξυγόνου. Κάθε δεσμός O–H σχηματίζεται από επικάλυψη ενός τροχιακού 1s από πλευράς υδρογόνου με ένα από τα ημικατειλημμένα  $sp^3$  υβριδικά τροχιακά του οξυγόνου.



## Τι ονομάζουμε $\pi$ (πι) δεσμούς;

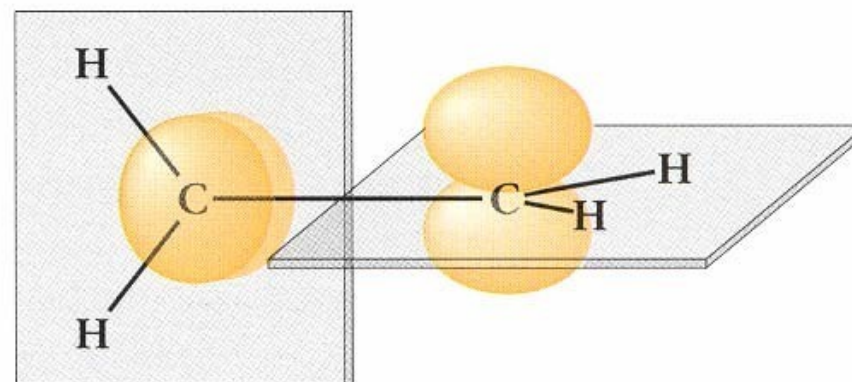
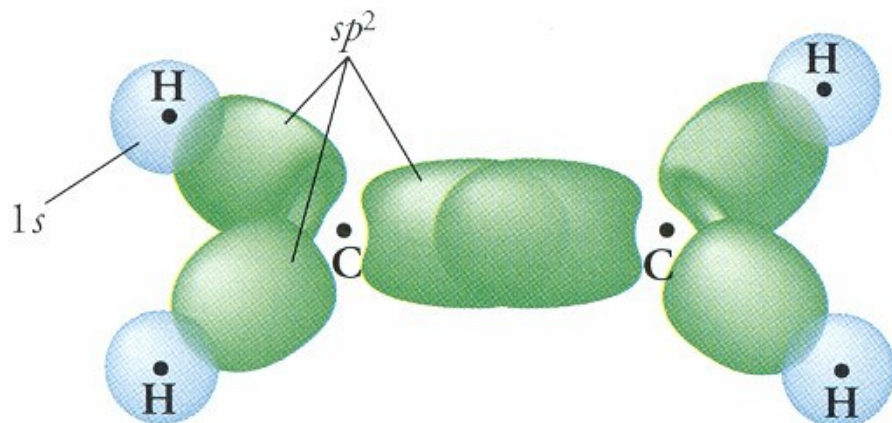
29



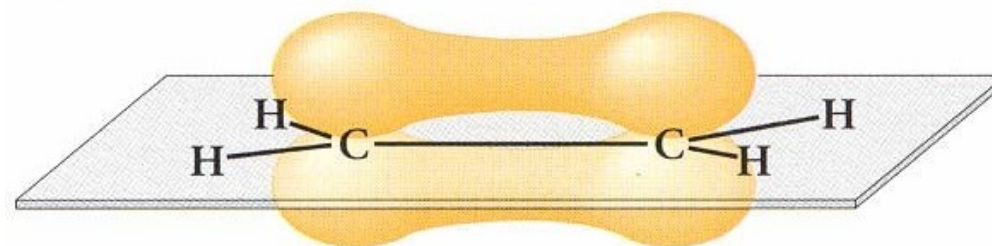
Όταν δύο τροχιακά  $p$  επικαλύπτονται από πλάγια θέση, τότε σχηματίζεται ένας  $\pi$  δεσμός.

## Απεικόνιση των δεσμών στο αιθυλένιο

30



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  $\sigma$  δεσμών (σ-σκελετός του αιθυλενίου).



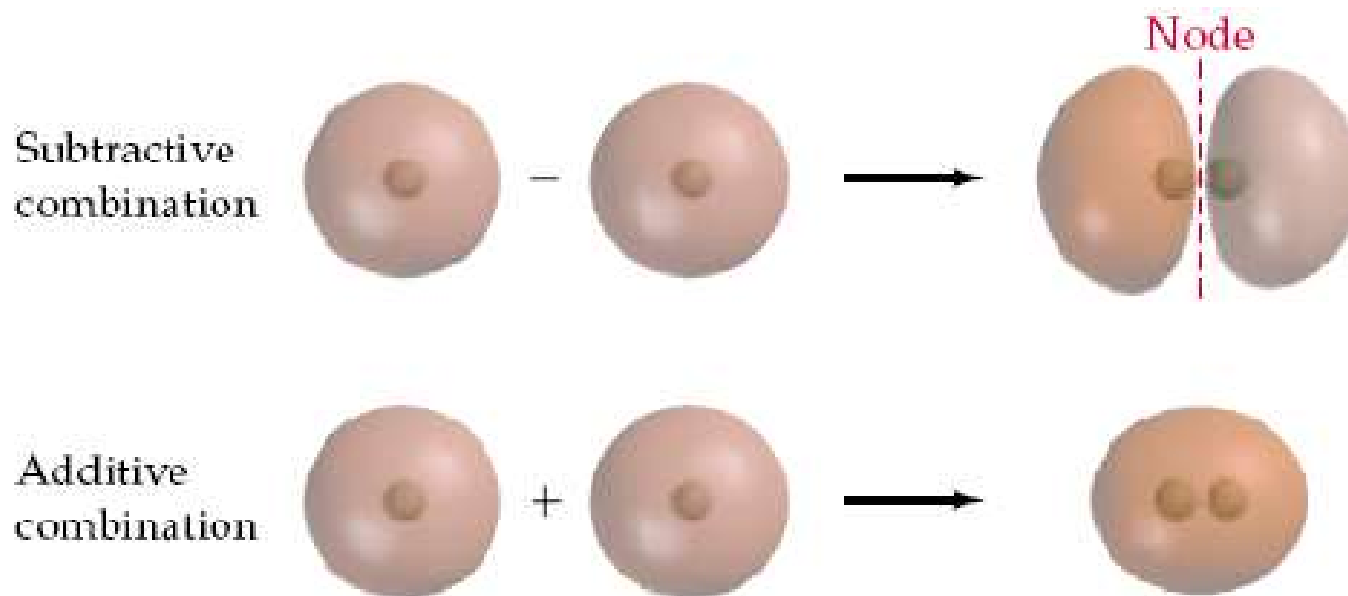
Όταν τα επίπεδα των ομάδων  $-\text{CH}_2$  είναι κάθετα μεταξύ τους, δεν μπορεί να σχηματισθεί δεσμός. Όταν όμως αυτά ταυτίζονται, τότε με επικαλύψεις  $p - p$  σχηματίζεται ένας  $\pi$  δεσμός

# Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

31

*Το μόριο του  $H_2$*

Η θεωρία των μοριακών τροχιακών παρέχει δύο τρόπους αλληλεπίδρασης τροχιακών· ένα προσθετικό και έναν αφαιρετικό. Ο προσθετικό τρόπος οδηγεί στο σχηματισμό μοριακού τροχιακού που έχει περίπου το σχήμα αυγού, ενώ ο αφαιρετικός τρόπος οδηγεί στο σχηματισμό ενός μοριακού τροχιακού, το οποίο περιέχει έναν κόμβο με



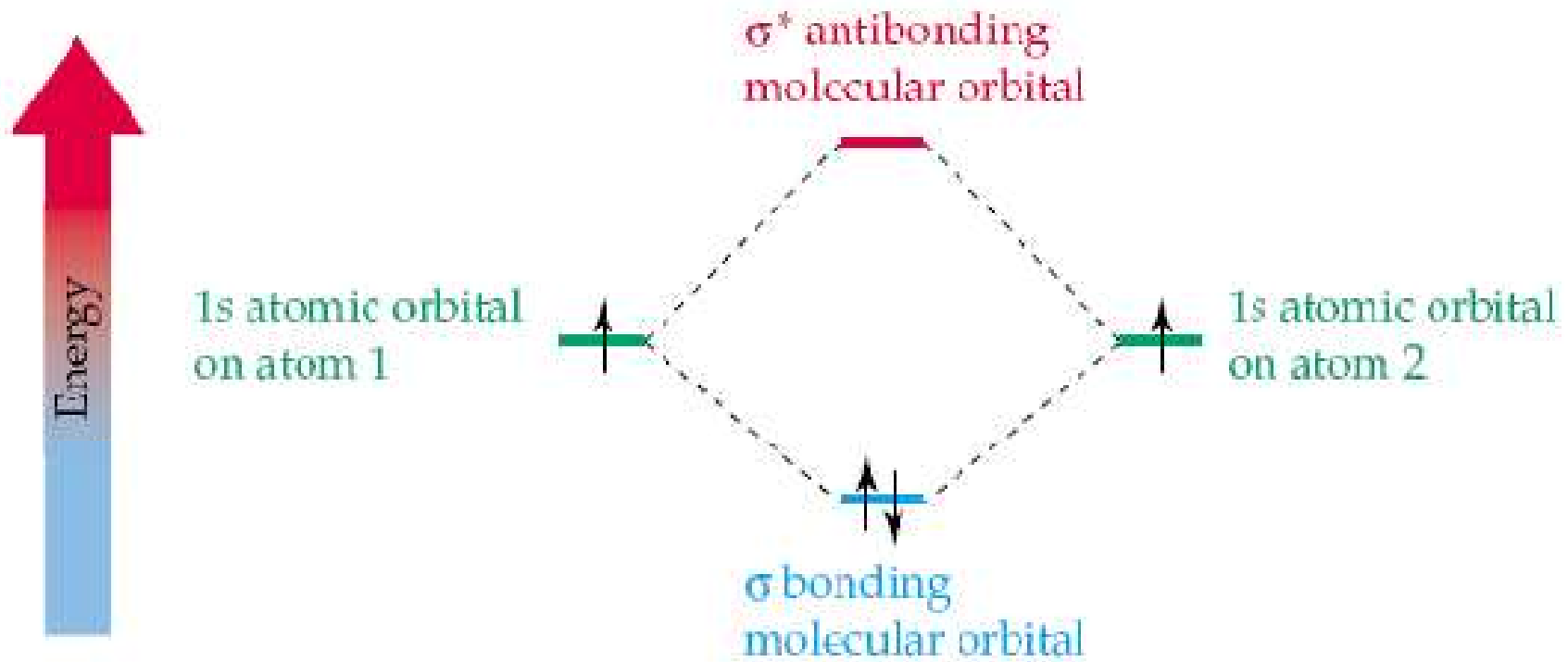
## Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

32

Ο προσθετικός συνδυασμός, που συμβολίζεται με  $\sigma$ , έχει χαμηλότερη ενέργεια από τα δύο ξεχωριστά  $1s$  τροχιακά και ονομάζεται **δεσμικό μοριακό τροχιακό**, γιατί οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο περιέχει βρίσκεται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μεταξύ των δύο πυρήνων, συγκρατώντας τα δύο άτομα μαζί.

Ο αφαιρετικός συνδυασμός, που συμβολίζεται με  $\sigma^*$ , έχει υψηλότερη ενέργεια από τα δύο ξεχωριστά  $1s$  τροχιακά και ονομάζεται **αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό**, γιατί οποιοδήποτε ηλεκτρόνιο περιέχει δεν μπορεί να βρίσκεται μεταξύ των δύο πυρήνων και δεν συνεισφέρει στο δεσμό.





Διάγραμμα μοριακού τροχιακού

# Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

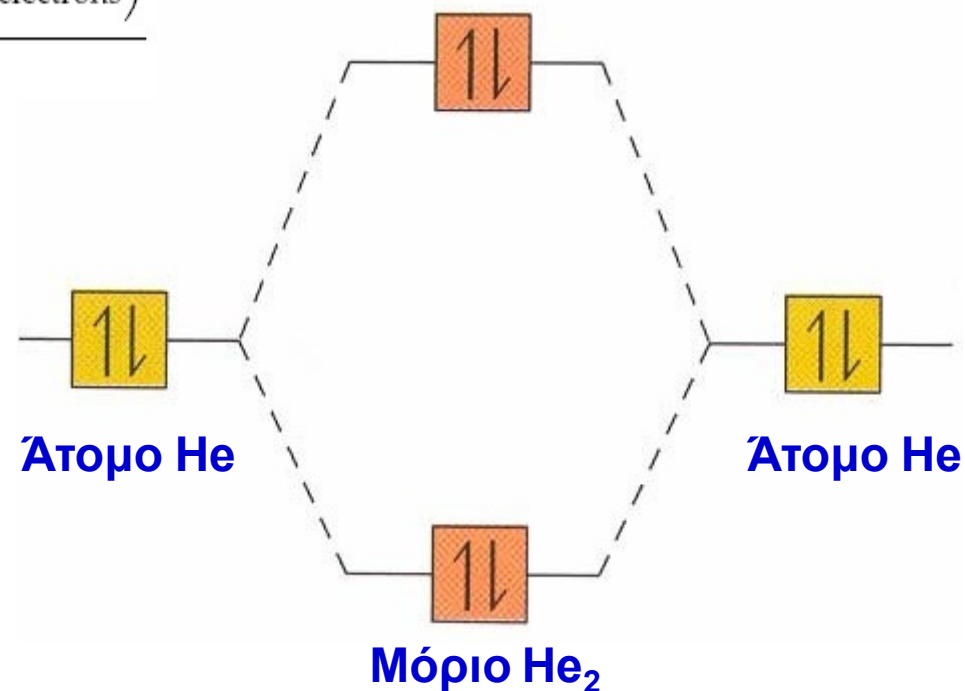
34

Η τάξη δεσμού είναι ο αριθμός των ζευγών ηλεκτρονίων που μοιράζονται τα δύο άτομα. Μπορεί να υπολογιστεί από ένα διάγραμμα μοριακού τροχιακού, αφαιρώντας τα αντιδεσμικά από τα δεσμικά ηλεκτρόνια και διαιρώντας δια 2.

$$\text{Bond order} = \frac{\left( \text{Number of bonding electrons} \right) - \left( \text{Number of antibonding electrons} \right)}{2}$$

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

↑  
Ενέργεια



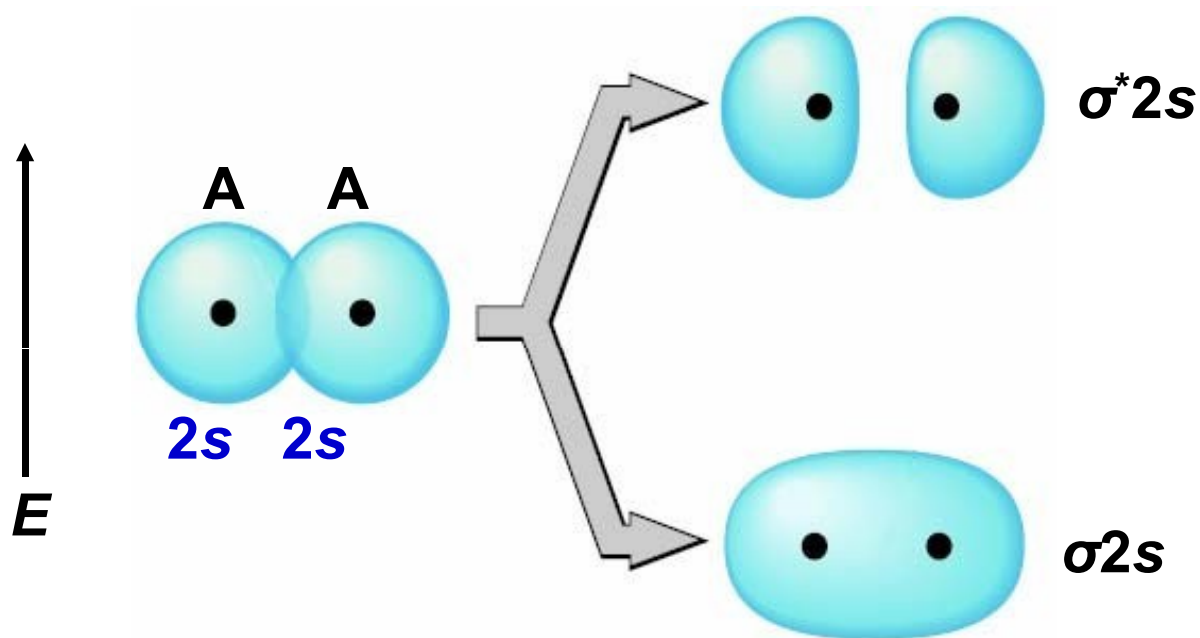
$$\text{Τάξη δεσμού} = \frac{1}{2}(2 - 2) = 0$$

## Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Οι σημαντικότερες ιδέες της θεωρίας μοριακών τροχιακών έχουν ως εξής:

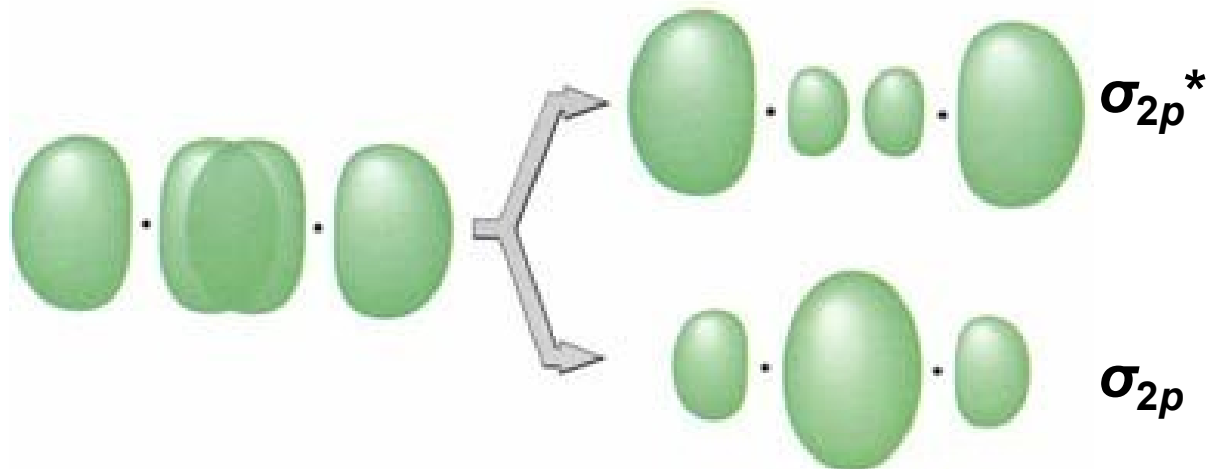
1. Το μοριακό τροχιακό είναι για το μόριο ότι είναι το ατομικό τροχιακό για το άτομο. Τα μοριακά έχουν συγκεκριμένα επίπεδα ενέργειας και συγκεκριμένα σχήματα.
2. Τα μοριακά τροχιακά σχηματίζονται από συνδυασμό ατομικών τροχιακών που βρίσκονται σε διαφορετικά άτομα. Ο αριθμός των μοριακών τροχιακών που σχηματίζονται είναι ο ίδιος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συνδυάζονται.
3. Τα μοριακά τροχιακά που έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα αρχικά ατομικά τροχιακά είναι δεσμικά. Αυτά με υψηλότερη ενέργεια είναι αντιδεσμικά.
4. Τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά αρχίζοντας από αυτά με τη χαμηλότερη ενέργεια. Μόνο δύο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλο spin καταλαμβάνουν ένα μοριακό τροχιακό.
5. Η τάξη δεσμού μπορεί να υπολογιστεί από ένα διάγραμμα μοριακού τροχιακού, αφαιρώντας τα αντιδεσμικά από τα δεσμικά ηλεκτρόνια και διαιρώντας δια 2.

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

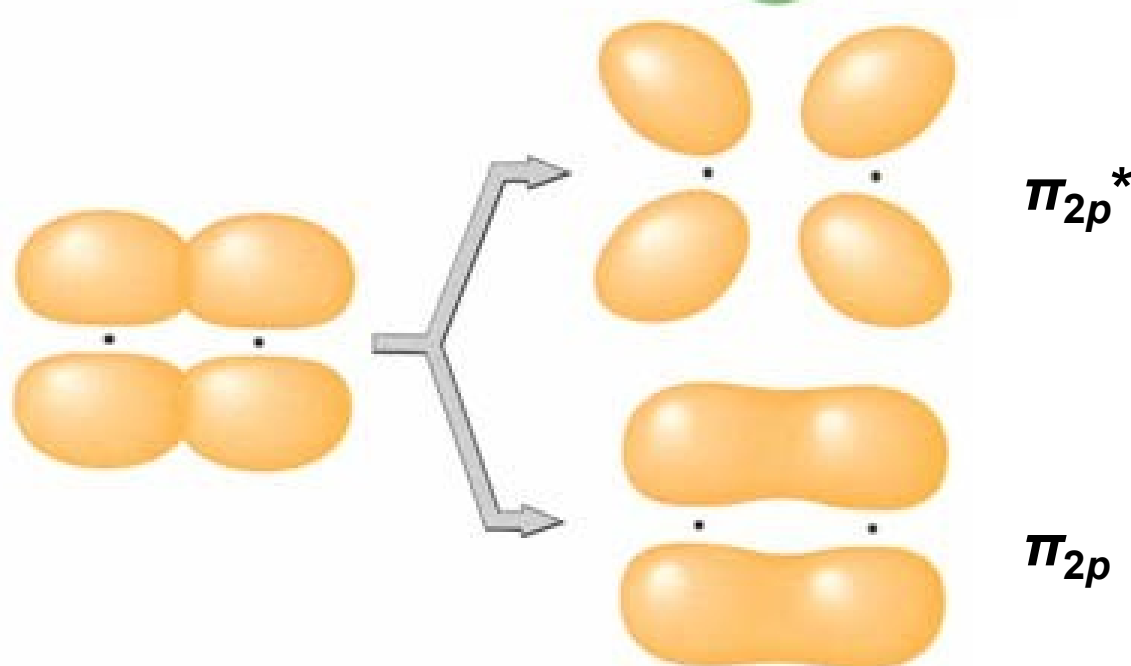


Τα τροχιακά  $2s$  των δύο ατόμων  $A$  συνδυάζονται όπως ακριβώς και τα  $1s$ , που είδαμε στο σχηματισμό του μορίου του υδρογόνου, και δίνουν ένα δεσμικό MO  $\sigma 2s$  και ένα αντιδεσμικό  $\sigma^* 2s$ .

## Οι 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  $\sigma_{2p}^*$ .



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

## Κατάταξη των οκτώ MO κατά σειρά αυξανόμενης ενέργειας

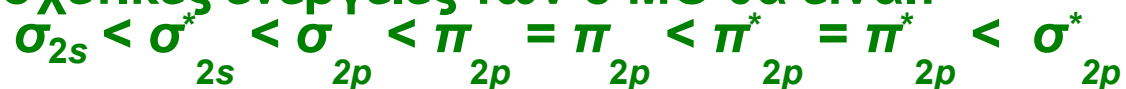
1. Τα MO  $\sigma_{2s}$  και  $\sigma^*_{2s}$  θα έχουν τη χαμηλότερη ενέργεια από κάθε MO που προκύπτει από συνδυασμούς των  $2p$  AO, αφού τα  $2s$  AO βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα από τα  $2p$ .

2. Μεταξύ των MO  $\sigma_{2s}$  και  $\sigma^*_{2s}$ , ενεργειακά υψηλότερα θα βρίσκεται ασφαλώς το αντιδεσμικό  $\sigma^*_{2s}$ .

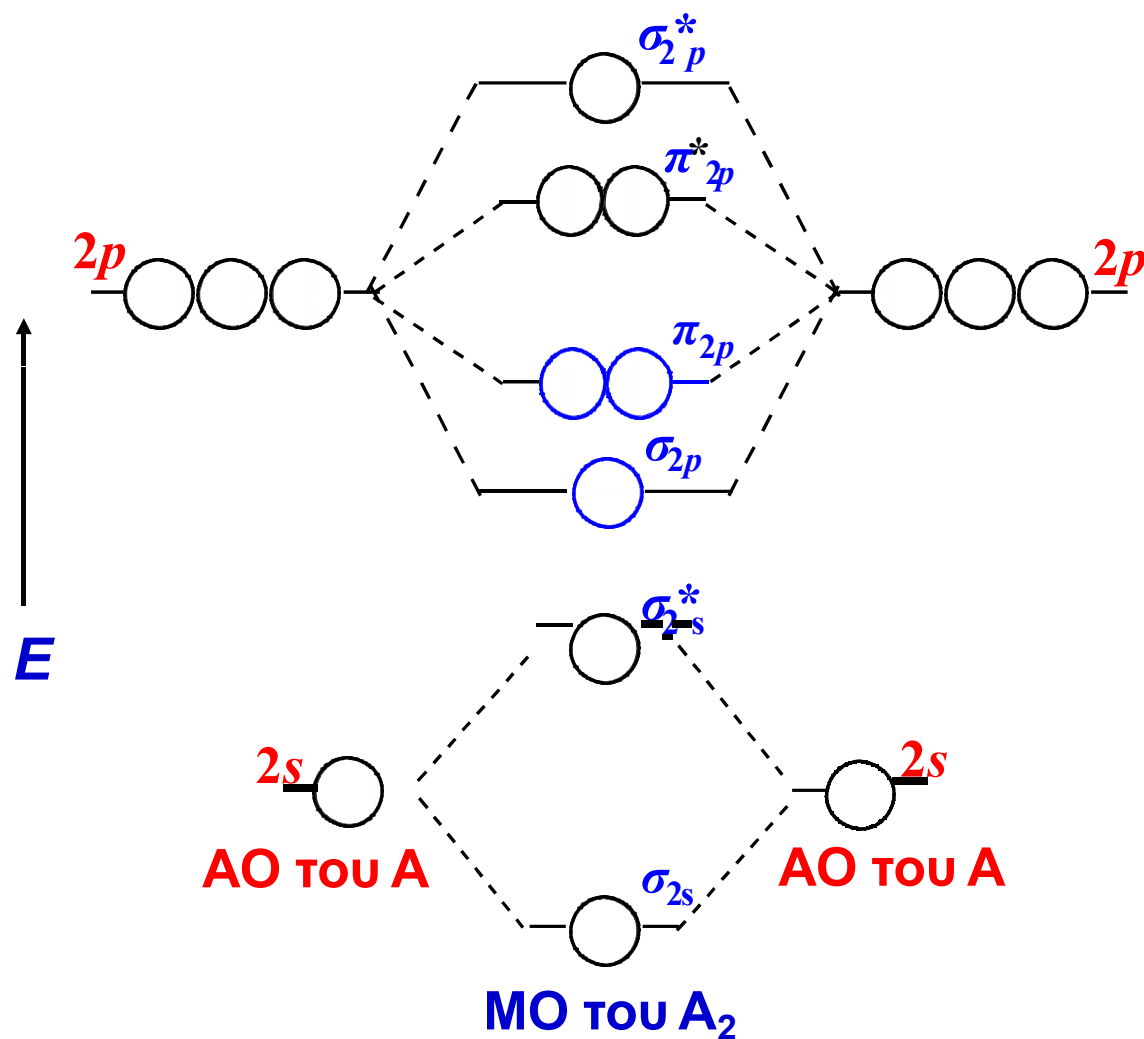
3. Τα δύο δεσμικά MO  $\pi_{2p}$ , προκύπτουν με τον ίδιο ακριβώς τρόπο, γι' αυτό έχουν την ίδια ενέργεια, δηλαδή είναι ενεργειακά εκφυλισμένα. Το ίδιο ισχύει προφανώς και για το ζεύγος των αντιδεσμικών MO  $\pi^*_{2p}$ .

4. Ως προς το  $\sigma_{2p}$  τροχιακό, τα  $\pi_{2p}$  και  $\pi^*_{2p}$  θα είναι ασταθέστερα, δηλαδή ενεργειακά θα βρίσκονται υψηλότερα, αφού η επικάλυψη από πλευρικές θέσεις γίνεται σε μικρότερη έκταση, απ' ό,τι η επικάλυψη κατά μήκος του διαπυρηνικού άξονα. Ανάλογα, το  $\sigma^*_{2p}$  MO θα είναι σε υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο από τα  $\pi^*_{2p}$  MO.

Έτσι, οι σχετικές ενέργειες των 8 MO θα είναι:



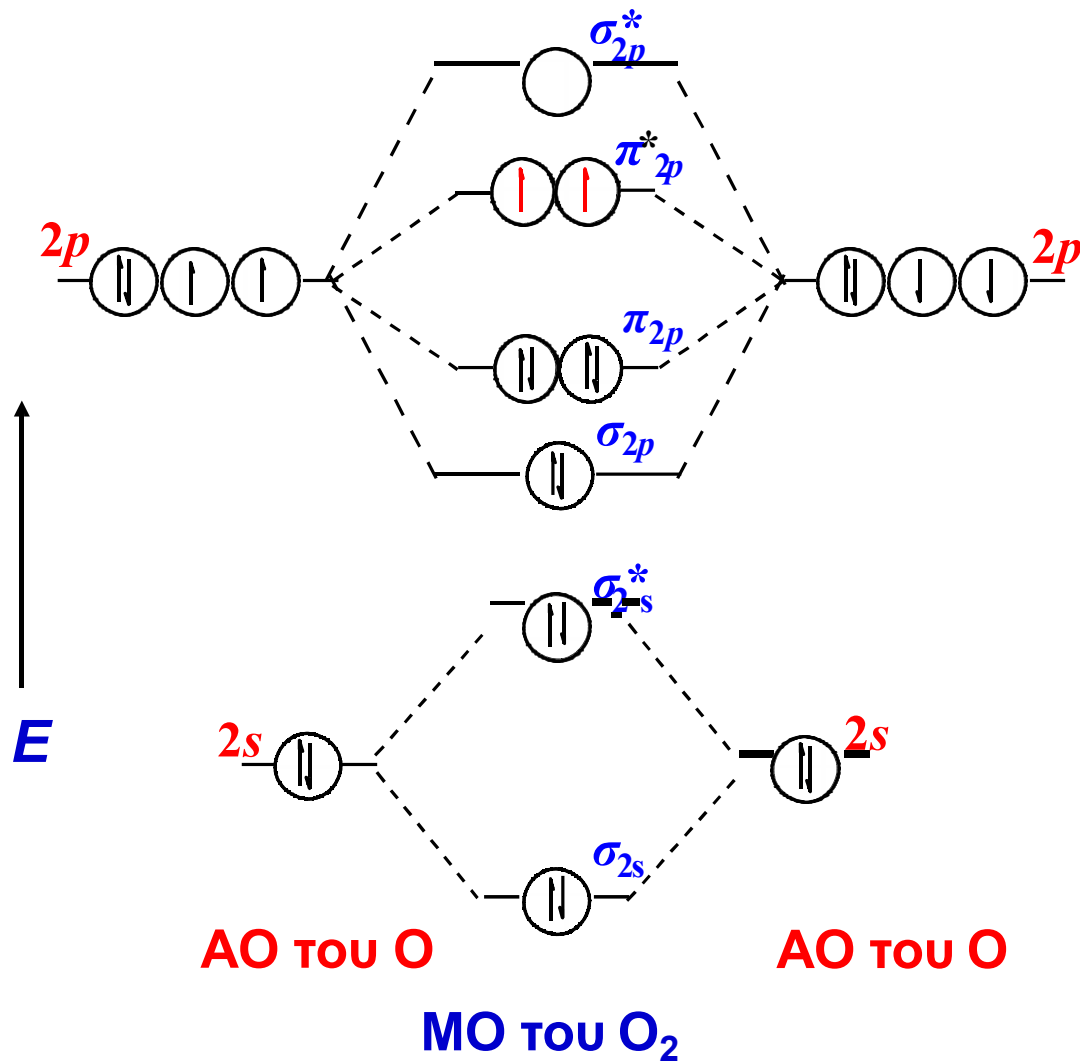
# Ενεργειακό διάγραμμα ΜΟ για τα ομοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2ης περιόδου



Το διάγραμμα αυτό ισχύει για τα μόρια  $O_2$ ,  $F_2$  και  $Ne_2$ , όπου η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ατομικά τροχιακά  $2s$  και  $2p$  είναι μεγάλη.

!! Για τα ομοπυρηνικά μόρια  $Li_2$ ,  $Be_2$ ,  $B_2$ ,  $C_2$  και  $N_2$ , το τροχιακό  $\sigma_{2p}$  βρίσκεται ενεργειακά υψηλότερα από τα τροχιακά  $\pi_{2p}$ .

## Ενεργειακό διάγραμμα MO του O<sub>2</sub>



12 e σθένους στο O<sub>2</sub> (6 e από κάθε άτομο), καταλαμβάνουν τα MO με τον τρόπο που δείχνει το διπλανό διάγραμμα τροχιακών.

Υπάρχουν δύο μονήρη e στα αντιδεσμικά τροχιακά  $\pi^*_{2p} \Rightarrow$  το μοριακό οξυγόνο είναι παραμαγνητικό.

Υπάρχουν 8 δεσμικά και 4 αντιδεσμικά ηλεκτρόνια  $\Rightarrow$  τάξη δεσμού =  $\frac{1}{2}(8 - 4) = 2$  (διπλός δεσμός).

Ηλεκτρονική δομή του O<sub>2</sub> με συμπυκνωμένη μορφή  $(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi^*_{2p})^2$



# Ενεργειακό διάγραμμα ΜΟ του N<sub>2</sub>

