

## Δομή των μορίων

Η ύπαρξη δομής σε ένα μόριο είναι μοναδικό φαινόμενο που προκύπτει από την αλληλεπίδραση αρκετών ενεργειακών παραγόντων. Η πρόβλεψη συνεπώς μιας μοριακής δομής δεν είναι εύκολη. Παρ' όλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ορισμένοι κανόνες που στο σύνολο τους καλύπτουν ένα μέσο όρο των διαφόρων δυνάμεων που ενέχονται στο σχηματισμό μιας μοριακής δομής.

Βασική διαπίστωση στην οποία στηρίζονται οι παραπάνω κανόνες αποτελεί το ότι στις ηλεκτρονιακές δομές μορίων ζεύγη ηλεκτρονίων μοιράζονται κατά τον σχηματισμό χημικού δεσμού μεταξύ ατόμων.

Η έννοια του τέλειου ζευγαρώματος ηλεκτρονίων του Lewis αποτελεί τη βάση της ανάπτυξης της ιεραρχίας μοντέλων μοριακής δομής και μοντέλων χημικού δεσμού.

Έτσι προέκυψαν οι ηλεκτρονικές δομές Lewis που στην ουσία δημιουργούνται ως αποτέλεσμα της κατανομής ηλεκτρονίων σθένους σε ένα μόριο κατά ζεύγη. Τα ζεύγη αυτά των ηλεκτρονίων μπορεί να είναι:

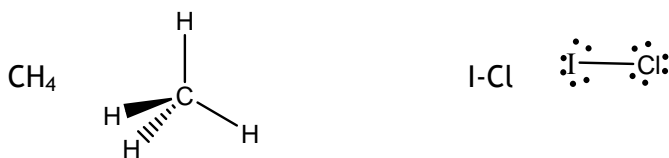
1. Ζεύγη που μοιράζονται από διπλανά άτομα ή
2. μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων που εντοπίζονται σε ένα άτομο.

Η θεωρία που αναπτύχθηκε για να εξηγήσει τη δομή των μορίων ονομάζεται Θεωρία Άπωσης Ζευγών Ηλεκτρονίων Στοιβάδας Σθένους (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR).

Η θεωρία αυτή στηρίζεται στις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ ηλεκτρονίων σε ενδομοριακό επίπεδο.

### VSEPR και δομές Lewis

Η θεωρία εφαρμόζεται σε ενώσεις με γενικό τύπο  $AB_n$ . Απλά παραδείγματα ενώσεων είναι τα:



Το σύνολο των κανόνων που διέπουν την θεωρία αυτή είναι:

1. Όλα τα ζεύγη ηλεκτρονίων λαμβάνονται υπ' όψη (ενεργά).
2. Οι απώσεις μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων καθορίζουν το μοριακό σχήμα.
3. Οι απώσεις μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων ακολουθούν την παρακάτω σειρά

Lp-lp>>lp-bp>bp-bp<sup>1</sup>

4. Οι απώσεις μεταξύ δεσμών ακολουθούν την παρακάτω σειρά:

tb-sb>>db-db>sb-sb<sup>2</sup>

5. Οι απώσεις μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων σε χημικούς δεσμούς ενώσεων της μορφής AQ<sub>m</sub> ελαττώνονται ή αυξάνονται ανάλογα με την ηλεκτραρνητικότητα του κεντρικού και των ακραίων ατόμων της ένωσης.

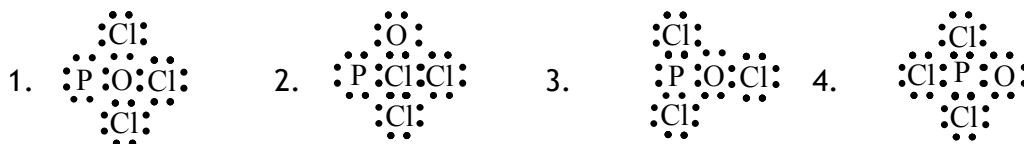
Όσον αφορά την επιλογή του κεντρικού ατόμου για ένα μόριο ισχύουν οι παρακάτω κανόνες:

- Κεντρικό άτομο του μορίου είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό.
- Τα στοιχεία υδρογόνο και φθόριο δεν είναι κεντρικά άτομα.
- Τα αλογόνα εκτός του φθορίου είναι κεντρικά μόνο στις ενώσεις με οξυγόνο ή και άλλα αλογόνα.
- Το οξυγόνο λαμβάνεται ως κεντρικό άτομο στις ενώσεις με υδρογόνο και με άτομα περισσότερο ηλεκτραρνητικά.

Παράδειγμα:

Οξυχλωριούχος φωσφόρος, POCl<sub>3</sub>

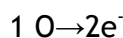
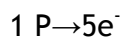
Σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες έχουμε τις εξής δομές Lewis:



Οι δομές 1, 2 αποκλείονται αμέσως. Από τις υπόλοιπες σύμφωνα με τους παραπάνω κανόνες η 4 είναι πιο πιθανή. Άρα κεντρικό άτομο είναι ο φωσφόρος.

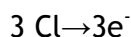
Καταμετρούμε ηλεκτρόνια ή ζεύγη ηλεκτρονίων σθένους. Το σύνολο των ηλεκτρονίων είναι α) τα ηλεκτρόνια σθένους του κεντρικού ατόμου, β) τα ηλεκτρόνια των υπολοίπων στοιχείων που συμμετέχουν στους δεσμούς και γ) το φορτίο που προκύπτει από μετακίνηση των ηλεκτρονίων.

Αθροίζοντας όλα τα παραπάνω υπολογίζουμε τα ηλεκτρόνια και κατ' επέκταση τα ζεύγη των ηλεκτρονίων που υπάρχουν στη στοιβάδα σθένους του μορίου. Για το παράδειγμα του οξυχλωριούχου φωσφόρου έχουμε:

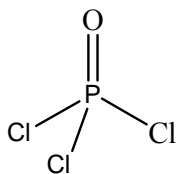


<sup>1</sup> lp=lone pair, bp=bonding pair

<sup>2</sup> tb=triple bond, db=double bond, sb=single bond

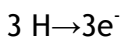
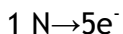
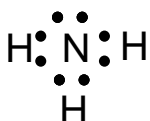


Άρα έχουμε ένα σύνολο 10 ηλεκτρονίων δηλαδή 5 ζευγών ηλεκτρονίων. Κάπως έτσι είναι το μόριο του οξυχλωριούχου φωσφόρου.



Είναι προφανές ότι ο αριθμός των υποκαταστατών είναι  $n=4$  και υπάρχει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων στο κεντρικό άτομο.

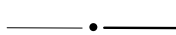
Άλλο παράδειγμα είναι η αμμωνία.



Άρα έχουμε ένα σύνολο 8 ηλεκτρονίων άρα 4 ζεύγη από τα οποία τα 3 είναι για τα 3 H και ένα ασύζευκτο.

Με βάση τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων μπορούμε να προτείνουμε δομή για το εκάστοτε εξεταζόμενο μόριο.

Όταν ο αριθμός συναρμογής είναι  $n=2$  η γεωμετρία είναι γραμμική



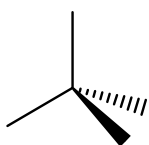
όπου η γωνία ανάμεσα στους δεσμούς είναι  $180^\circ$ .

Όταν  $n=3$  η γεωμετρία είναι επίπεδη τριγωνική



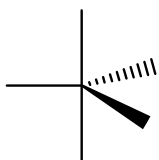
όπου οι γωνίες είναι όλες ίσες μεταξύ τους και ίσες με  $120^\circ$ .

Όταν  $n=4$  η γεωμετρία είναι τετραεδρική



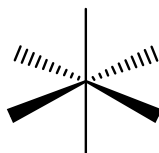
όπου οι γωνίες ανάμεσα στους δεσμούς είναι ίσες με  $109,5^\circ$ .

Όταν  $n=5$  η γεωμετρία είναι τριγωνική διπυραμίδα



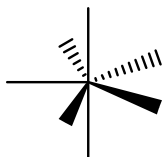
όπου οι γωνίες μεταξύ των ισημερινών δεσμών είναι ίσες με  $120^\circ$  και οι γωνίες που σχηματίζουν οι ισημερινοί δεσμοί με τους αξονικούς είναι  $90^\circ$ .

Όταν  $n=6$  τότε η γεωμετρία είναι οκταεδρική



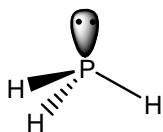
όπου όλες οι γωνίες μεταξύ των δεσμών είναι  $90^\circ$ .

Όταν  $n=7$  η γεωμετρία είναι πενταγωνική διπυραμίδα



Παράδειγμα  
Φωσφίνη  $\text{PH}_3$   
 $1 \text{ P} \rightarrow 5e^-$   
 $3 \text{ H} \rightarrow 3e^-$

Άρα σύνολο 8 ηλεκτρόνια άρα 4 ζεύγη. Οπότε η φωσφίνη θα πρέπει να είναι τετραεδρική πράγμα το οποίο είναι αληθές αν λάβουμε υπόψη μας το μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων.



σε περίπτωση που λαμβάνουμε μόνο τους υποκαταστάτες υπ' όψη τότε θεωρούμε το μόριο τριγωνική πυραμίδα.