

Χημικός Δεσμός I

Στόχος μας:

Η περιγραφή και κατανόηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ ατόμων και μορίων

Τί είναι χημικός δεσμός και είδη χημικών δεσμών...

Looking Back at Chemical Bonding

Bonding must be electric in nature.

1852, E. Frankland proposed the valence concept.

1857, F.A. Kekule figured out the structure of benzene C_6H_6 .

1874 J.H. van't Hoff and le Bel postulated the tetrahedral arrangement of 4 bonds around carbon.

1916 G.N. Lewis proposed the dot symbol for valence electrons

1923 G.N. Lewis wrote *Valence and the structure of atoms and molecules*.

1939 L. Pauling wrote *The nature of chemical bond*

1940 N.V. Sidgwick and H.E. Powell studied the lone pairs of valence electrons.

Lewis Theory

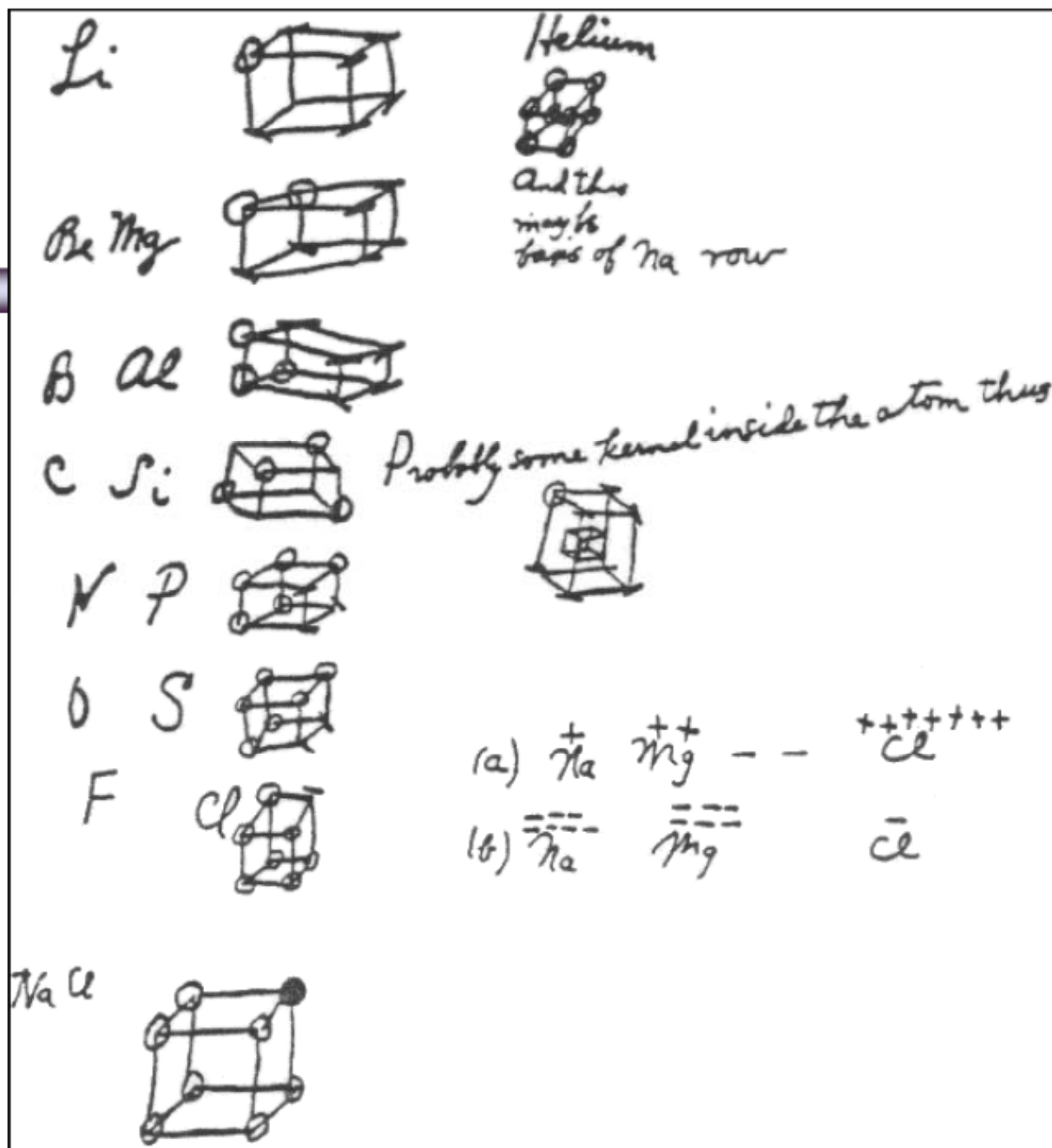
G.N. Lewis (1875-1946) recognized that:

- @ valence (outmost) electrons are fundamental to bonding
- @ electron transfer resulting in ionic bonds
- @ sharing electrons resulting in covalent bonds
- and
- @ atoms tend to acquire noble-gas electronic configurations



Lewis Dot Structure

Lewis wrote in a memorandum dated March 28, 1902



Αναγραφή των τύπων Lewis

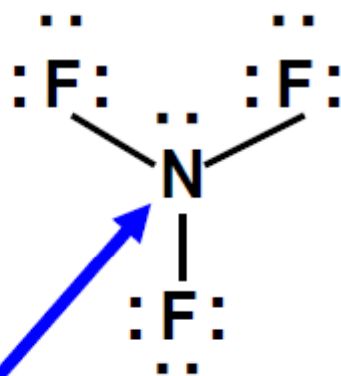
- Ο τύπος Lewis μοιάζει με τον συντακτικό τύπο μιας και δείχνει πως συνδέονται τα άτομα μεταξύ τους **όμως εκτός από τα δεσμικά ηλεκτρόνια, ένας τύπος με ηλεκτρόνια κουκκίδες δείχνει τις θέσεις των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων, κάτι που δεν δείχνει ο συντακτικός τύπος**
- Έτσι η αναγραφή Lewis αποτελεί μια απλή δισδιάστατη παράσταση των θέσεων των ηλεκτρονίων σε ένα μόριο.

Κατανομή εξωτερικών ηλεκτρονίων: ΔΕΝ την
ξεχνάμε **ΠΟΤΕ !!!**

Θυμόμαστε ΠΑΝΤΑ πόσα μονήρη e- και πόσα
ζεύγη e- έχουν τα άτομα στην εξωτερική τους
στοιβάδα...

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Περίοδος	ns^1	ns^2	ns^2np^1	ns^2np^2	ns^2np^3	ns^2np^4	ns^2np^5	ns^2np^6
Δεύτερη	Li•	•Be•	•B•	•C•	•N•	•O•	•F•	•Ne•
Τρίτη	Na•	•Mg•	•Al•	•Si•	•P•	•S•	•Cl•	•Ar•

Δομές Lewis



Δομή
Lewis

Άθροισμα
 e^- σθένους

$$\begin{aligned}\text{N } s^2p^3 &= 5e^- \\ 3 \times \text{F}(s^2p^5) &= 21e^-\end{aligned}$$

Σύνολο $26e^-$

Types of Bonds

Electronegativity Difference

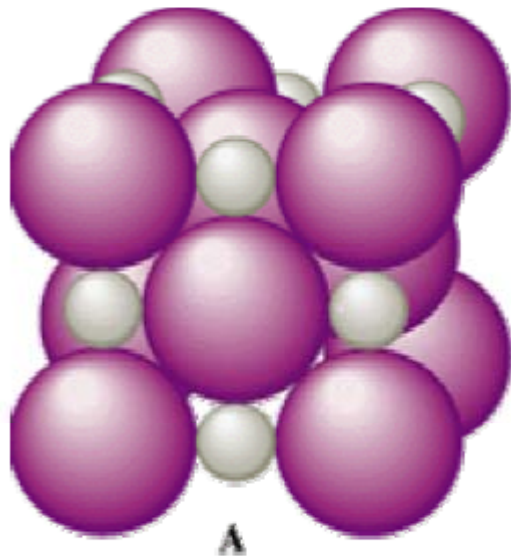
Ionic	<u>≥ 1.7</u>
Polar Cov.	0.21 – 1.69
Covalent	<u>≤ 0.2</u>

Types of Bonds

Covalent (Ομοιοπολικός)	Polar Covalent (Πολωμένος Ομοιοπολικός)	Ionic (Ιοντικός)
≤ 0.2	0.2 to 1.7	≥ 1.7
Perfect Sharing	Unequal Sharing	Stealing
Cl_2	HCl	NaCl

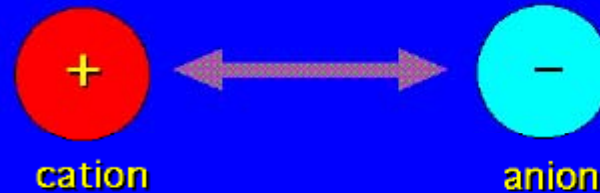
Ιοντικός Δεσμός

- Ω Εξ ορισμού, ο *ιοντικός δεσμός* είναι ο χημικός δεσμός που σχηματίζεται από την ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων



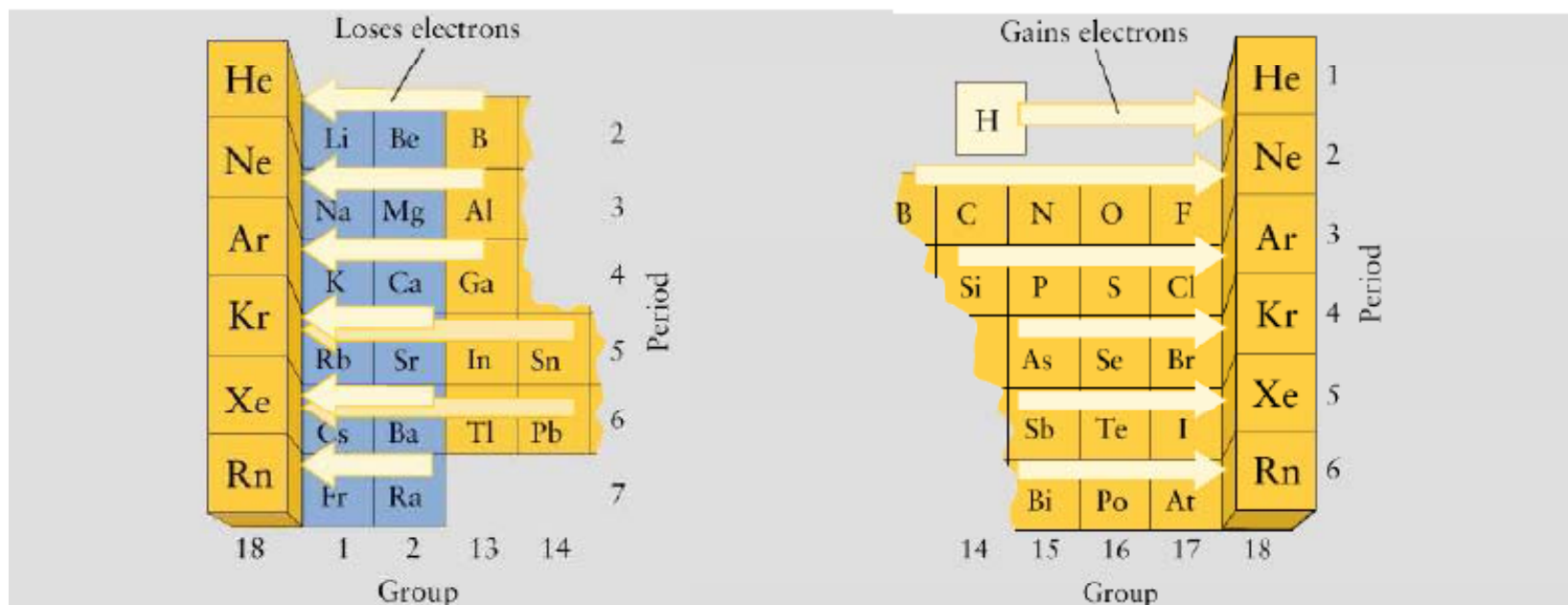
Ionic Bonding

electrostatic attraction between oppositely charged ions



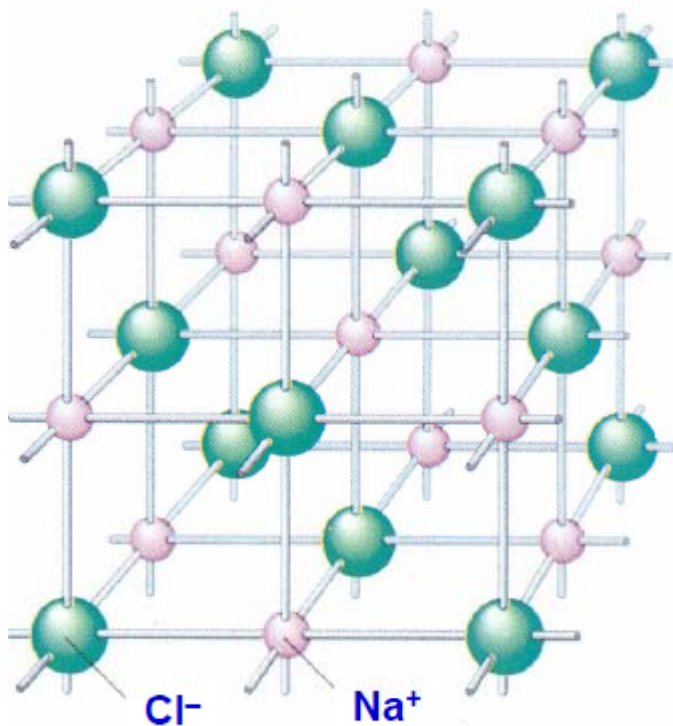
Ιοντικός Δεσμός

ο Τα μέταλλα χάνουν ηλεκτρόνια και τα αμέταλλα κερδίζουν ηλεκτρόνια



Περιγραφή ιοντικών δεσμών

Πώς δημιουργείται ο ιοντικός δεσμός



Μοντέλο τμήματος ενός κρυστάλλου, στο οποίο διακρίνεται σαφώς η κανονική διάταξη των ιόντων νατρίου και χλωριδίου.

Κάθε ιόν Na⁺ περιβάλλεται από έξι ιόντα Cl⁻ και κάθε ιόν Cl⁻ περιβάλλεται από έξι ιόντα Na⁺

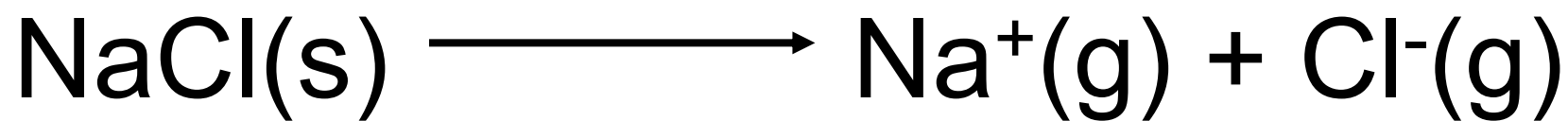
Ιοντικός Δεσμός και Ενέργεια Πλέγματος

Το μέγεθος της ενέργειας πλέγματος εξαρτάται από:

$$E = k \frac{Q_1 Q_2}{d}$$

- τα φορτία των ιόντων,
 - το μέγεθος τους και
 - την τρισδιάστατη διεύθυνση του πλέγματος.
- Q_1 = φορτίο του πρώτου σωματιδίου
 - Q_2 = φορτίο του δεύτερου σωματιδίου
 - d = απόσταση μεταξύ των κέντρων των σωματιδίων
 - $k = 8.99 \times 10^9 \text{ J m/C}^2$

Ενέργεια Πλέγματος (U): η ενέργεια που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμός ενός mole μιας στερεάς ιοντικής ένωσης στα ιόντα της σε αέρια φάση



$$U = +788 \text{ kJ/mol}$$

$$U > 0$$

Νόμος του Hess: Η ενθαλπία μιας αντίδρασης είναι η ίδια ανεξάρτητα από το αν η αντίδραση γίνεται σε ένα ή περισσότερα στάδια

Ενθαλπία Εξάχνωσης: η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή 1 mol ατόμων (s) σε 1 mol ατόμων (g). $A(s) \longrightarrow A(g)$

Ενθαλπία Ιοντισμού: η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή 1 mol ατόμων (g) σε 1 mol ιόντων⁺ (g). $A(g) \longrightarrow A^+(g) + 1 e^-$

Ηλεκτρονική Συγγένεια: η ενέργεια που απαιτείται για την μετατροπή 1 mol ατόμων (g) σε 1 mol ιόντων⁻ (g) : $A(g) + 1 e^- \longrightarrow A^-(g)$

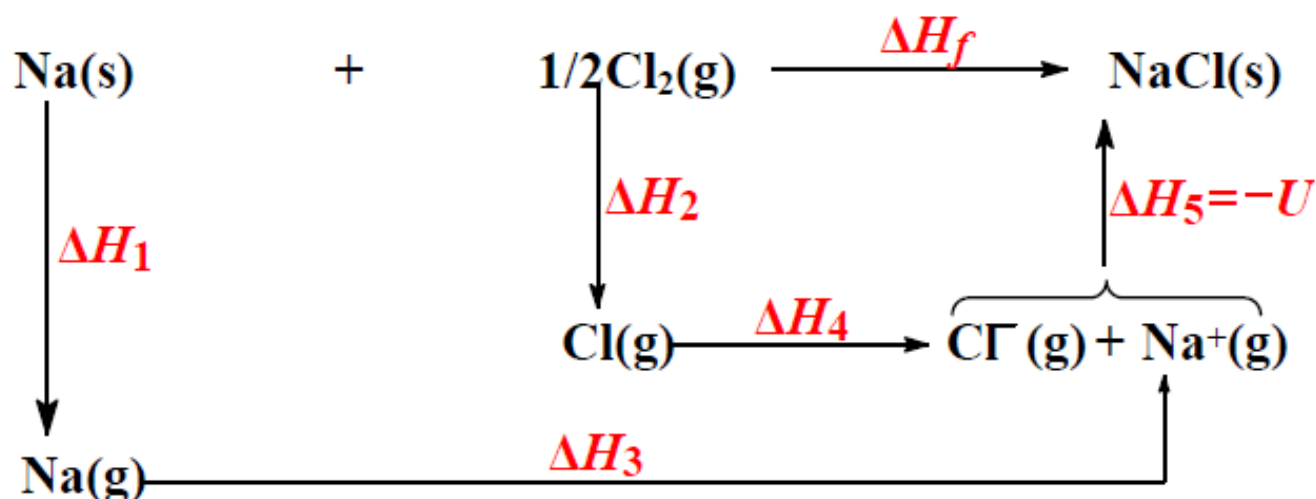
Ενθαλπία Διάσπασης: η ενέργεια που απαιτείται για την διάσπαση 1 mol δεσμών (g) : $\frac{1}{2} A_2(g) \longrightarrow A(g)$

Ο κύκλος Born-Haber για το NaCl

Ο σχηματισμός του NaCl(s) από τα στοιχεία του πραγματοποιείται μέσα από δύο διαφορετικές πορείες.

Η άμεση πορεία είναι η αντίδραση σχηματισμού και η μεταβολή ενθαλπίας είναι ΔH_f .

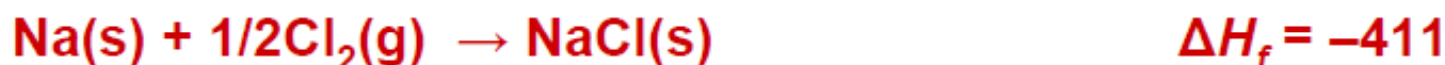
Η έμμεση πορεία πραγματοποιείται σε πέντε βήματα:



Υπολογισμός της ενέργειας πλέγματος από τον κύκλο Born-Haber

Ο σχηματισμός ενός mole NaCl(s) σε ένα στάδιο κατά την αντίδραση $\text{Na(s)} + 1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ $\Delta H_f = -411 \text{ kJ}$ μπορεί να θεωρηθεί ότι γίνεται κατά τα ακόλουθα βήματα:

- | | |
|---|------------------------------|
| 1. Εξάχνωση: $\text{Na(s)} \rightarrow \text{Na(g)}$ | $\Delta H_1 = +108$ |
| 2. Διάσπαση: $1/2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Cl(g)}$ | $\Delta H_2 = +244/2 = +122$ |
| 3. Ιοντισμός: $\text{Na(g)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ | $\Delta H_3 = +496$ |
| 4. Ηλεκτρονική συγγένεια: $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^-(\text{g})$ | $\Delta H_4 = -349$ |
| 5. $\text{Na}^+(\text{g}) + \text{Cl}^-(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl(s)}$ | $\Delta H_5 = -U = ;$ |
-



Νόμος του Hess $\Rightarrow$

$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \Rightarrow$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_f - \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4$$

$$= (-411 - 108 - 122 - 496 + 349) \text{ kJ} = -788 \text{ kJ}$$

$$\Rightarrow U = +788 \text{ kJ/mol}$$

Σύνοψη: Ενέργεια Πλέγματος

Ω Συνολικά, υπάρχει μια καθαρή έκλυση ενέργειας.

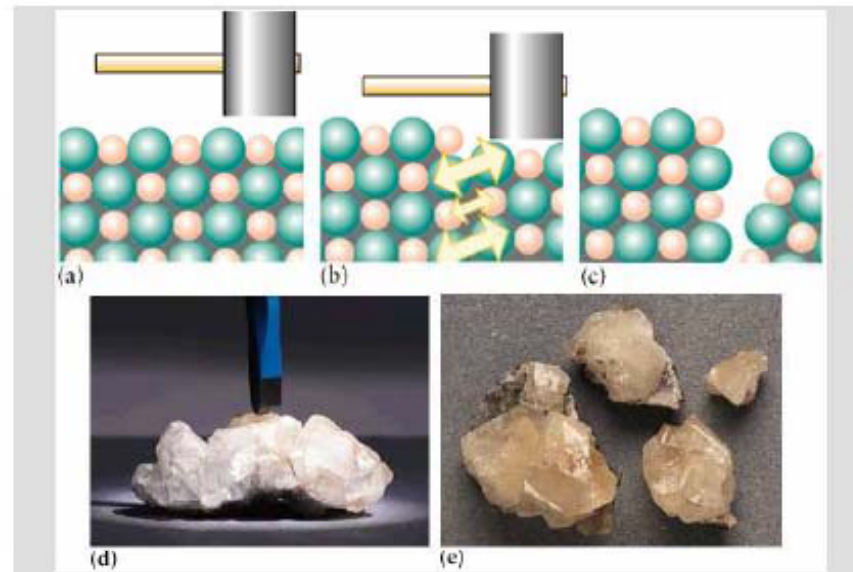
Ω **Η Ενέργεια πλέγματος*** είναι μεγάλη αν

- η ενέργεια ιοντισμού του ενός ατόμου είναι αρκετά μικρή και
- η ηλεκτρονική συγγένεια του άλλου ατόμου έχει αρκετά μεγάλη αρνητική τιμή.

**η ενέργεια που απαιτείται για να διαχωρίσουμε πλήρως 1 mole μιας στερεής ιοντικής ένωσης στα αέρια ιόντα της*

Χαρακτηριστικά Ιοντικών Στερεών

- ο Τι φυσικά χαρακτηριστικά παρουσιάζουν τα ιοντικά στερεά;
- Σκληρά
 - Εύθραυστα
 - Κρυσταλλικά (τακτικές δομές)
 - Υψηλό σημείο τήξης
 - Διίστανται πλήρως σε υδατικά διαλύματα (υπάρχουν όχι σαν NaCl , αλλά σαν ιόντα Na^+ και Cl^-)



Χαρακτηριστικά Ιοντικού δεσμού

Ω Σημαντικά σημεία:

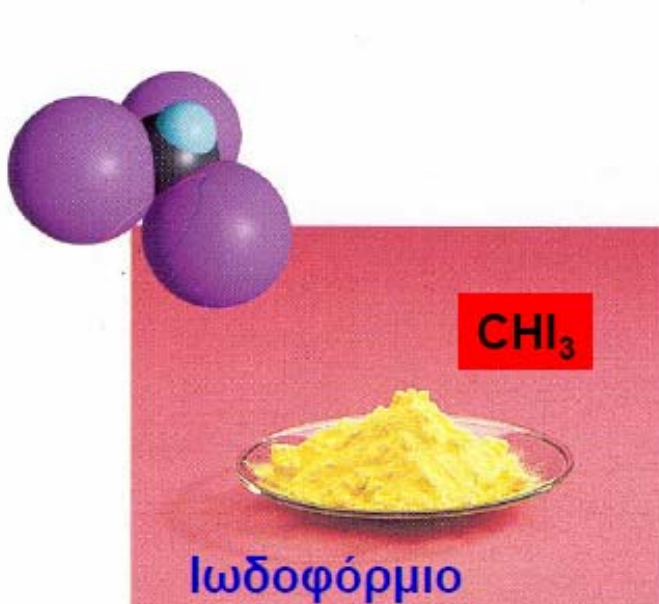
- Ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση
- Πλήρης μεταφορά e με σχηματισμό ιόντων
- Συμβολίζεται με τα σύμβολα Lewis
- Κρυσταλλικές δομές
- Εξηγούνται ορισμένες φυσικές ιδιότητες

Μοριακές ενώσεις – Ομοιοπολικοί δεσμοί

Μοριακές ενώσεις (αποτελούνται από μόρια)

Μόριο: μια ομάδα ατόμων, συνήθως ατόμων αμετάλλων, τα οποία συνδέονται ισχυρά μεταξύ τους μέσω χημικών δεσμών.

Ομοιοπολικός δεσμός: ο χημικός δεσμός που σχηματίζεται με το μοίρασμα ενός ζεύγους ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων.

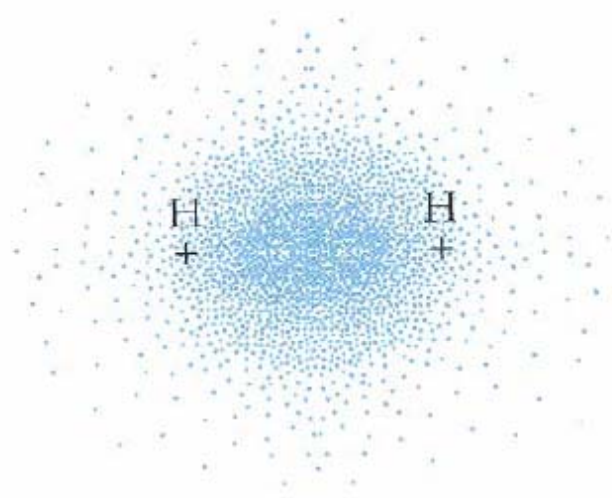


Δύο μοριακές
ενώσεις

Ερώτηση

Ω Πώς σχηματίζεται ο χημικός δεσμός όταν και τα δύο άτομα έχουν την τάση να κερδίζουν ηλεκτρόνια;

- Τα άτομα μοιράζονται ένα ζεύγος (ή πολλαπλά ζεύγη) ηλεκτρονίων
- Δεν συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων όπως στον ιοντικό δεσμό



Ομοιοπολικός Δεσμός

Ω Γιατί μοιράζονται τα ηλεκτρόνια τους τα δύο αμέταλλα;

- Επιτρέπει στα άτομα να πετύχουν δομή ευγενούς αερίου.
- Τα δύο αμέταλλα άτομα, με το να μοιράζονται τα ηλεκτρόνια, στην ουσία κερδίζουν ηλεκτρόνια χωρίς να αναγκαστούν να χάσουν ηλεκτρόνια.

Ομοιοπολικός Δεσμός και τύποι Lewis

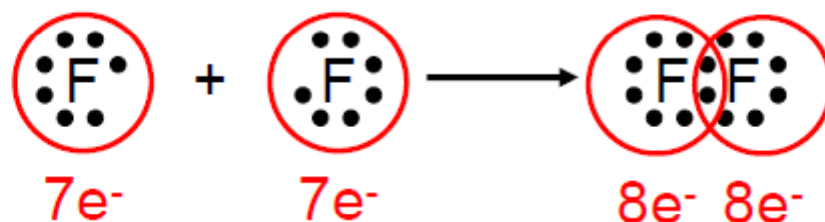
- Ω Όπως στον ιοντικό δεσμό, έτσι και οι ομοιοπολικοί δεσμοί μπορούν να περιγραφούν με σύμβολα *Lewis*
- Ω Χρησιμοποιούνται ζεύγη από τελείες για την αναπαράσταση των ομοιοπολικών δεσμών, καθώς και τελείες για ηλεκτρόνια σε μεμονωμένα άτομα

Κανόνας της Οκτάδας...

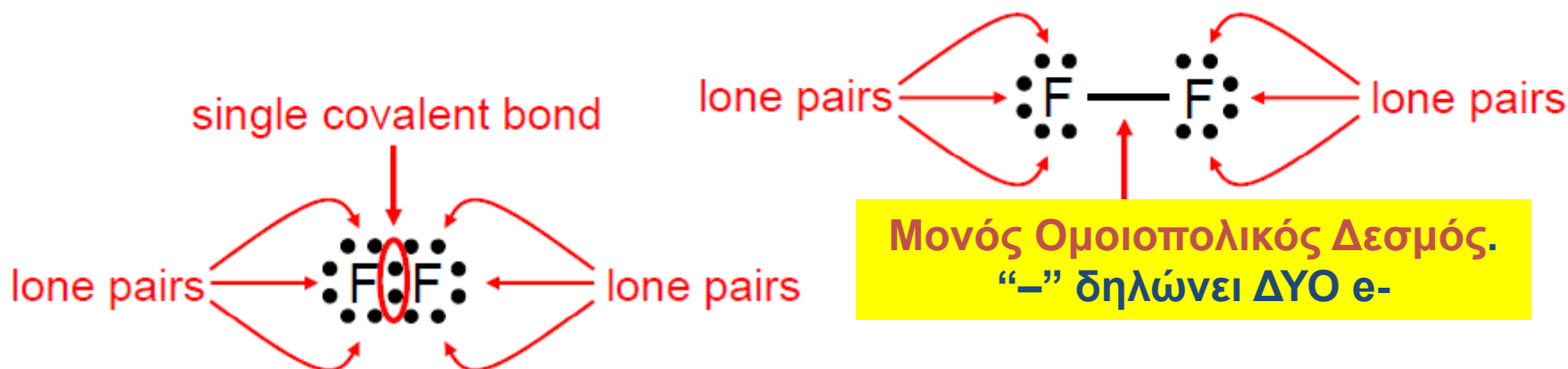
C, N, O, F θέλουν ΠΑΝΤΑ 8 e- γύρω τους...τα υπόλοιπα στοιχεία μπορούν να παρουσιάζουν εξαιρέσεις.

**Διπλούς δεσμούς: κυρίως τα C, N, O, S,
Τριπλούς δεσμούς: κυρίως τα C, N**

Στον ομοιοπολικό δεσμό 2 ή
περισσότερα e⁻ μοιράζονται
μεταξύ δύο ατόμων

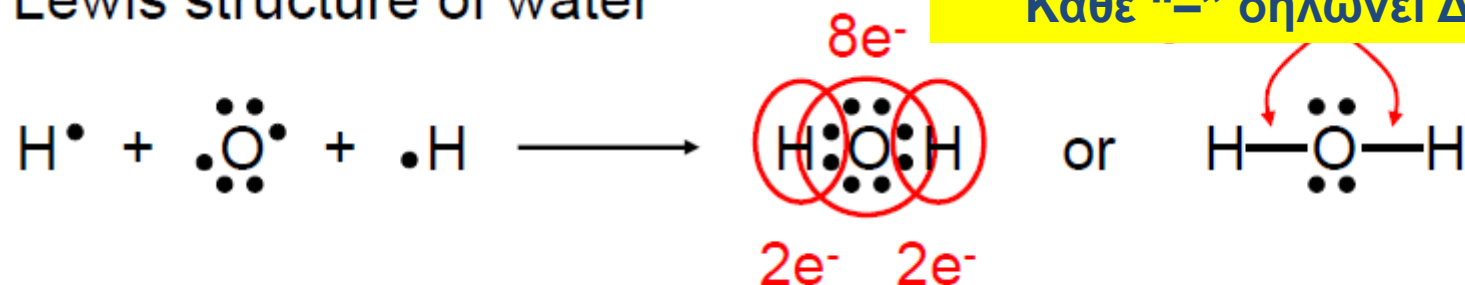


Lewis structure of F₂

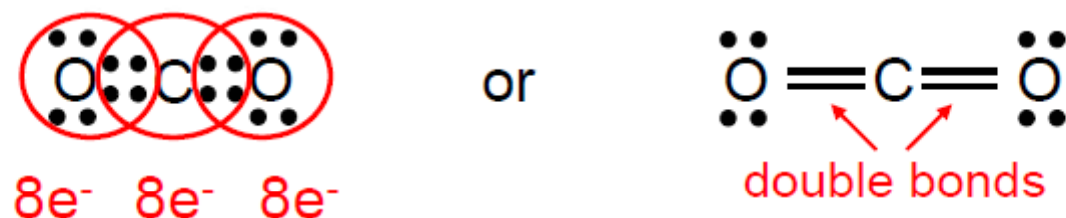


Lewis structure of water

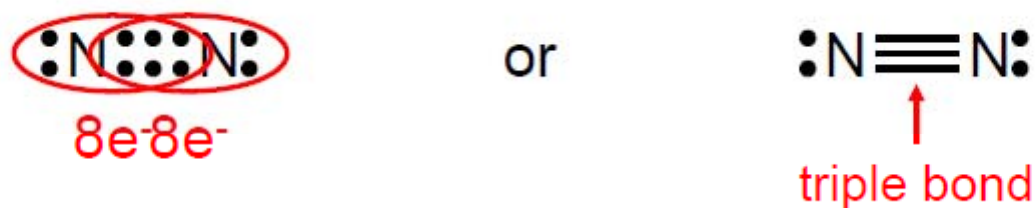
Μονοί Ομοιοπολικοί Δεσμοί.
Κάθε “—” δηλώνει ΔΥΟ e⁻

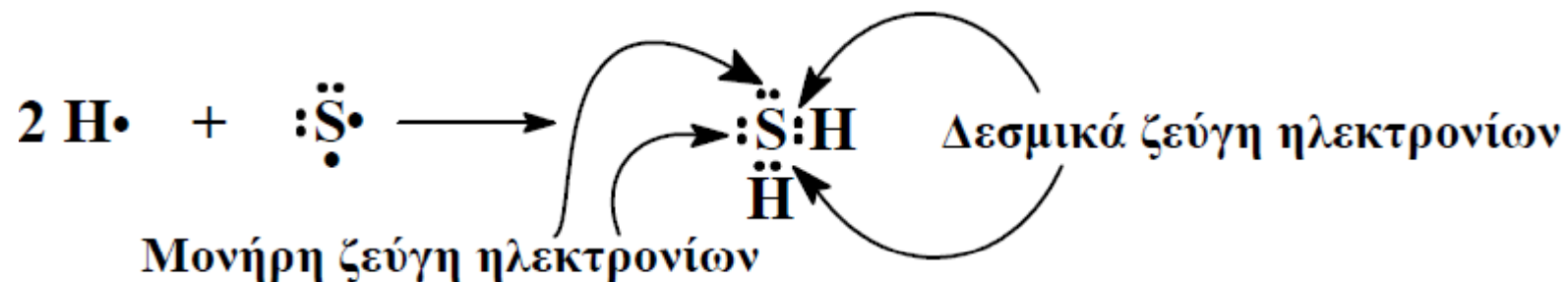


Διπλός Ομοιοπολικός Δεσμός: Δύο άτομα μοιράζονται ΔΥΟ ΖΕΥΓΑΡΙΑ e⁻



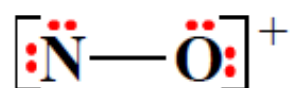
Τριπλός Ομοιοπολικός Δεσμός: Δύο άτομα μοιράζονται ΤΡΙΑ ΖΕΥΓΑΡΙΑ e⁻



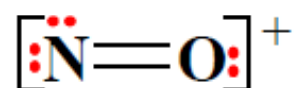


Εφαρμογή του κανόνα της οκτάδας

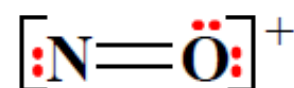
Ποια από τις παρακάτω δομές Lewis του ιόντος νιτροσυλίου, NO^+ , είναι η σωστή;



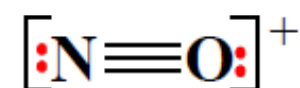
(α)



(β)



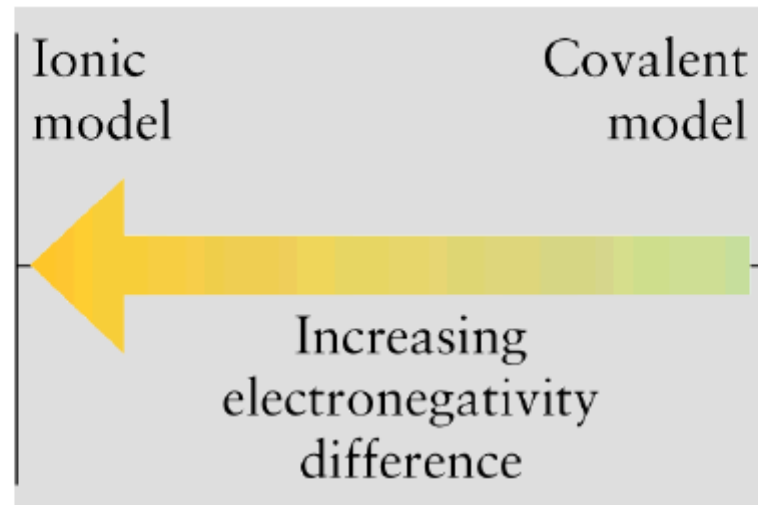
(γ)



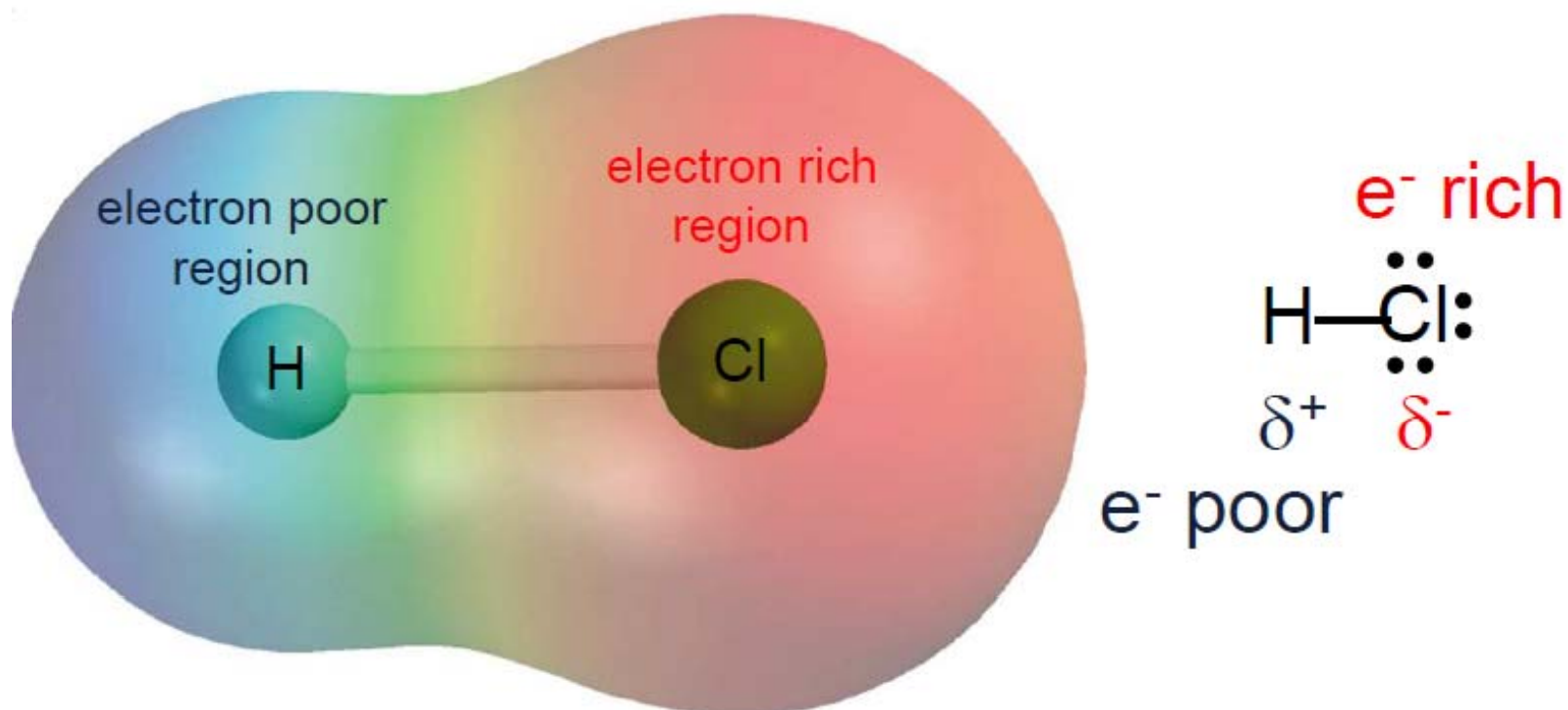
(δ)

Ομοιοπολικός Δεσμός

- ❧ Τι συμβαίνει όταν το ένα από τα άτομα έχει μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα από το άλλο;



Πολωμένος Ομοιοπολικός Δεσμός: Ομοιοπολικός δεσμός όπου τα δεσμικά e^- είναι πιο κοντά στο ένα άτομο του δεσμού από ότι στο άλλο.



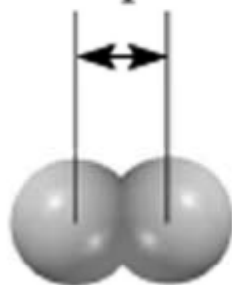
H : H
Μη πολωμένος
ομοιοπολικός δεσμός

H : Cl:
Πολωμένος
ομοιοπολικός δεσμός

Na⁺ :Cl⁻
Ιοντικός δεσμός

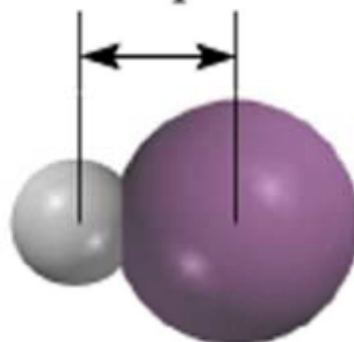
Μήκη Ομοιοπολικών Δεσμών

74 pm



H₂

161 pm



HI

Bond Type	Bond Length (pm)
C-C	154
C=C	133
C≡C	120
C-N	143
C=N	128
C≡N	116

Τριπλός < Διπλός < Μονός δεσμός

A black and white portrait of a middle-aged man with dark hair, smiling warmly. He is wearing a light-colored suit jacket over a white shirt and a patterned tie. The background is a plain, light color.

Nobel Prize in Chemistry
(1954)

F: το πιο ηλεκτραρνητικό άτομο

		Electronegativity							
		2.2						He	
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne		
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar		
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr	2.9	
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe	2.6	
Cs 0.79	Ba 0.89	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn		

Cs: το λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο

Όσο μεγαλύτερη η διαφορά ηλεκτρ/τας μεταξύ 2 στοιχείων,
τόσο πιο πολωμένος ο μεταξύ τους δεσμός

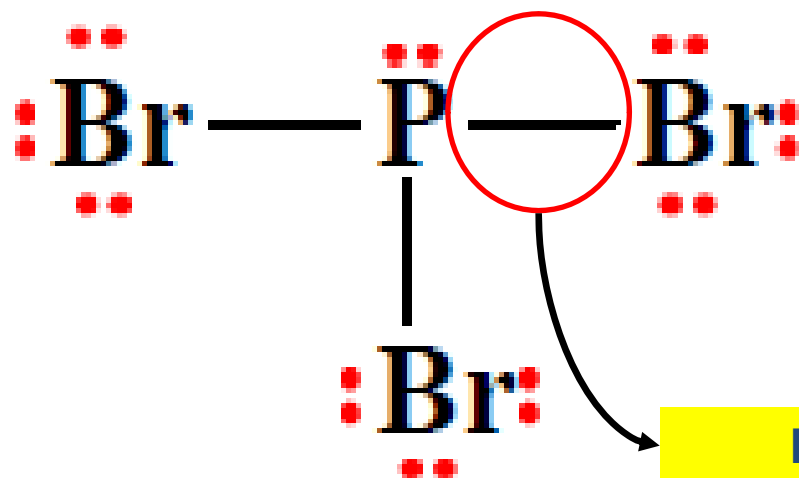
Comparison of Ionic and Covalent Compounds

Property	NaCl	CCl ₄
Appearance	White solid	Colorless liquid
Melting point (°C)	801	−23
Molar heat of fusion* (kJ/mol)	30.2	2.5
Boiling point (°C)	1413	76.5
Molar heat of vaporization* (kJ/mol)	600	30
Density (g/cm ³)	2.17	1.59
Solubility in water	High	Very low
Electrical conductivity		
Solid	Poor	Poor
Liquid	Good	Poor

* Molar heat of fusion and molar heat of vaporization are the amounts of heat needed to melt 1 mole of the solid and to vaporize 1 mole of the liquid, respectively.

Πως γράφουμε τις δομές Lewis

- 1) Υπολογίζουμε τα **συνολικά** e^- σθένους
- 2) Γράφουμε τη δομή του μορίου (εάν δεν τη γνωρίζουμε) με το **λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο ως κεντρικό**
- 3) Βάζουμε τα e^- στα περιφερειακά άτομα (ακολουθώντας τον κανόνα της 8αδας)
- 4) Αν περισσέψουν e^- τα τοποθετούμε ως **ζεύγη** στο κεντρικό άτομο



ΜΗΝ ξεχνάτε ότι κάθε – σημαίνει 2 e⁻

Συνολικός αριθμός e⁻ σθένους = $5 + 3 \times 7 = 26$

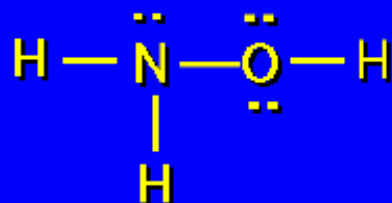
Κεντρικό άτομο: P (λιγότερο ηλεκτραρνητικό)

Συμπληρώνουμε με ζεύγη e⁻ τα περιφερειακά άτομα (8αδα)

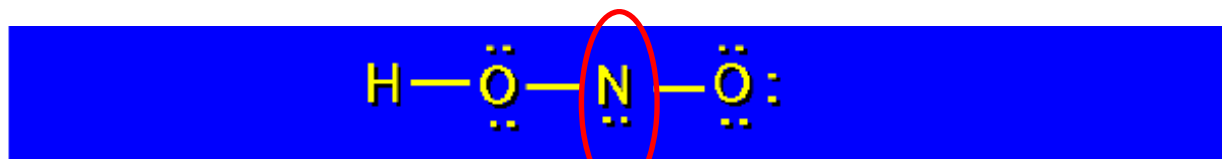
Βάζουμε τα 2 e⁻ που περισσεύουν στον P ως ζεύγος

Δομές Lewis

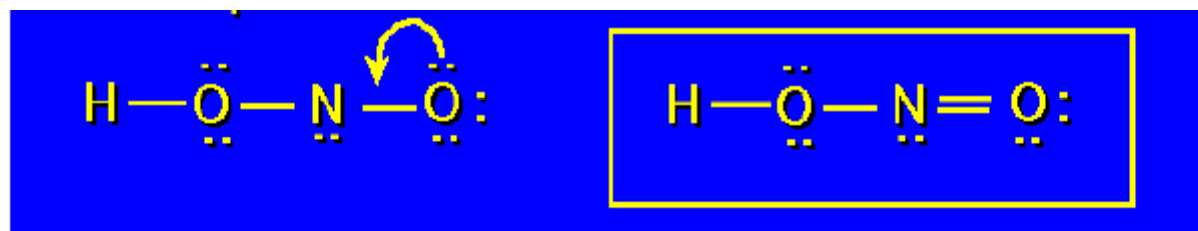
Hydroxylamine (H_3NO)



HNO_2 , νιτρώδες οξύ



Δεν έχει 8 e- γύρω του!!!



Πως υπολογίζουμε το τυπικό φορτίο ενός ατόμου σε ένα μόριο ?

“Καταδικά του”

Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

- Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων, πχ NO
- Μόρια με άτομο που έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια
- Μόρια με άτομο που έχει περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια σθένους γύρω του

Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων

Q Draw the Lewis structure for the molecule nitrous oxide (NO)

1. Total electrons: $6+5=11$

2. Bonding structure: $\text{N} - \text{O}$

3. Octet on "outer" element: $\text{N} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$

4. Remainder of electrons ($11-8 = 3$) on "central" atom: $\cdot \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{N}}} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} \cdot$

5. There are currently 5 valence electrons around the nitrogen. A double bond would place 7 around the nitrogen, and a triple bond would place 9 around the nitrogen.

Q We appear unable to get an octet around each atom.

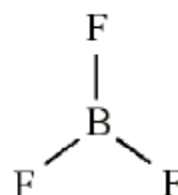
Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

Μόρια με άτομο που έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια

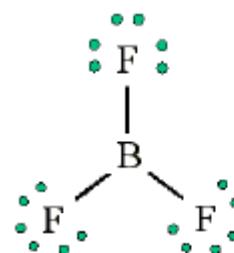
2 Draw the Lewis structure for boron trifluoride (BF₃):

1. Add electrons (3×7) + 3 = 24

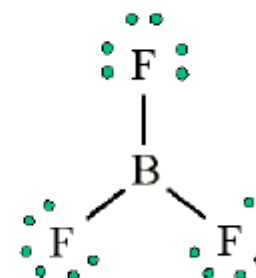
2. Draw connectivities:



3. Add octets to outer atoms:



4. Add extra electrons ($24 - 24 = 0$) to central atom:



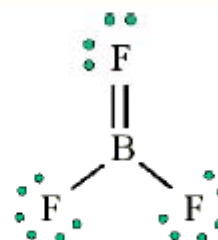
5. Does central electron have octet? NO. It has 6 electrons

Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

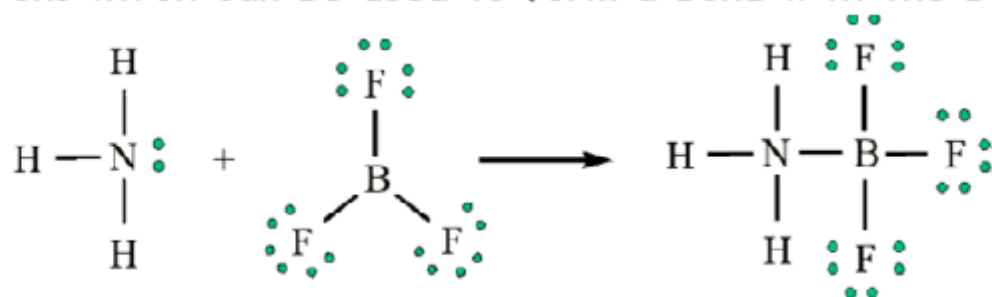
Μόρια με άτομο που έχει λιγότερα από 8 ηλεκτρόνια

- ⌚ Add a multiple bond (double bond) to see if central atom can achieve an octet:

6. The central Boron now has an octet (there would be three resonance Lewis structures)



- ⌚ *However...In this structure with a double bond the fluorine atom is sharing extra electrons with the boron.*
- ⌚ *The fluorine would have a '+' partial charge, and the boron a '-' partial charge, (this is inconsistent with the electronegativities of fluorine and boron).*
- ⌚ BF_3 reacts strongly with compounds which have an unshared pair of electrons which can be used to form a bond with the boron:

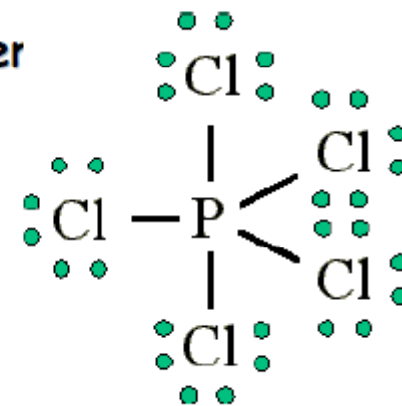


Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

Μόρια με άτομο που έχει περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια



- ο The 'octet' rule is based upon available ns and np orbitals for valence electrons (2 electrons in the s orbitals, and 6 in the p orbitals)
- ο Beginning with the $n=3$ principle quantum number the d orbitals become available ($l=2$)
- ο The orbital diagram for the valence shell of phosphorous is:



- ο Third period elements occasionally exceed the octet rule by using their empty d orbitals to accommodate additional electrons
- ο Expanded valence shells occur most often when the central atom is bonded to small electronegative atoms, such as F, Cl and O.

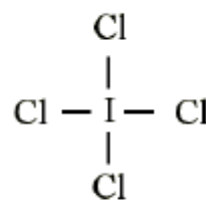
Εξαιρέσεις του κανόνα της οκτάδας

Μόρια με άτομο που έχει περισσότερα από 8 ηλεκτρόνια

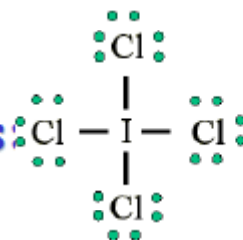
2 Draw the Lewis structure for ICl_4^-

1. Count up the valence electrons: $7 + (4 \times 7) + 1 = 36$ electrons

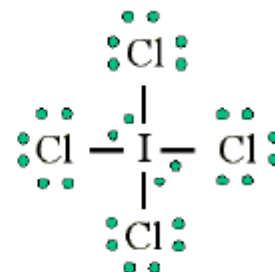
2. Draw the connectivities:



3. Add octet of electrons to outer atoms:

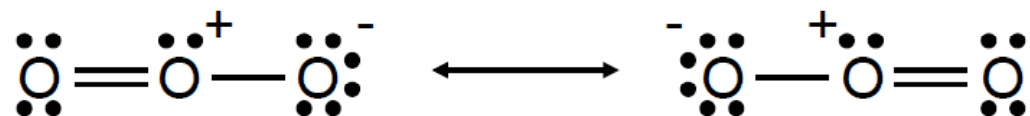


4. Add extra electrons ($36 - 32 = 4$) to central atom:

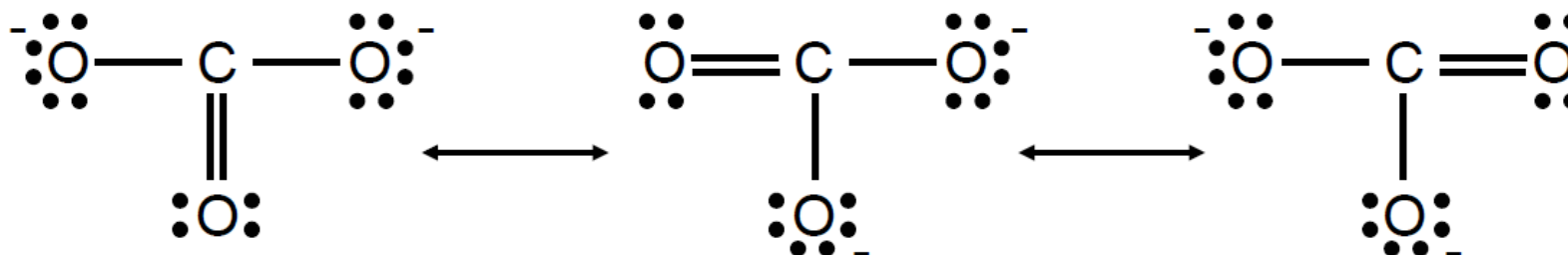


5. The ICl_4^- ion thus has 12 valence electrons around the central Iodine (in the 5d orbitals)

Συντονισμός ή Μεσομέρεια

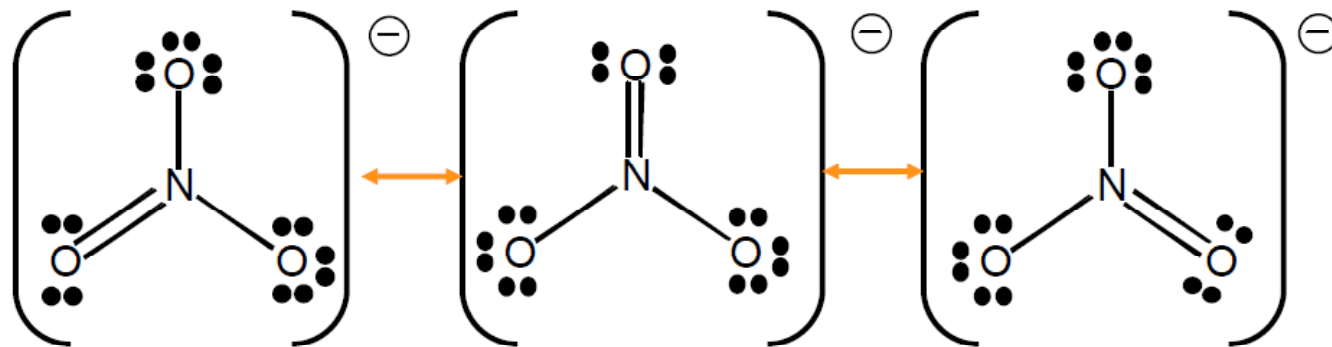


Δομή συντονισμού είναι μία ή περισσότερες δομές Lewis για ένα μόριο το οποίο δεν μπορεί να περιγραφθεί ακριβώς με μόνον έναν τρόπο κατά Lewis

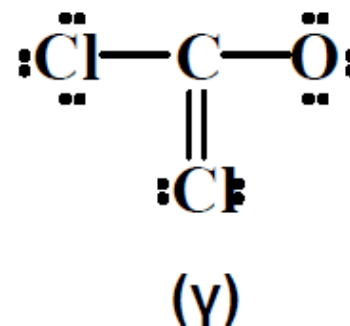
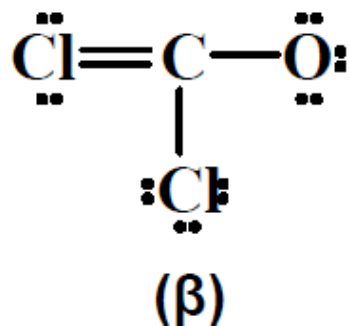
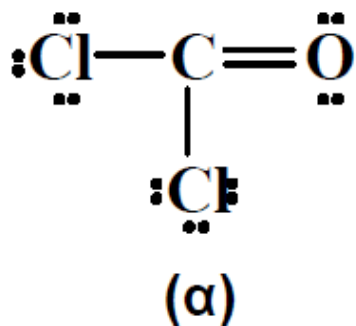


Ανθρακικό ανιόν, CO_3^{2-}

Δομές συντονισμού για το νιτρικό ανιόν, NO_3^-



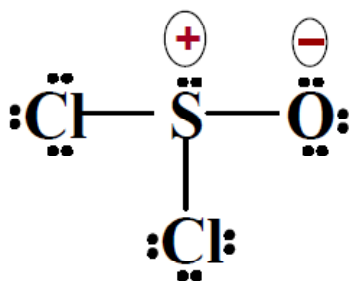
Πιθανές Δομές Lewis για το
καρβονυλοχλωρίδιο....ποιά είναι η
σωστή?



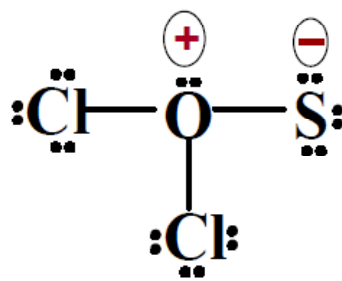
Την απάντηση τη δίνει το τυπικό φορτίο:

- 1) Μικρά τυπικά φορτία
- 2) Αρνητικά τυπικά φορτία σε ηλεκτραρνητικά άτομα
- 3) Αποφυγή ομοειδών φορτίων σε γειτονικά άτομα

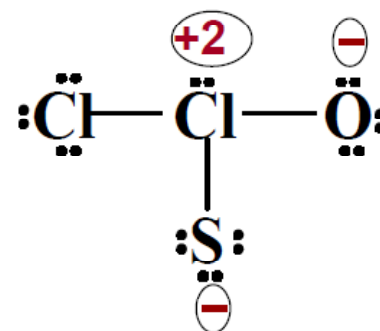
Πιθανές Δομές Lewis για το
θειονυλοχλωρίδιο....ποιά είναι η
σωστή?



(α)

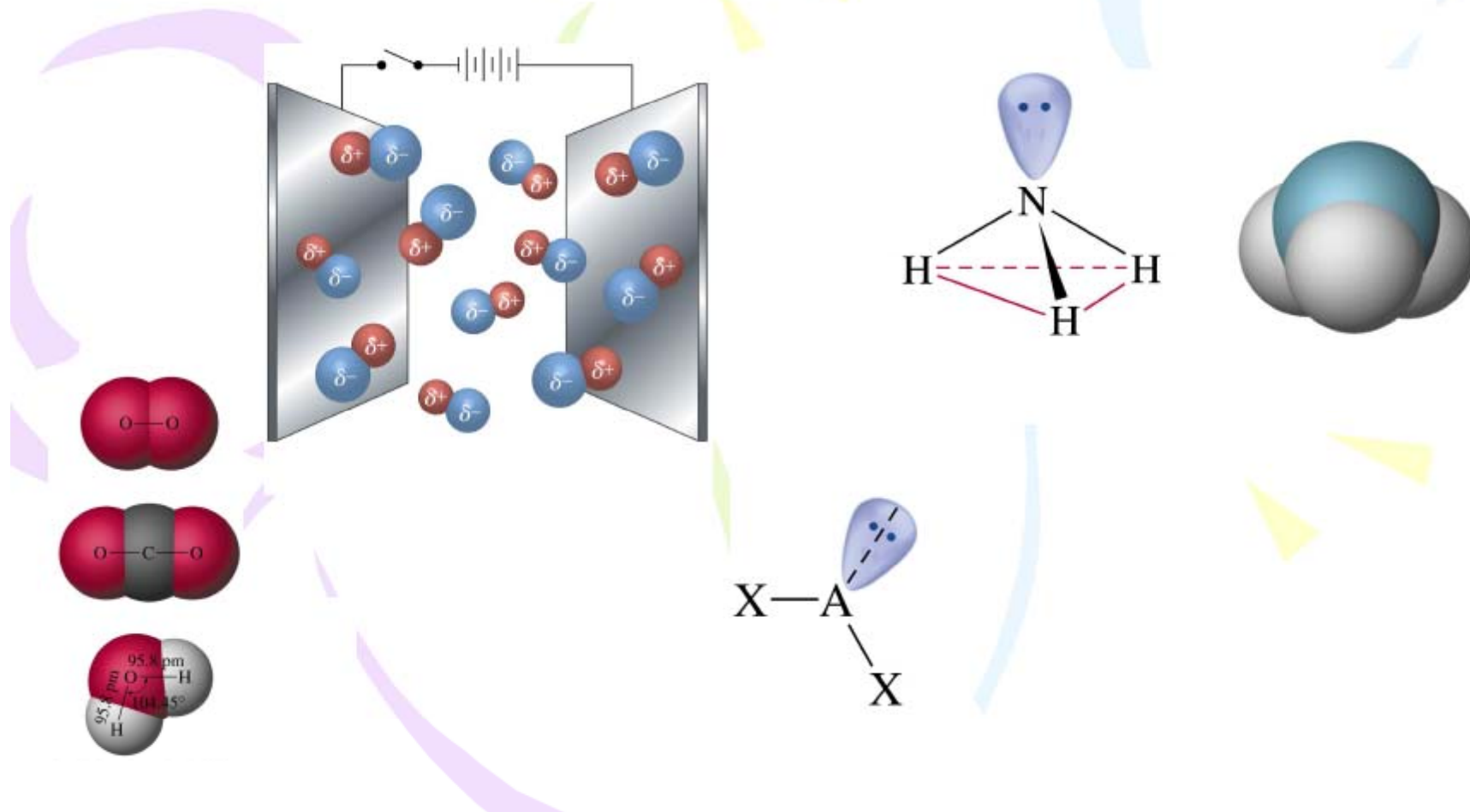


(β)



(γ)

Μοριακή Γεωμετρία και Θεωρία του Χημικού Δεσμού



Μοριακή Γεωμετρία και Θεωρία του Χημικού Δεσμού

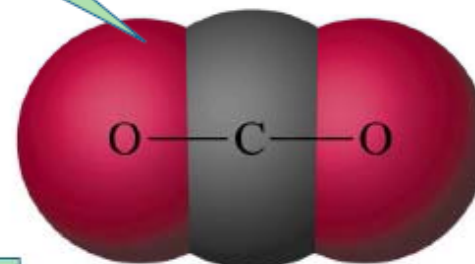
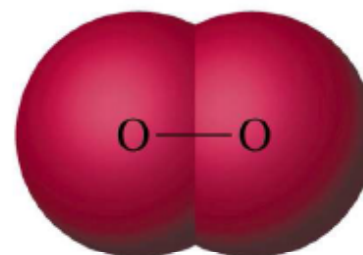
- VSEPR
- Διπολική ροπή
- Θεωρία Δεσμού Σθένους (Valence Bond Theory)
- Πολλαπλοί Δεσμοί
- Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Μοριακή γεωμετρία

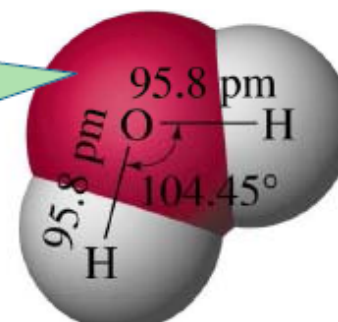
□ Από διάφορα πειράματα γνωρίζουμε ότι τα μόρια έχουν καθορισμένες δομές ή αλλιώς τα άτομα ενός μορίου κατέχουν συγκεκριμένες θέσεις το ένα σε σχέση με το άλλο στον χώρο.

□ **Μοριακή γεωμετρία** είναι το γενικό σχήμα ενός μορίου, όπως αυτό καθορίζεται από τις σχετικές θέσεις των ατομικών πυρήνων.

Το μόριο του διοξειδίου του άνθρακα είναι γραμμικό.



Το μόριο του νερού είναι γωνιακό ή κεκαμμένο.





Μοριακή Γεωμετρία

Ερώτηση;

- Όταν σχηματίζονται μόρια, τα άτομα τους προσανατολίζονται προς συγκεκριμένες κατευθύνσεις στο χώρο.
 - Γιατί συμβαίνει αυτό;

VSEPR – Το Κλειδί στη Μοριακή Γεωμετρία

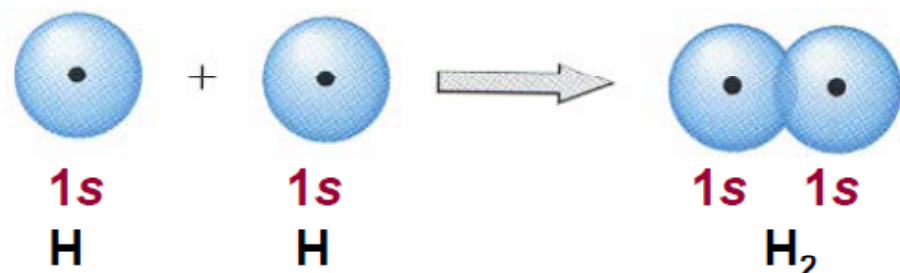
- **VSEPR** (*Απωση ηλεκτρονικών ζευγών της στιβάδας σθένους*)
 - **V**alence
 - **S**hell
 - **E**lectron
 - **P**air
 - **R**epulsion
- Τι υπονοούν αυτές οι λέξεις;
 - **Valence Shell:** έχει να κάνει με τα e^- σθένους
 - **Electron Pair Repulsion:** η τάση των e^- να απωθούνται μεταξύ τους

VSEPR — Το Κλειδί στη Μοριακή Γεωμετρία

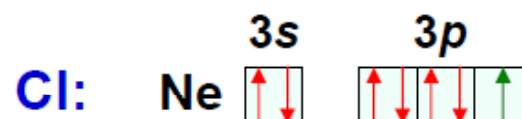
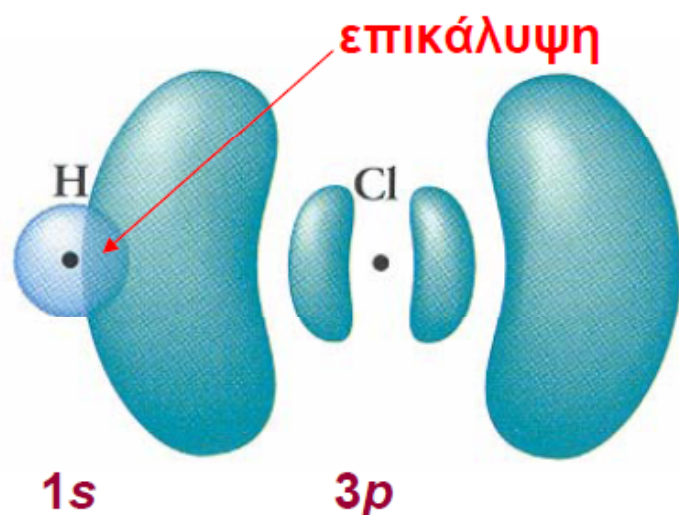
- Εξ ορισμού, το **VSEPR** είναι ένα μοντέλο πρόβλεψης της γεωμετρίας μορίων και ιόντων, στο οποίο
 - τα ζεύγη των ηλεκτρονίων σθένους είναι διευθετημένα γύρω από το κεντρικό άτομο κατά τέτοιο τρόπο, έτσι ώστε να παραμένουν όσο το δυνατόν πιο μακριά, προκειμένου να ελαχιστοποιούνται οι μεταξύ τους απώσεις

Κατά τη δημιουργία ενός χημικού δεσμού, ένα τροχιακό σθένους του ατόμου Α, αρχίζει και επικαλύπτεται εν μέρει με ένα τροχιακό σθένους του ατόμου Β. Τα e^- πλέον κινούνται γύρω και από τα δύο άτομα.

Πώς σχηματίζεται ο δεσμός στο H_2 και στο HCl



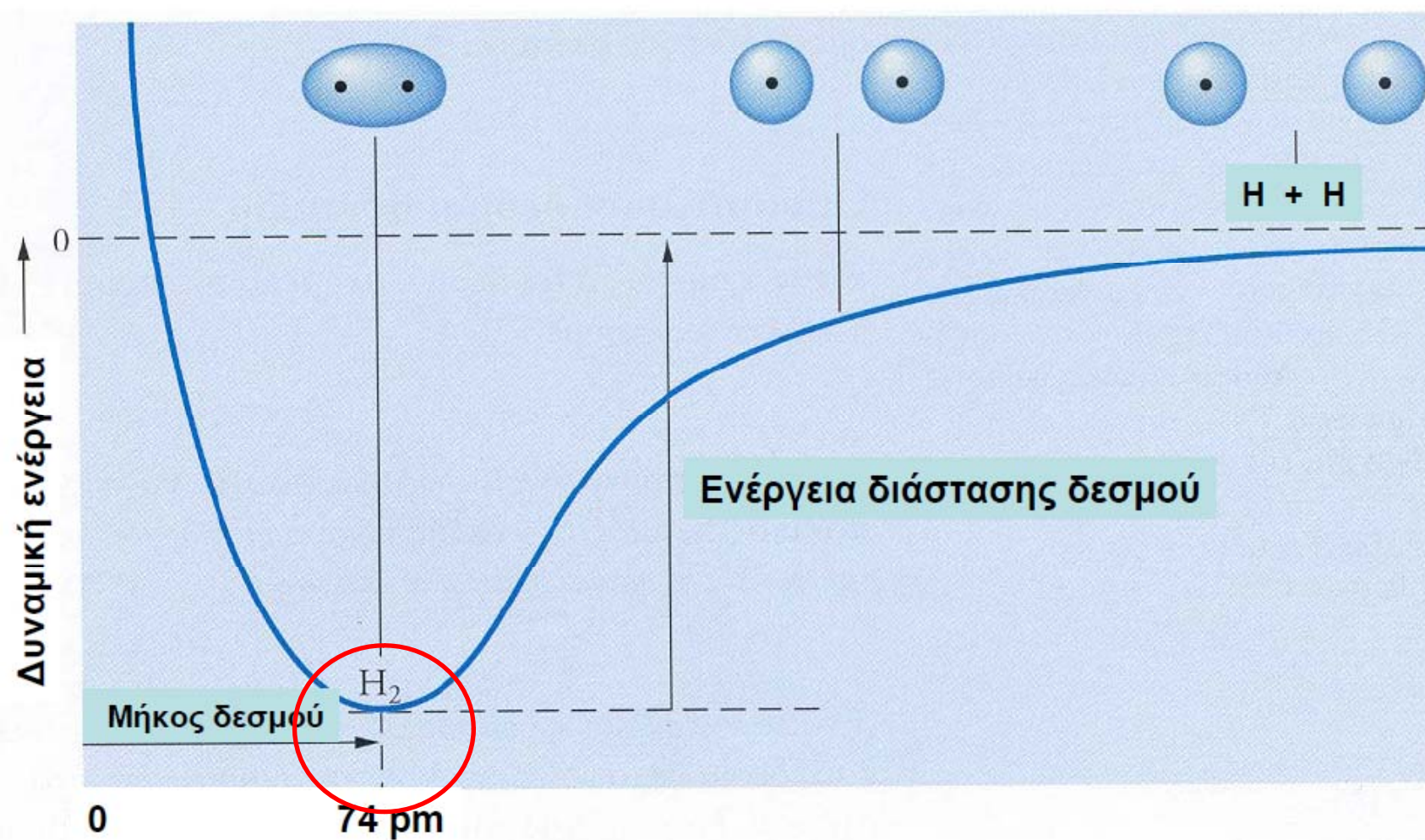
Ο σχηματισμός του δεσμού $H-H$ στο μόριο H_2 πραγματοποιείται με **επικάλυψη** των τροχιακών 1s των δύο ατόμων H .



Ο σχηματισμός του δεσμού $H-Cl$ στο μόριο 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.

Μεταβολή Ενέργειας Δεσμού – Απόσταση Ατόμων



Σύμφωνα με την VB ο αριθμός των δεσμών που επιτρέπεται να κάνει ένα άτομο ισούται με τον αριθμό των ασύζευκτων e^- του.

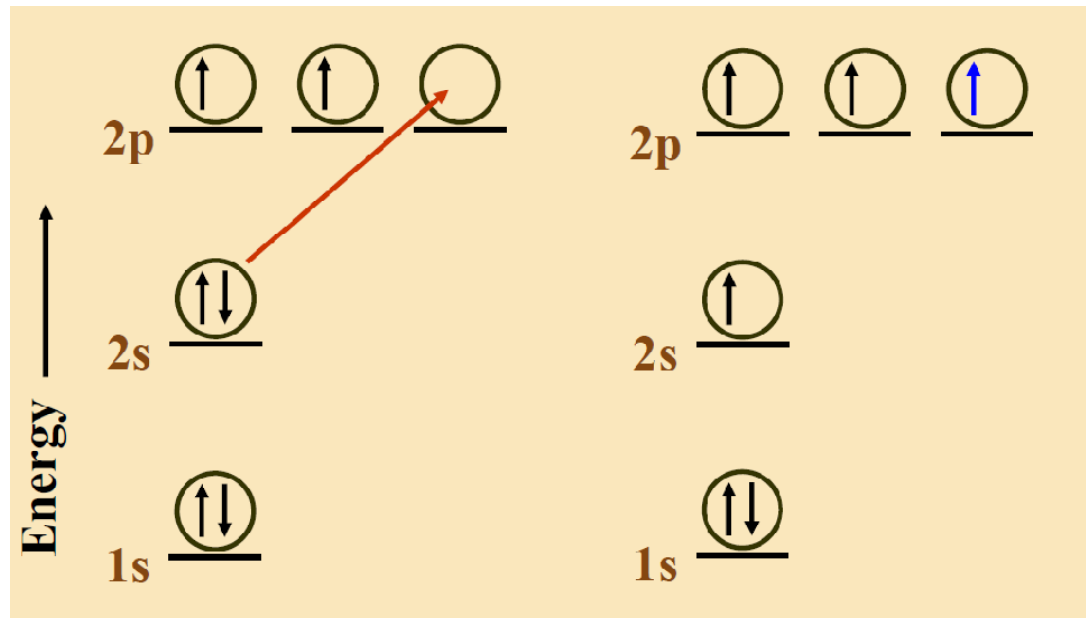
Συνεπώς, το H μπορεί να κάνει έναν δεσμό, το O δύο, το N τρεις, τα F, Cl, Br, I έναν....και ο C???

C: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ Δύο ασύζευκτα e^- , συνεπώς ΔΥΟ δεσμούς

Welcome to Hybridism...

1^ο βήμα: ο C “αποκτά” 4 ασύζευκτα e⁻ προωθώντας ένα 2s e⁻ στο κενό 2p_z τροχιακό.

ΔΙΗΓΕΡΜΕΝΗ κατάσταση



Συνεπώς (π.χ. στο CH₄) ο C θα είχε 2 ειδών δεσμούς:

3 δεσμούς από επικάλυψη 2p_C + 1s_H

1 δεσμό από επικάλυψη 2s_C + 1s_H



Όμως:

- 1) **Διαφορετική επικάλυψη** σημαίνει **διαφορετική ενέργεια δεσμών**,
- 2) Τα δύο είδη δεσμών θα είχαν **διαφορετικούς προσανατολισμούς**:

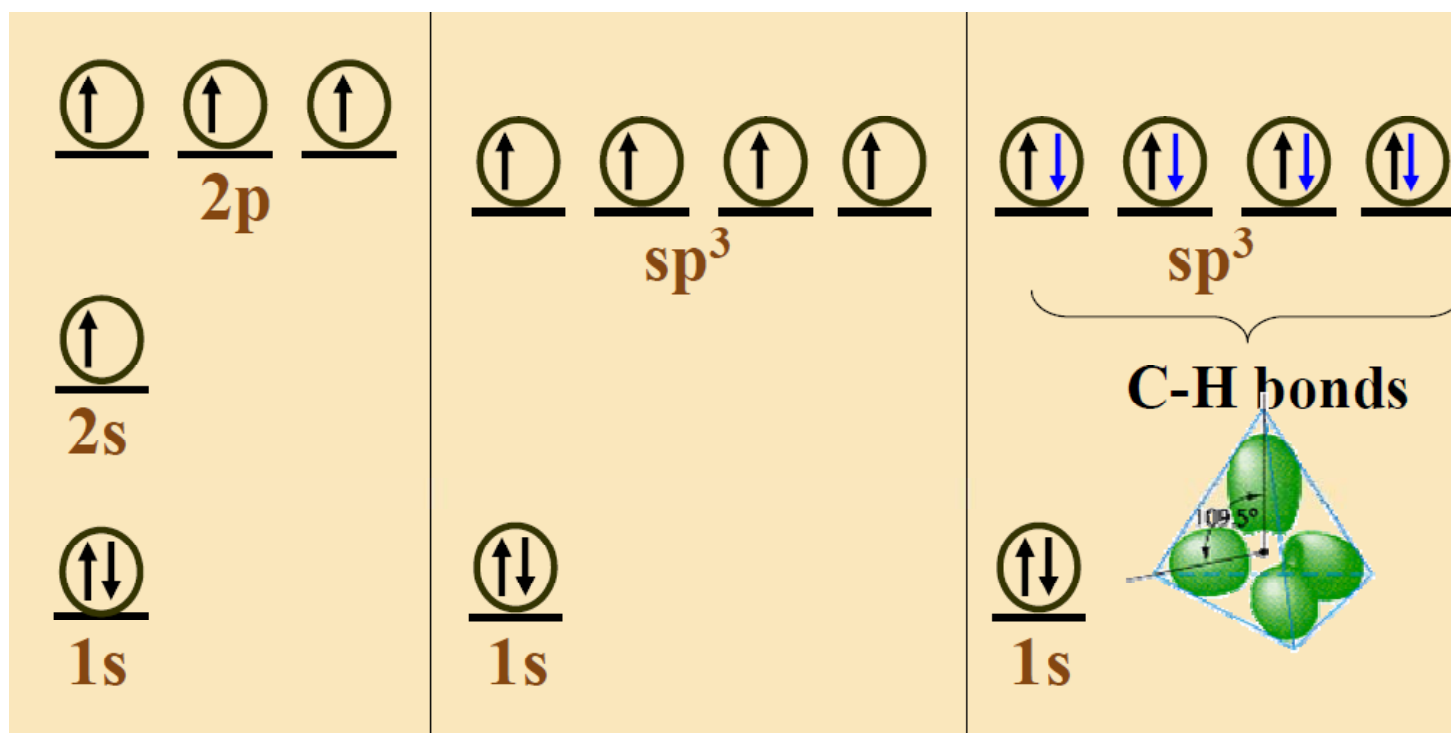
3 δεσμοί από επικάλυψη $2p_C + 1s_H$ σε 90° μεταξύ τους

1 δεσμό από επικάλυψη $2s_C + 1s_H$ σε τυχαίο προσανατολισμό

Πειραματικά όμως έχει βρεθεί ότι:

- 1) στο CH_4 υπάρχουν 4 **ΙΣΟΔΥΝΑΜΟΙ** δεσμοί,
- 2) η γεωμετρία του μορίου είναι **ΤΕΤΡΑΕΔΡΙΚΗ** (γωνία δεσμών $H-C-H = 109.28^\circ$)

Κατά τη διαδικασία του υβριδισμού, σχηματίζονται **ΝΕΑ** (υβριδικά) τροχιακά από τον συνδυασμό των τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων. Τα **νέα** αυτά τροχιακά είναι **ίσα σε αριθμό** με αυτά που συνδυάζονται για τη δημιουργία τους!



Άτομο C
(θεμελιώδης κατάσταση)

Άτομο C
(υβριδισμένο)

Άτομο C
(στο CH₄)

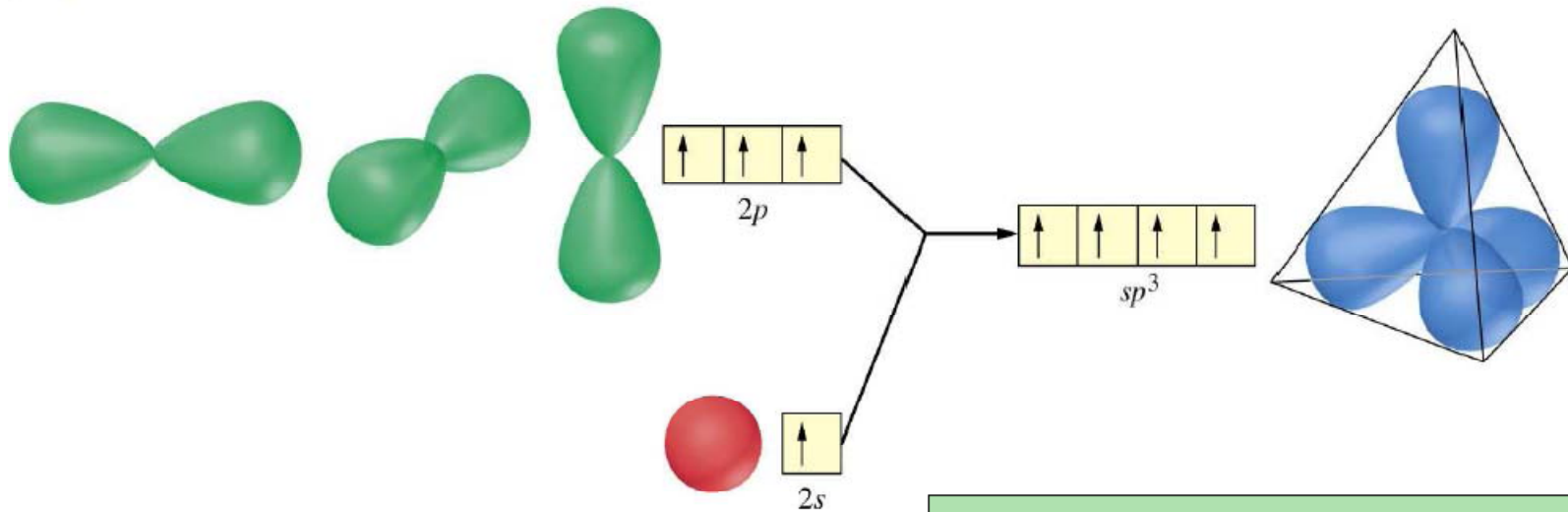
ΒΑΣΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ

- Τα εσωτερικά e^- δεν παίρνουν μέρος στον υβριδισμό
- Η ανάμιξη γίνεται ανάμεσα στα τροχιακά του ίδιου ατόμου και όχι μεταξύ των e^-
- Το υβριδισμένο (υβριδικό) τροχιακό έχει ενέργεια ενδιάμεση μεταξύ των ατομικών τροχιακών που συνδυάζονται
- Η χωρητικότητα του κάθε υβριδισμένου (υβριδικού) τροχιακού είναι 2 ηλεκτρόνια

sp^3 Υβριδισμός

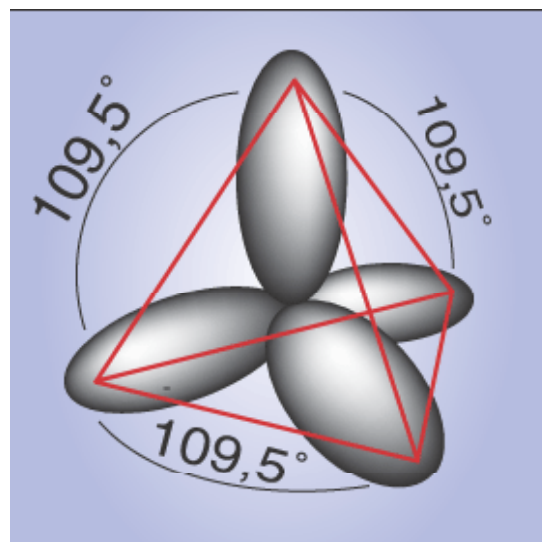
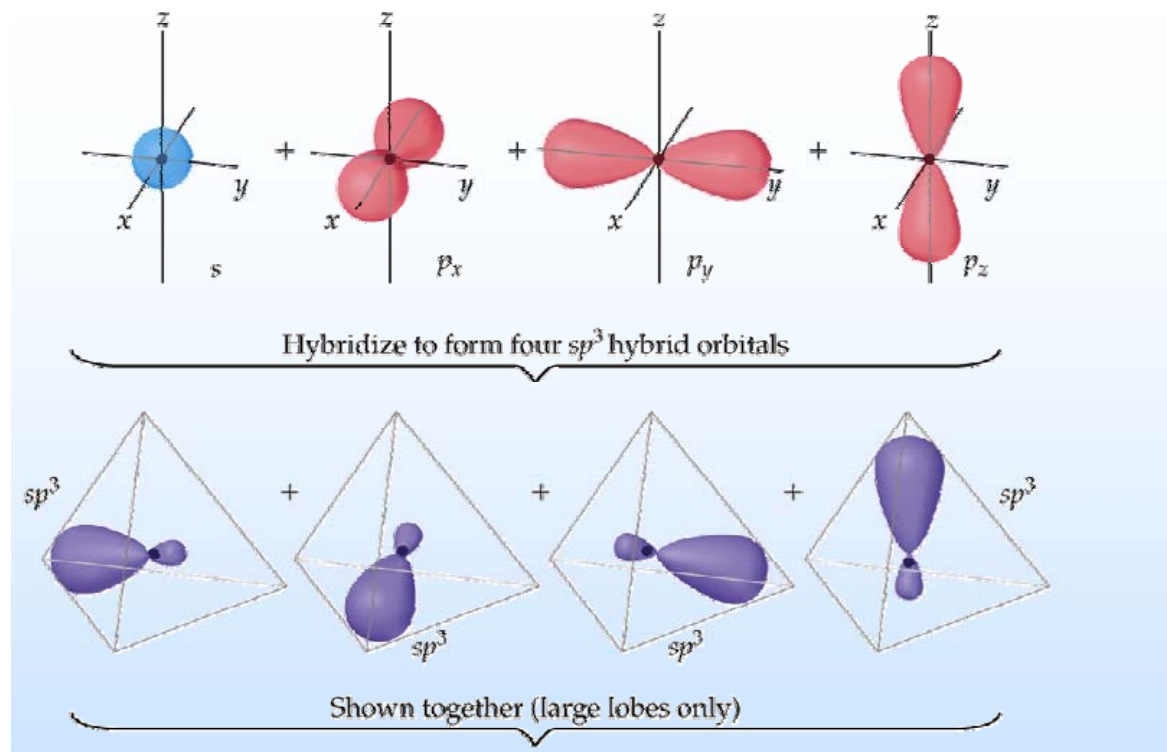


ένα sp^3 τροχιακό



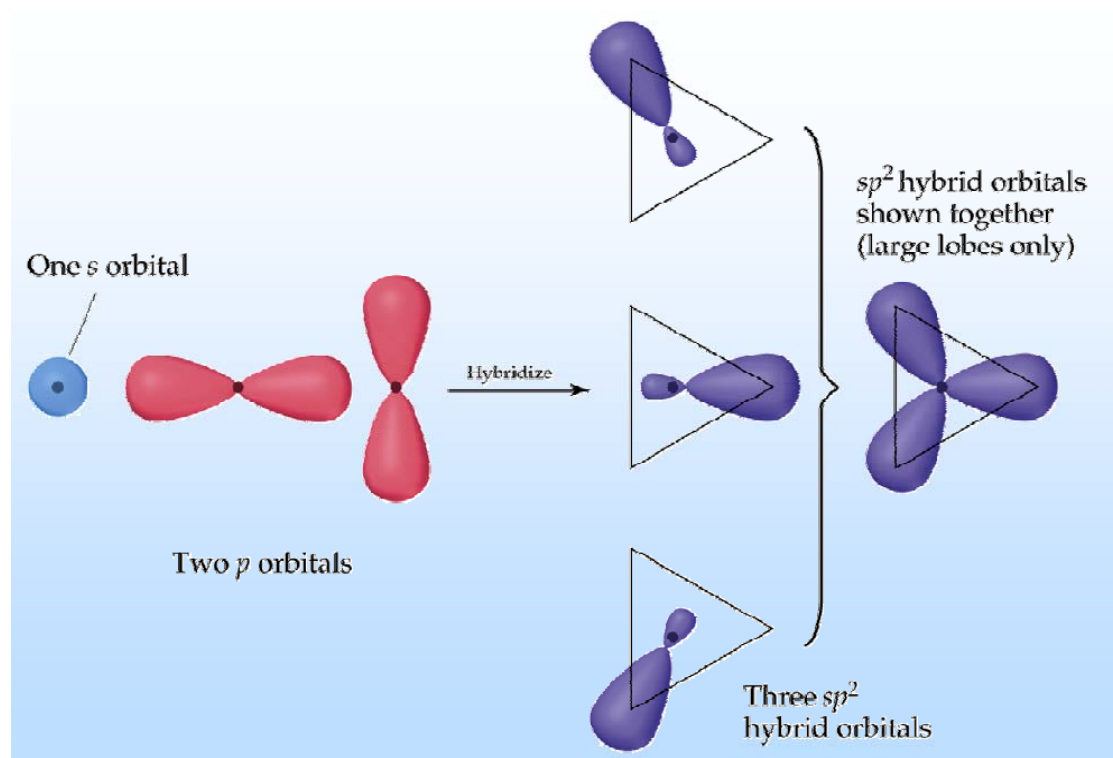
4 ατομικά τροχιακά ...

... σχηματίζουν 4 νέα υβριδισμένα
ατομικά τροχιακά.



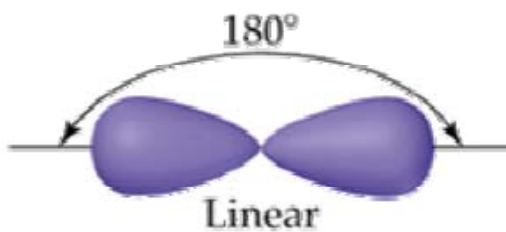
Υπάρχουν και άλλοι υβριδισμοί:

sp^2 Υβριδισμός



s, p

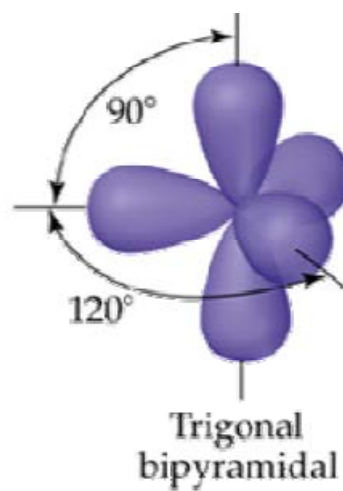
Two sp



sp

s, p, p, p, d

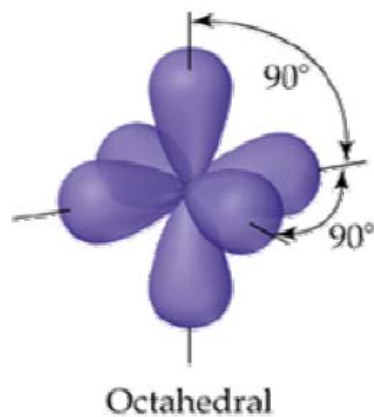
Five sp^3d



sp^3d

s, p, p, p, d, d

Six sp^3d^2



sp^3d^2

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

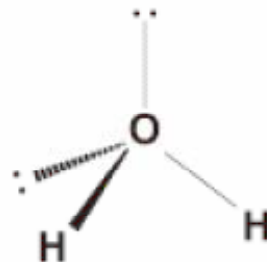
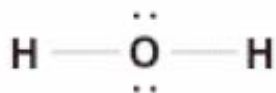
Τύπος υβριδικών τροχ.



Γεωμετρία

Για να περιγράψουμε το χημικό δεσμό ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:

- Γράφουμε τον τύπο κατά Lewis
- Προσδιορίζουμε τη μοριακή γεωμετρία με το μοντέλο VSEPR
- Από αυτήν προσδιορίζουμε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου
- Τοποθετούμε στα υβριδικά τροχιακά τα e^- σθένους του ατόμου
- Σχηματίζουμε δεσμούς επικαλύπτοντας τα υβριδικά τροχιακά με τροχιακά των άλλων ατόμων



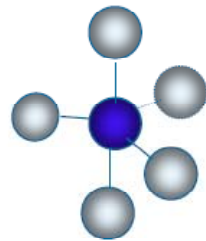
Δομή Lewis

Τετραεδρική διευθέτηση

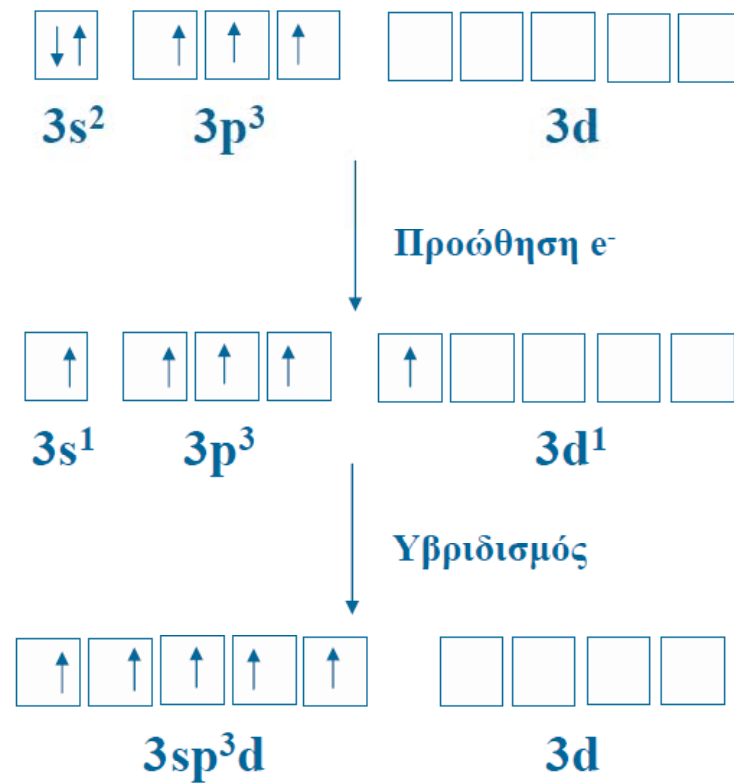
Υβριδισμός ατομικών τροχιακών του O στο H_2O :

↑ Ενέργεια ↑↓ ↑ ↑ 2p ↑↓ 2s ↑↓ 1s Άτομο O (βασική κατάσταση)	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ sp³ ↑↓ 1s Άτομο O (υβριδισμένη κατάσταση)	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ sp³ lone pairs O-H bonds ↑↓ 1s Άτομο O (στο H_2O)
--	--	---

Υβριδισμός sp^3d , PF_5



PF_5

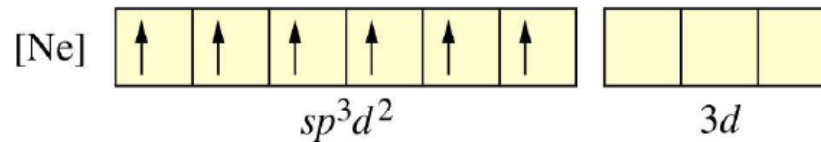
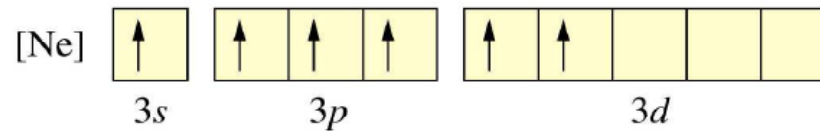
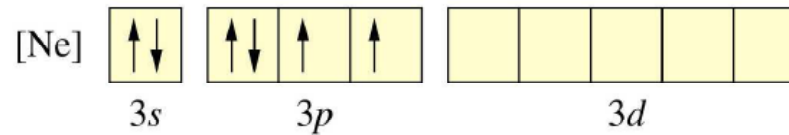


Υβριδισμός sp^3d^2

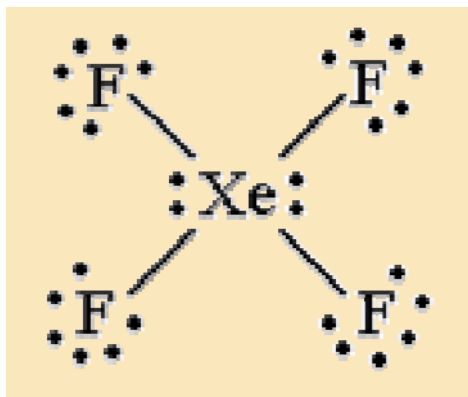


Τα $3s$ και $3p$
ηλεκτρόνια
προωθούνται στην
 $3d$ υποστοιβάδα.

Τελικά
δημιουργούνται **6**
 sp^3d^2 υβριδικά
τροχιακά.

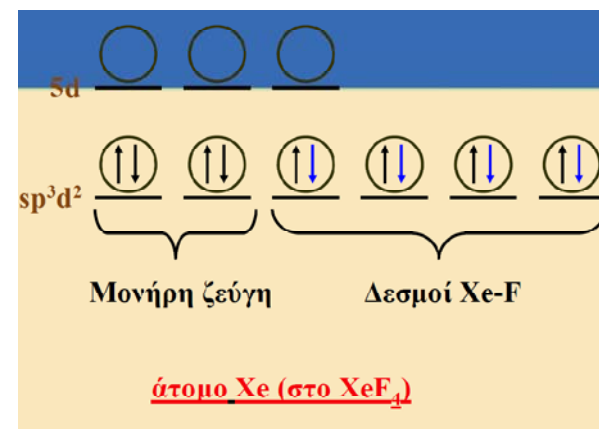
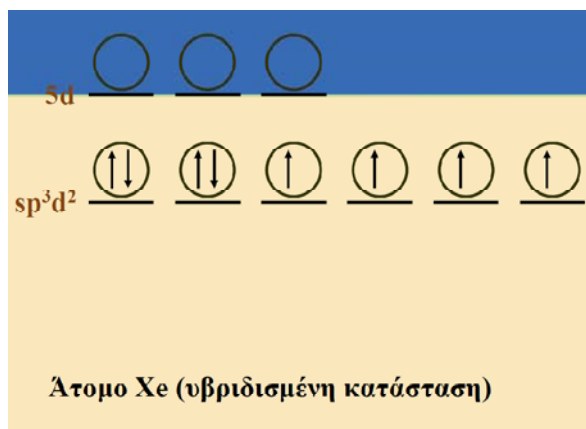
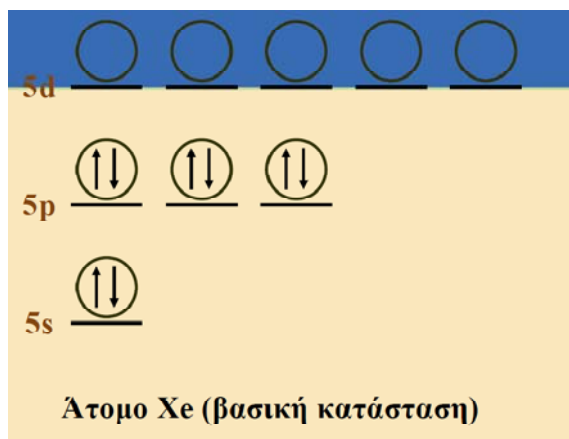


Να περιγράψετε τη δομή του XeF_4



Το Xe έχει **4** απλούς δεσμούς και **2** ζεύγη ηλεκτρονίων. Άρα απαιτούνται **6** τροχιακά... sp^3d^2

Δομή Lewis

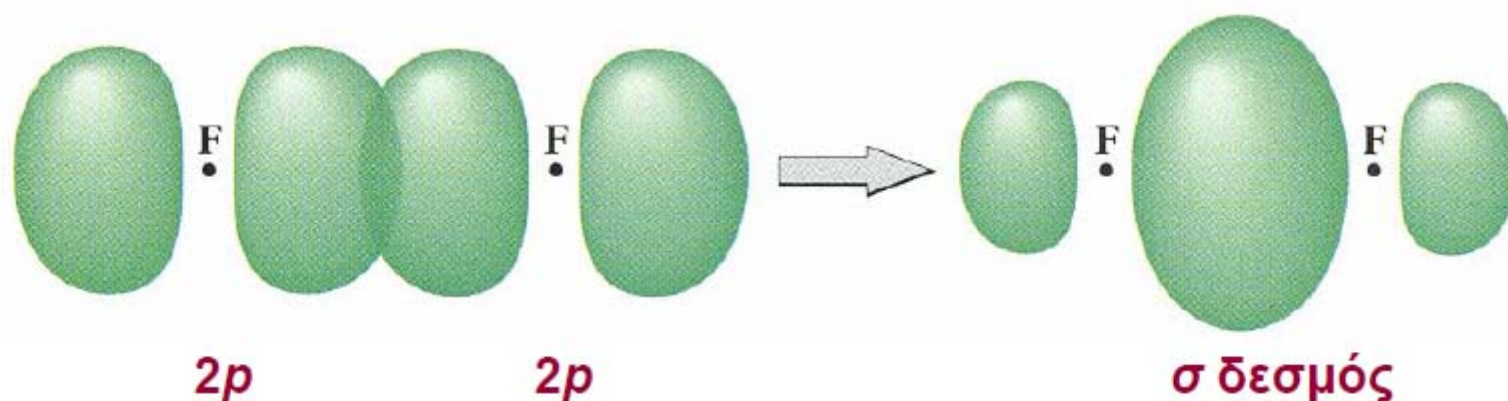
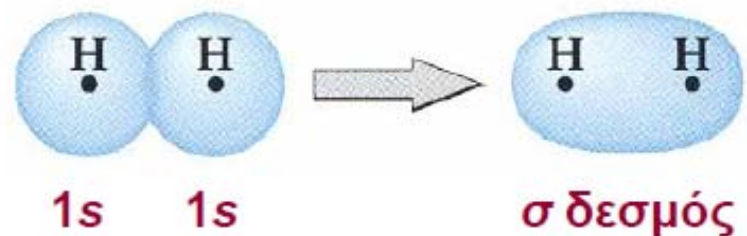


Δυο βασικοί τύποι δεσμών

Σίγμα (σ) δεσμός : είναι ένας δεσμός ο οποίος κατευθύνεται κατά μήκος του άξονα μεταξύ των πυρήνων των ατόμων

- Η ηλεκτρονική πυκνότητα έχει κυλινδρικό σχήμα κατά μήκος του άξονα του δεσμού

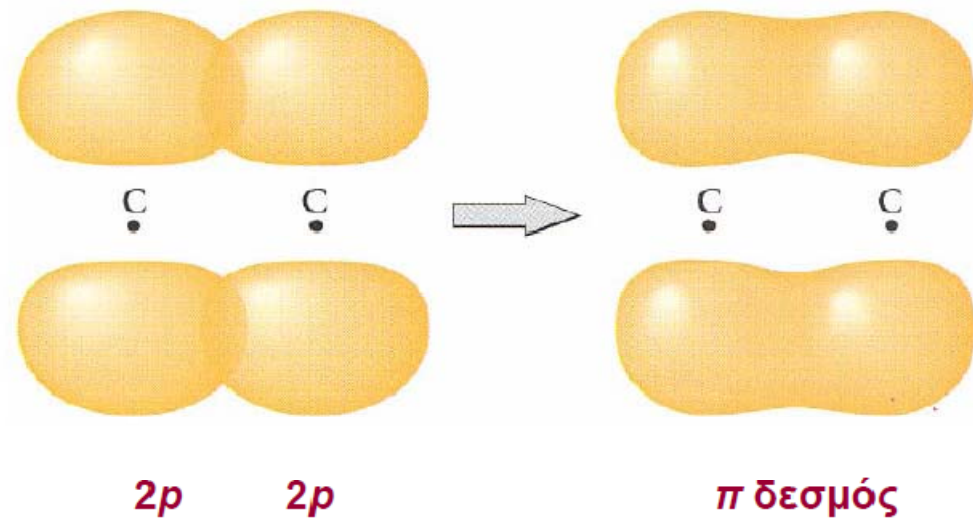
Σίγμα δεσμοί μπορούν να σχηματιστούν από την γραμμική αλληλοεπικάλυψη δύο τροχιακών

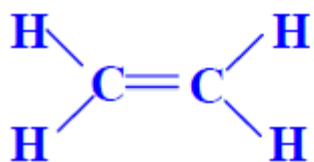


Στον π-δεσμό η ηλεκτρονική πυκνότητα ευρίσκεται επάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού

Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ότι:

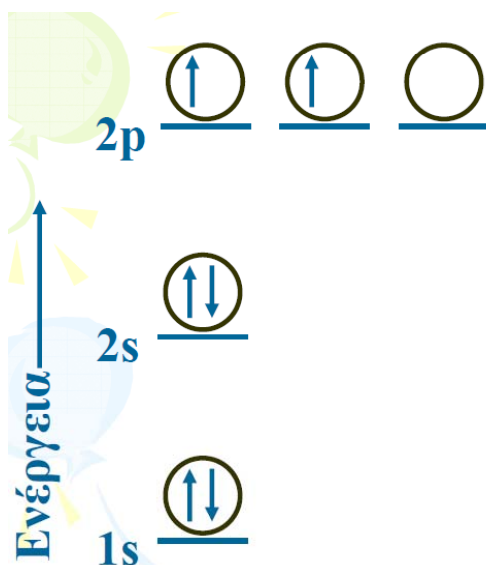
- Πριν από το σχηματισμό του π-δεσμού, προηγείται ο σχηματισμός ενός σ-δεσμού



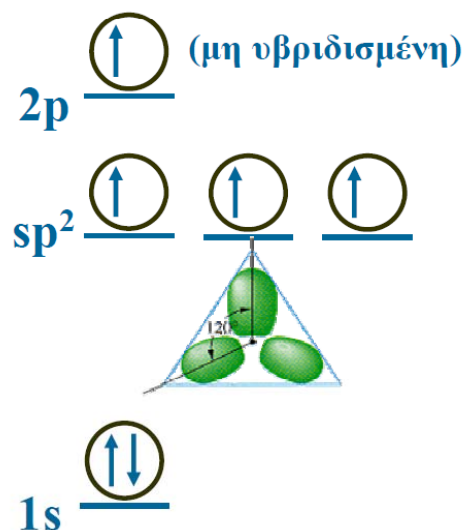


Αιθυλένιο

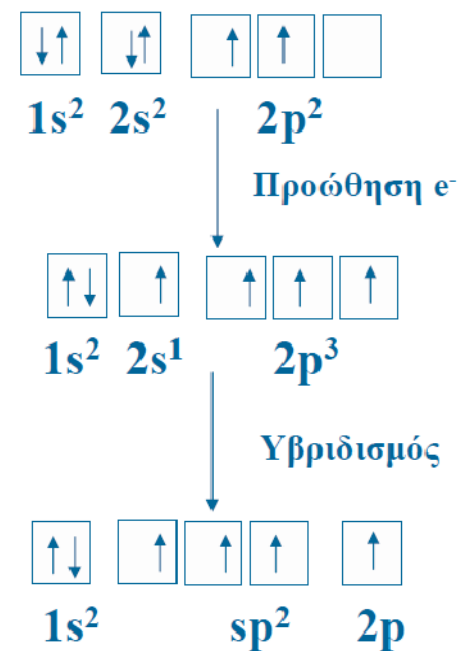
- Οι γωνίες δεσμών είναι $\approx$ επίπεδοι τριγωνικοί.
- Με sp^2 υβριδισμό και 1 ηλεκτρόνιο στο $2p$ τροχιακό

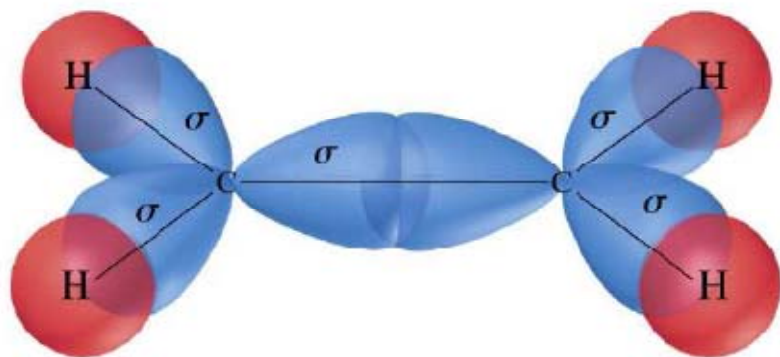


Άτομο C
(βασική κατάσταση)

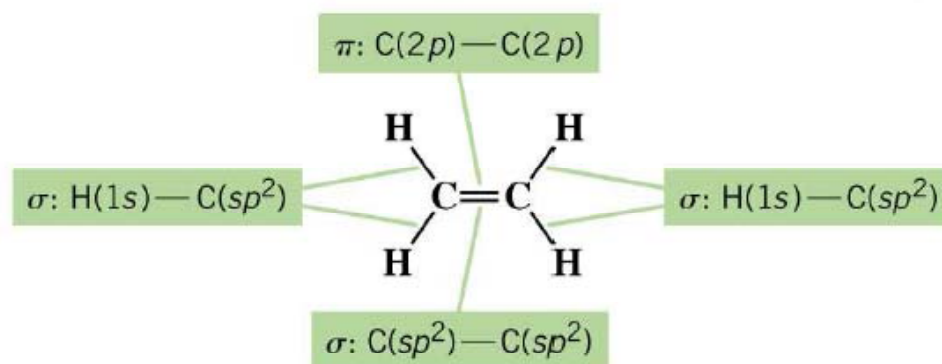
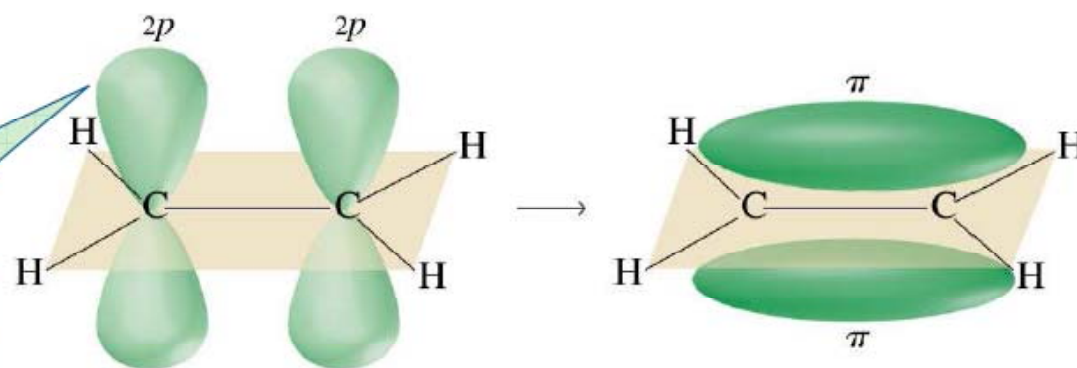


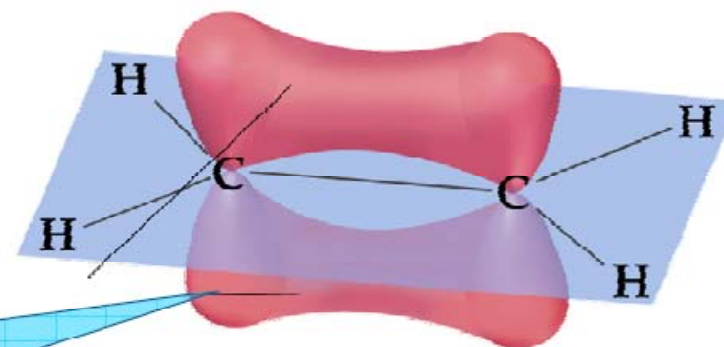
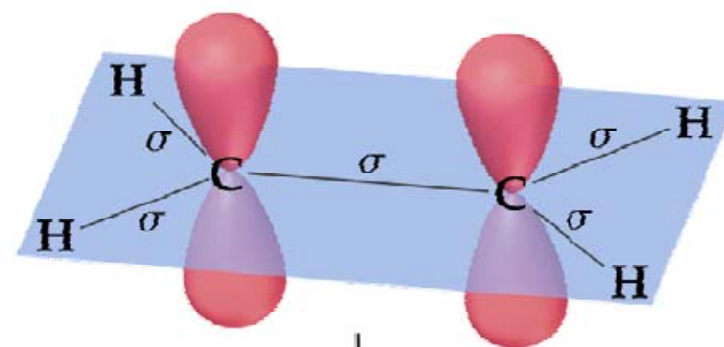
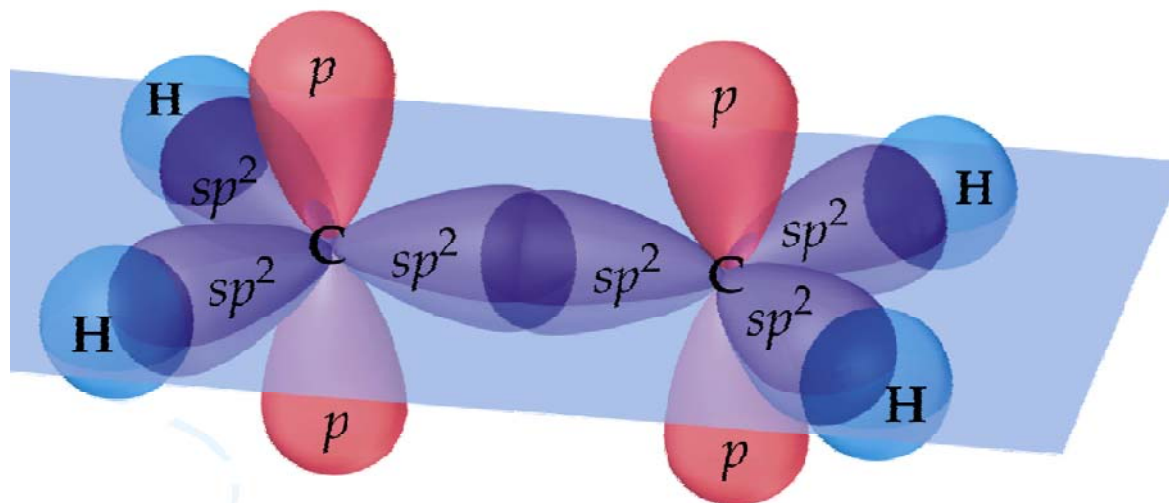
Άτομο C
(υβριδισμένη κατάσταση)





Ο π -δεσμός έχει δύο λοβούς (πάνω και κάτω από το επίπεδο) με πλευρική αλληλεπικάλυψη των $2p-2p$.



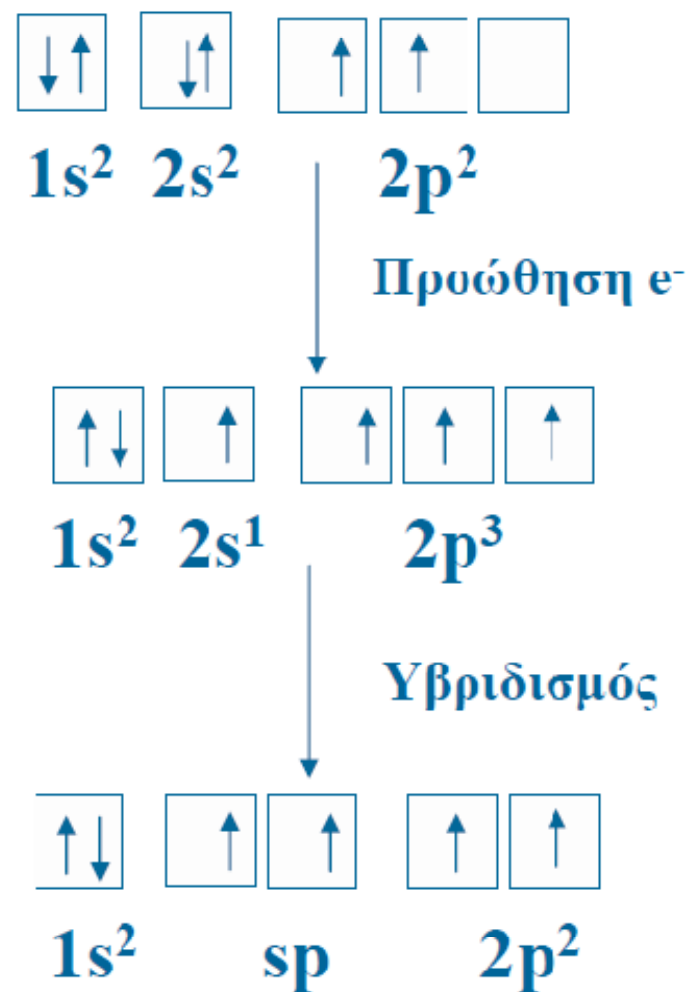


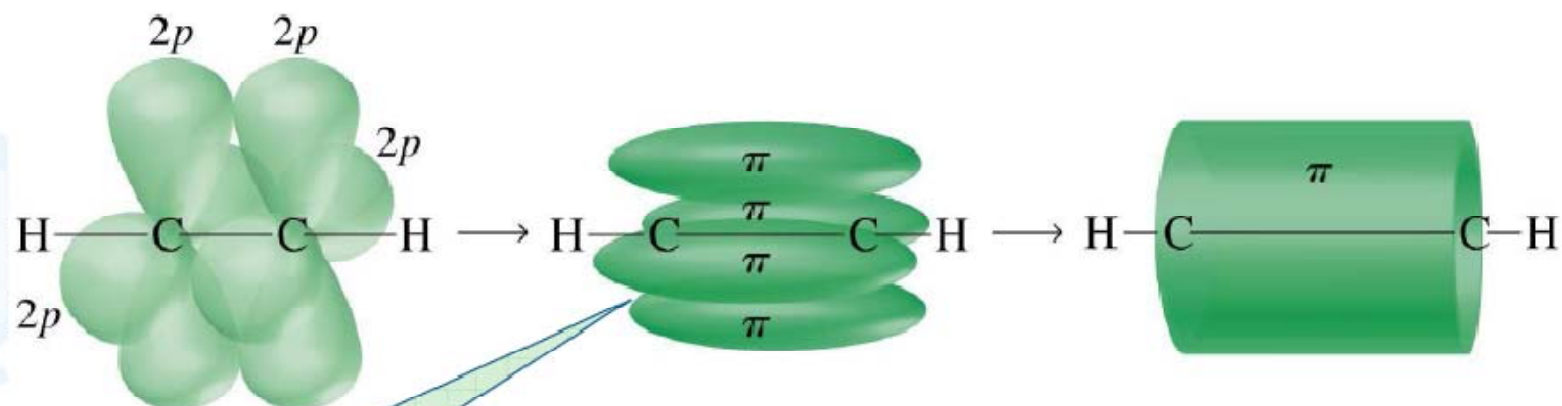
Ο π-δεσμός έχει δύο λοβούς
(πάνω και κάτω από το
επίπεδο) με πλευρική
αλληλεπικάλυψη των $2p-2p$.



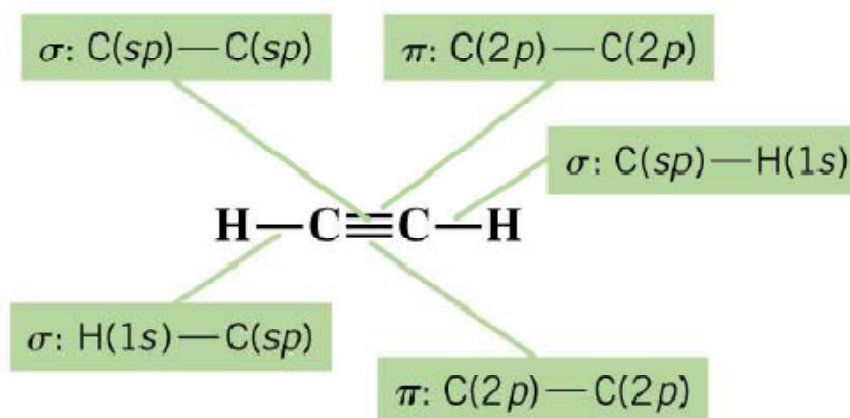
Ακετυλένιο

- Γραμμικό μόριο με sp υβριδισμό





Οι δύο π -δεσμοί
(αλληλεπικάλυψη $2p-2p$)



VSEPR – Πρόβλεψη Γεωμετρίας

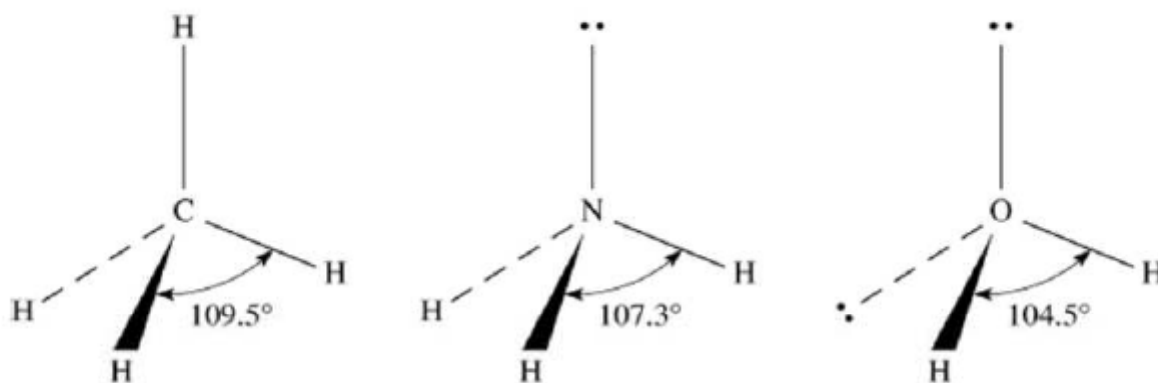
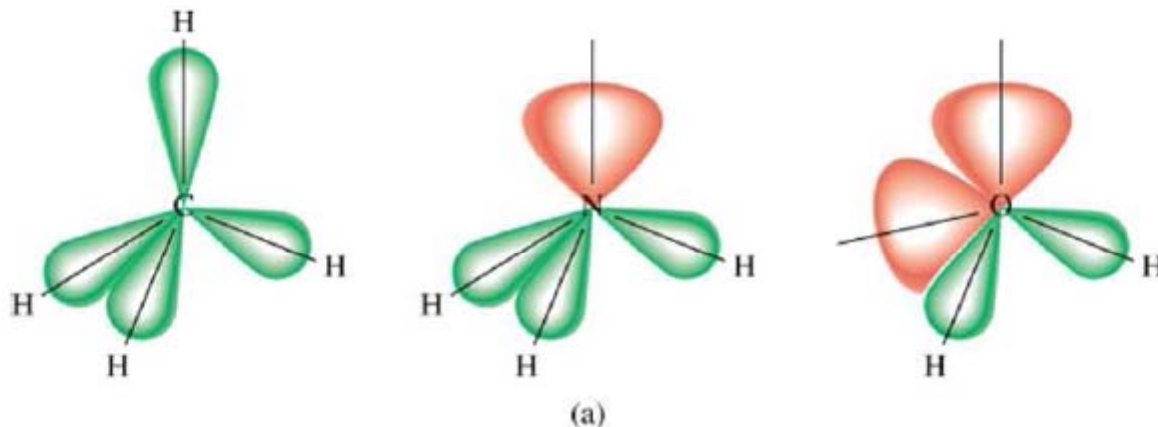
- Με τρία βασικά βήματα:
 - Σχεδιάζουμε τον τύπο Lewis
 - Εξετάζουμε το κεντρικό άτομο και καθορίζουμε πως διευθετούνται τα e^- ζεύγη έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι μεταξύ τους απώσεις
 - Οι διπλοί ή τριπλοί δεσμοί μετρούν σαν απλοί δεσμοί.
 - Εξετάζουμε τα δεσμικά και τα μη δεσμικά ζεύγη e^- και λαμβάνουμε υπ' όψη ότι οι απώσεις μεταξύ των μη δεσμικών e^- είναι μεγαλύτερες σε σχέση με τα δεσμικά ζεύγη και αποφασίζουμε για τις γωνίες των δεσμών

Οι αποκλίσεις των γωνιών δεσμών από τις ιδανικές τιμές είναι συχνά προβλέψιμες.

- Ενα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων απαιτεί περισσότερο χώρο από ένα δεσμικό ζεύγος (το μονήρες έλκεται από ένα πυρήνα, ενώ το δεσμικό ζεύγος από δύο).
- Οι πολλαπλοί δεσμοί διεκδικούν περισσότερο χώρο από ό,τι οι απλοί δεσμοί λόγω του μεγαλύτερου αριθμού ηλεκτρονίων.

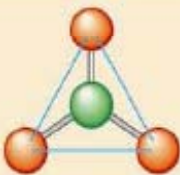
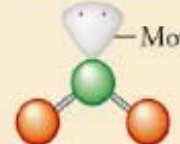
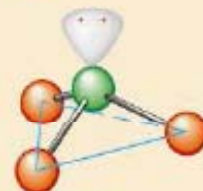
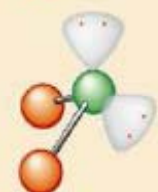
VSEPR - Γωνίες δεσμών και η επίδραση των μονήρων ηλεκτρονίων

Θεωρείστε τις γωνίες δεσμών των: CH_4 , NH_3 και H_2O .

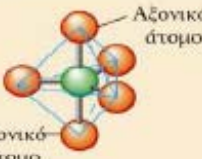
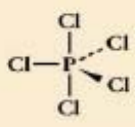
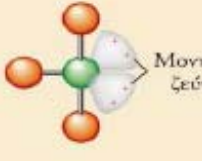
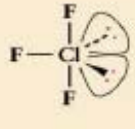
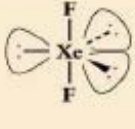
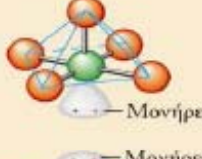


Άπωση δεσμικών ζευγών e^- με δεσμικά ζεύγη	Άπωση μη δεσμικών ζευγών e^- με δεσμικά ζεύγη	Άπωση Μη δεσμικών ζευγών e^- με μη δεσμικά ζεύγη

VSEPR - Κεντρικό άτομο με 2, 3 ή 4 ηλεκτρονικά ζεύγη

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΖΕΥΓΗ			ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Συνολικά	Λεσμικά	Μονήρη			
2	2	0	Γραμμική	Γραμμική AX_2	 BeF_2 $F - Be - F$
3	$\left\{ \begin{array}{l} 3 \\ 2 \end{array} \right.$	0	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική AX_3	 BF_3 $\begin{array}{c} F \\ \\ F - B - F \end{array}$
		1		Κεκαμμένη (ή γωνιακή) AX_2	 Μονήρες ζεύγος SO_2 $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ O - S - O \end{array}$
		2			
4	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 2 \end{array} \right.$	0	Τετραεδρική	Τετραεδρική AX_4	 CH_4 $\begin{array}{c} H \\ \\ H - C - H \\ \\ H \end{array}$
		1		Τριγωνική πυραμидική AX_3	 NH_3 $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ H - N - H \\ \\ H \end{array}$
		2		Κεκαμμένη (ή γωνιακή) AX_2	 H_2O $\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \\ H - O - H \\ \cdot\cdot \end{array}$

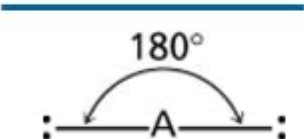
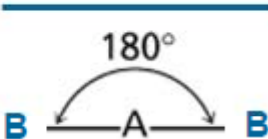
VSEPR - Κεντρικό άτομο με 5 ή 6 ηλεκτρονικά ζεύγη

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΖΕΥΓΗ			ΔΙΕΥΘΕΤΗΣΗ ΖΕΥΓΩΝ	ΜΟΡΙΑΚΗ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ
Συνολικά	Λεσμικά	Μονήρη			
5	5	0	Τριγωνική διπυραμιδική	 Τριγωνική διπυραμιδική AX_5 Αξονικό άτομο	PCl_5 
	4	1		 Παραμορφωμένο τετράεδρο AX_4 Μονήρες ζεύγος	SF_4 
	3	2		 Σχήματος T AX_3 Μονήρη ζεύγη	ClF_3 
	2	3		 Γραμμική AX_2 Μονήρες ζεύγος	XeF_2 
6	6	0	Οκταεδρική	 Οκταεδρική AX_6	SF_6 
	5	1		 Τετραγωνική πυραμιδική AX_5 Μονήρες ζεύγος	IF_5 
	4	2		 Επίπεδη τετραγωνική AX_4 Μονήρες ζεύγος	XeF_4 

Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

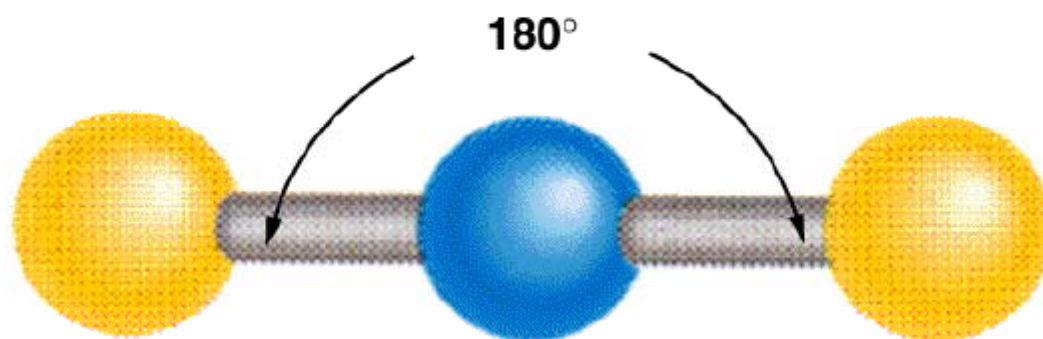
Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας από τις ηλεκτροστατικές απώσεις μεταξύ ηλεκτρονικών ζευγών (δεσμικών και μονήρων).

Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_2	2	0		

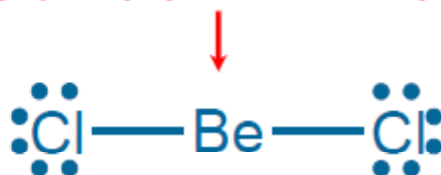
Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Beryllium Chloride



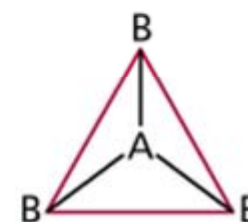
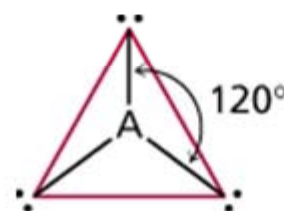
0 μονήρη ζεύγη στο κεντρικό άτομο



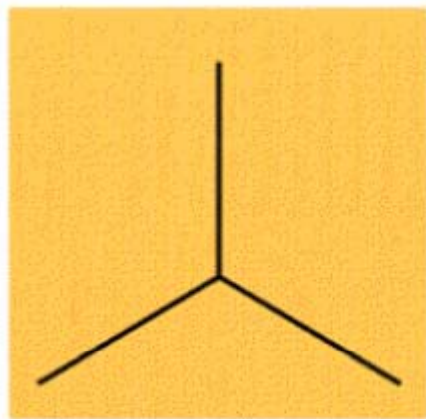
Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

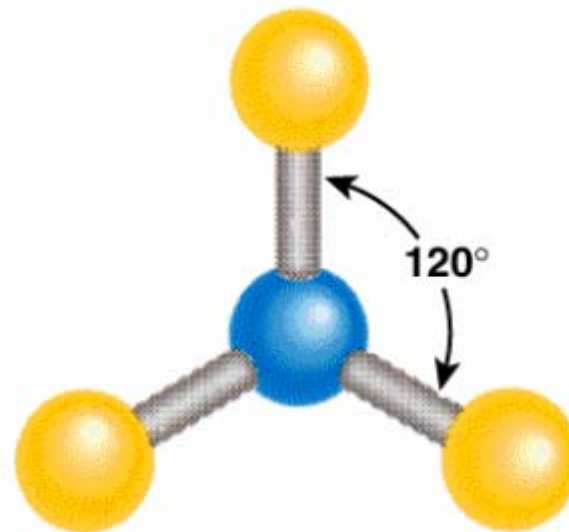
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_2	2	0	Γραμμική	Γραμμική
AB_3	3	0		



Boron Trifluoride

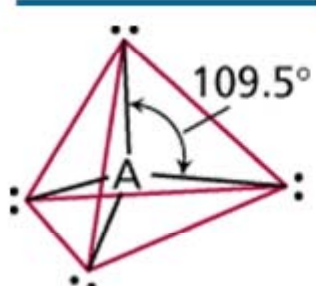
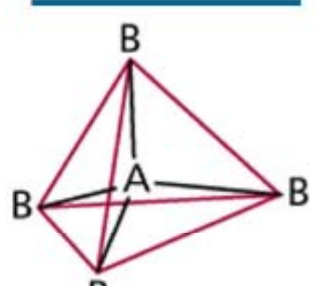


Γραμμικό

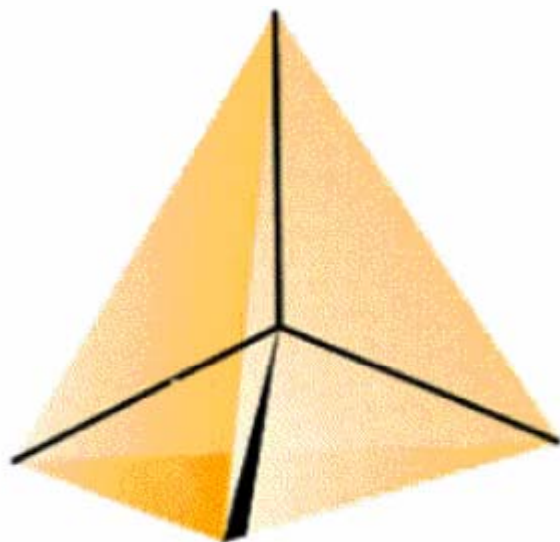


Μοντέλο VSEPR

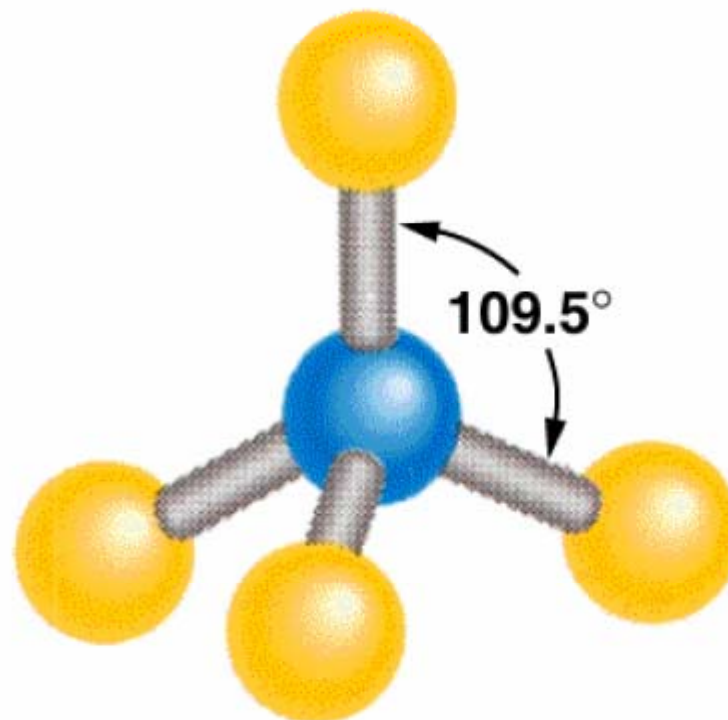
Valence Shell Electron Pair Repulsion

Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_2	2	0	Γραμμική	Γραμμική
AB_3	3	0	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική
AB_4	4	0		

Μεθάνιο



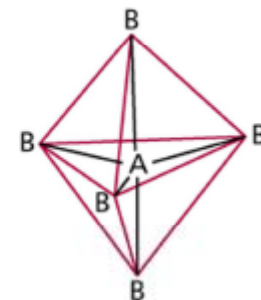
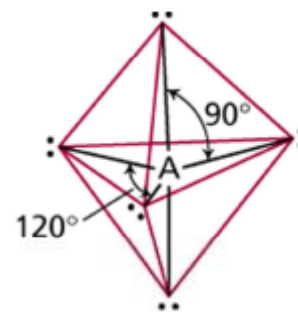
Τετραεδρική



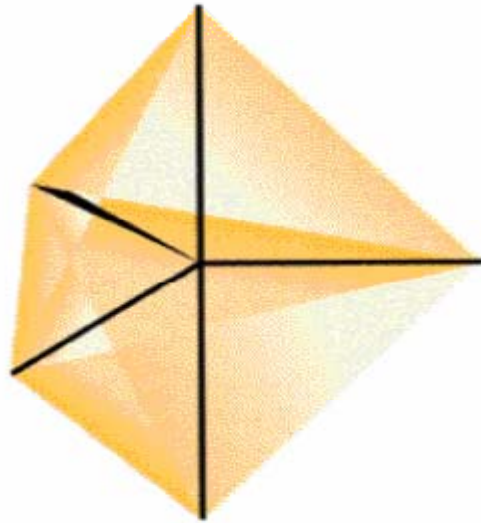
Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

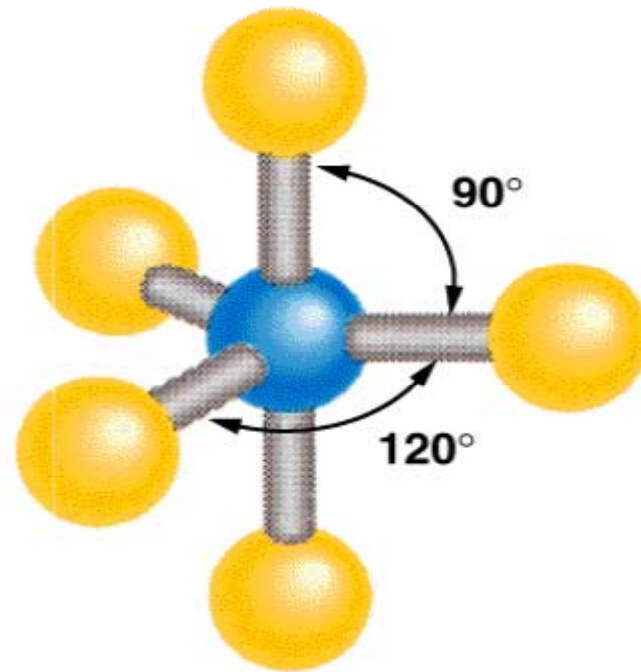
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_2	2	0	Γραμμική	Γραμμική
AB_3	3	0	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική
AB_4	4	0	Τετραεδρική	Τετραεδρική
AB_5	5	0		



Phosphorus Pentachloride



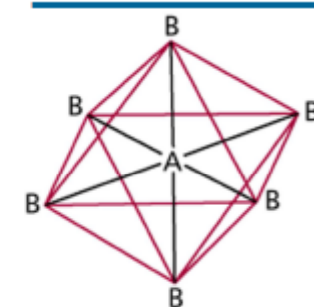
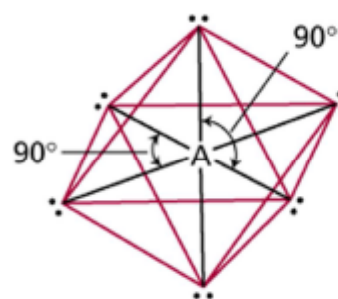
Τριγωνική διπυραμидική



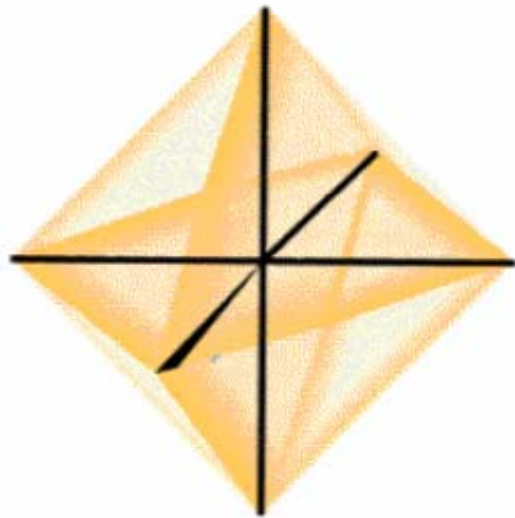
Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

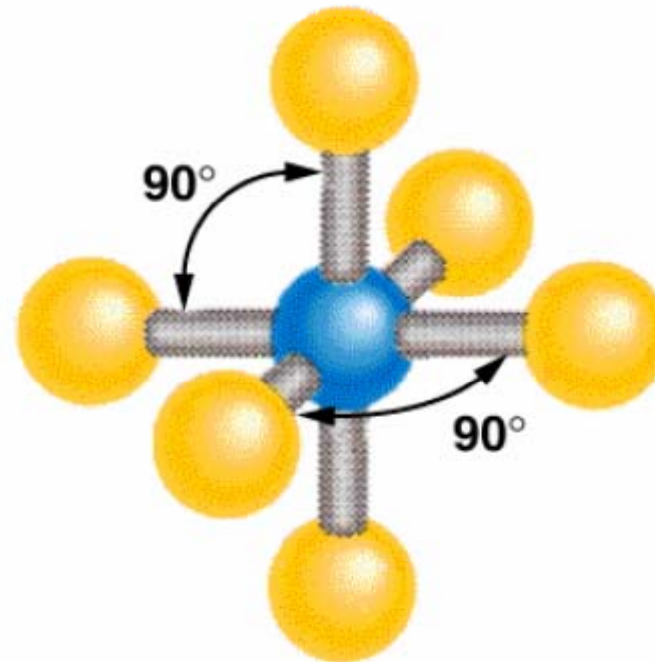
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_2	2	0	Γραμμική	Γραμμική
AB_3	3	0	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική
AB_4	4	0	Τετραεδρική	Τετραεδρική
AB_5	5	0	Τριγωνική διπυραμيدική	Τριγωνική διπυραμيدική
AB_6	6	0		



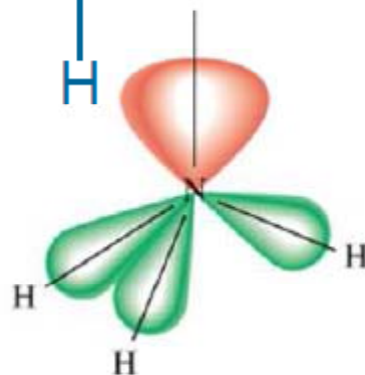
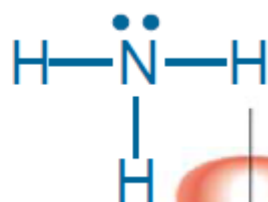
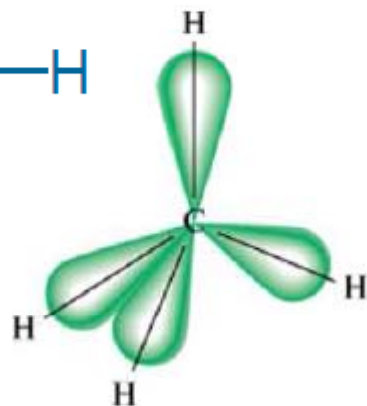
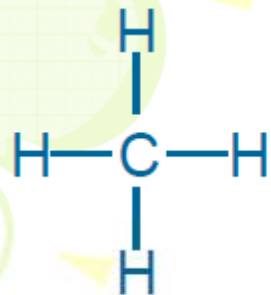
Sulfur Hexafluoride



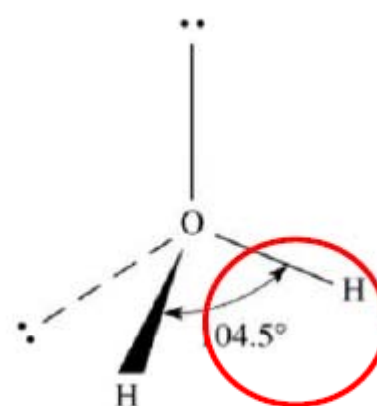
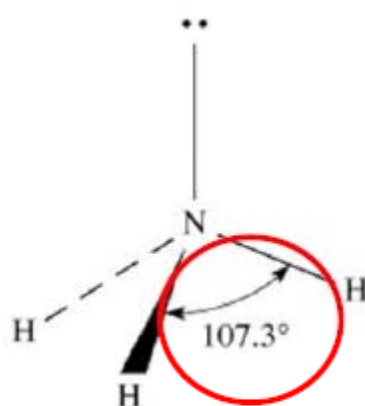
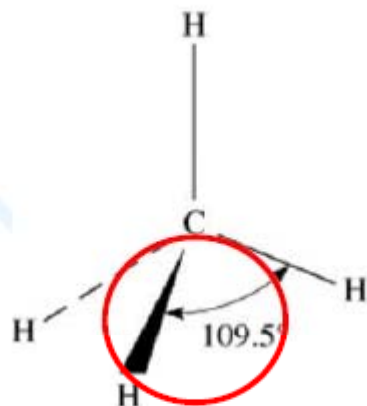
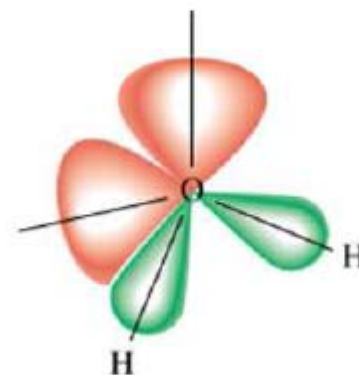
Οκταεδρική



Αποτέλεσμα μη δεσμικών (μονήρων) ζευγών ηλεκτρονίων



(a)



Άπωση

δεσμικών ζευγών e- < με δεσμικά ζεύγη

Άπωση

μη δεσμικών ζευγών e- < με δεσμικά ζεύγη

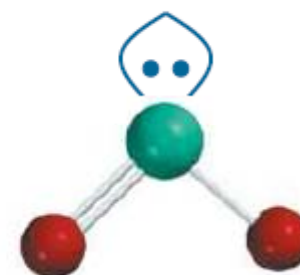
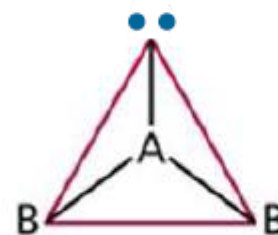
Άπωση

μη δεσμικών ζευγών e- με μη δεσμικά ζεύγη

Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

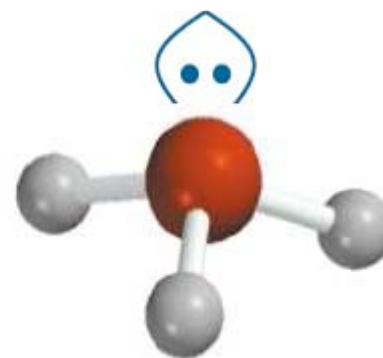
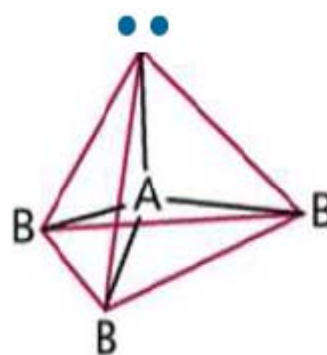
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_3	3	0	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική
AB_2E	2	1	Επίπεδη τριγωνική	Κεκαμένη



Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

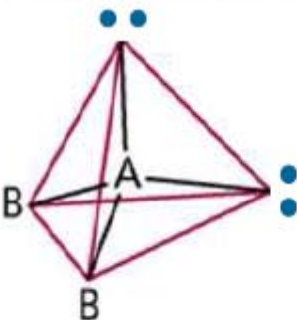
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_4	4	0	Τετραεδρική	Τετραεδρική
AB_3E	3	1	Τετραεδρική	Τριγωνική πυραμιδική

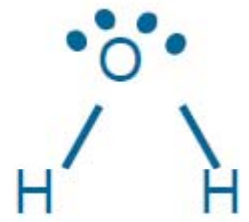


Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_4	4	0	Τετραεδρική	Τετραεδρική
AB_3E	3	1	Τετραεδρική	Τριγωνική πυραμιδική
AB_2E_2	2	2	Τετραεδρική	Κεκαμένη

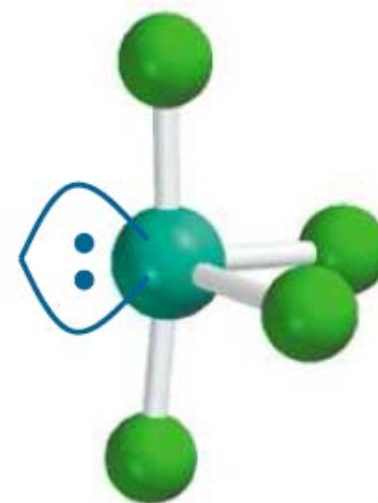
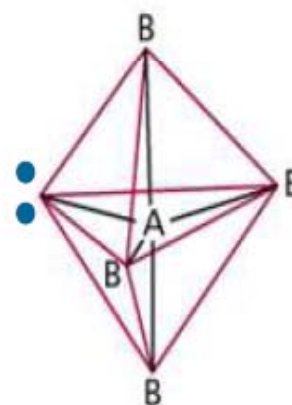




Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

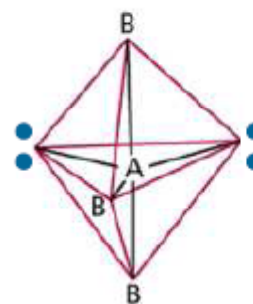
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_5	5	0	Τριγωνική πυραμιδική	Τριγωνική πυραμιδική
AB_4E	4	1	Τριγωνική πυραμιδική	Παραμορφωμένο τετράεδρο



Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

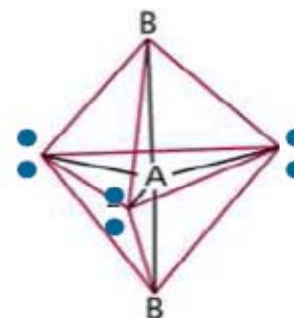
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_5	5	0	Τριγωνική πυραμιδική	Τριγωνική πυραμιδική
AB_4E	4	1	Τριγωνική πυραμιδική	Παραμορφω- μένο τετράεδρο
AB_3E_2	3	2	Τριγωνική πυραμιδική	Σχήματος T



Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

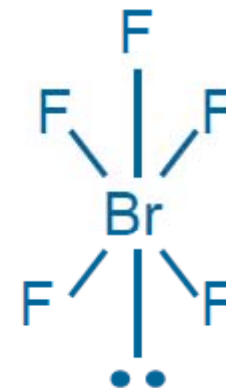
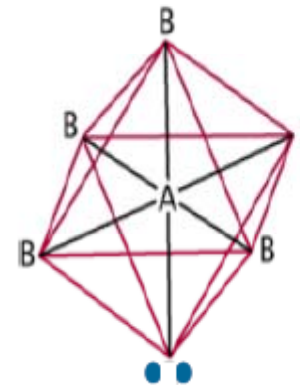
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών Τριγωνική διπυραμιδική	Μοριακή Γεωμετρία Τριγωνική διπυραμιδική
AB_5	5	0		
AB_4E	4	1	Τριγωνική διπυραμιδική	Παραμορφω- μένο τετράεδρο
AB_3E_2	3	2	Τριγωνική διπυραμιδική	Σχήματος T
AB_2E_3	2	3	Τριγωνική διπυραμιδική	Γραμμική



Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

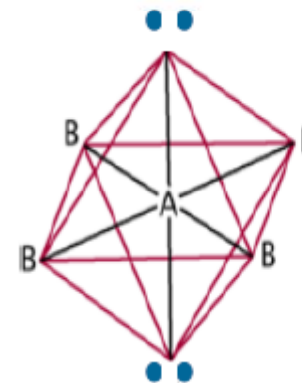
Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_6	6	0	Οκταεδρική	Οκταεδρική
AB_5E	5	1	Οκταεδρική	Τετραγωνική πυραμιδική



Μοντέλο VSEPR

Valence Shell Electron Pair Repulsion

Κατηγορία	δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη	μονήρη ηλεκτρονικά ζεύγη	Διευθέτηση ζευγών	Μοριακή Γεωμετρία
AB_6	6	0	Οκταεδρική	Οκταεδρική
AB_5E	5	1	Οκταεδρική	Τετραγωνική πυραμιδική
AB_4E_2	4	2	Οκταεδρική	Επίπεδη τετραγωνική



Βήματα για την πρόβλεψη της μοριακής γεωμετρίας

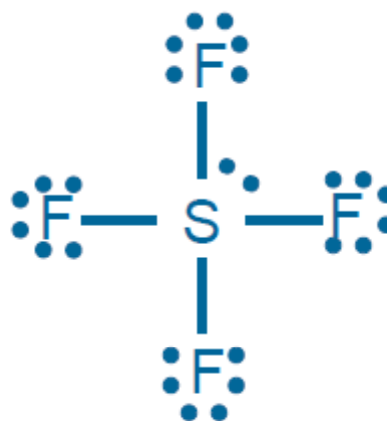
1. Από τον τύπο Lewis βρίσκουμε τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων γύρω από το κεντρικό άτομο.
2. Διευθετούμε τα ηλεκτρονικά ζεύγη.
3. Οδηγούμαστε στη μοριακή γεωμετρία από τις κατευθύνσεις των δεσμικών ζευγών.

Ποιές είναι οι μοριακές γεωμετρίες των: SO_2 and SF_4 ?



AB_2E

Κεκαμένη ή
γωνιακή

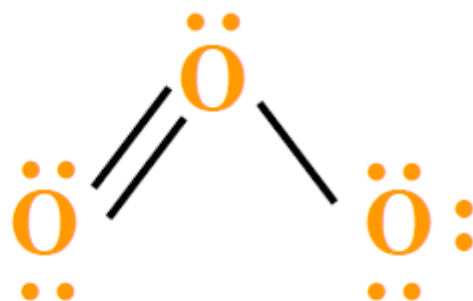


AB_4E

Παραμορφωμένο
τετράεδρο

Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας

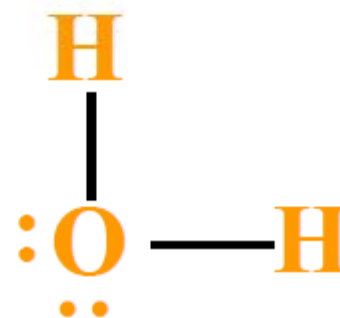
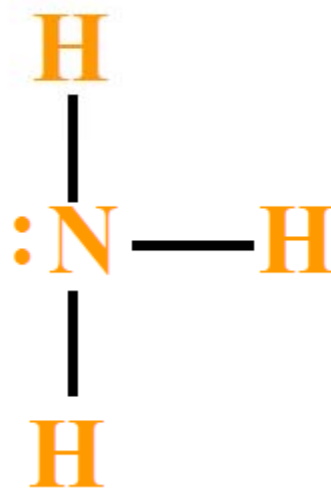
- 3 ηλεκτρονικά ζεύγη (Επίπεδη τριγωνική).



Κεκαμένη ή γωνιακή

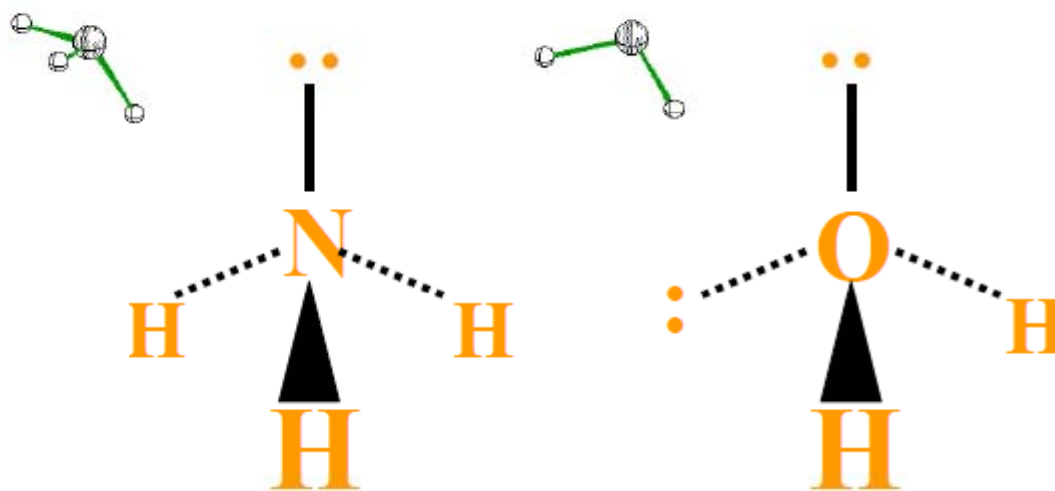
Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας

- 4 ηλεκτρονικά ζεύγη (**Τετραεδρική διευσθέτηση**).



Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας

4 ηλεκτρονικά ζεύγη (Τετραεδρική
διευθέτηση).

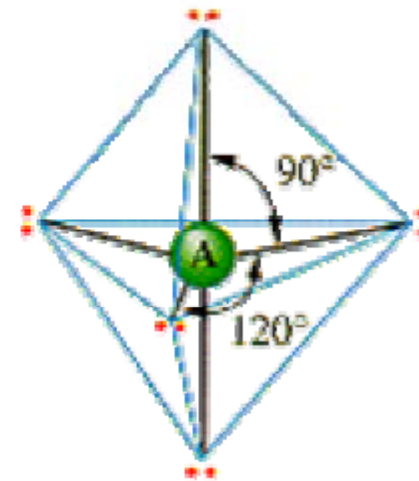
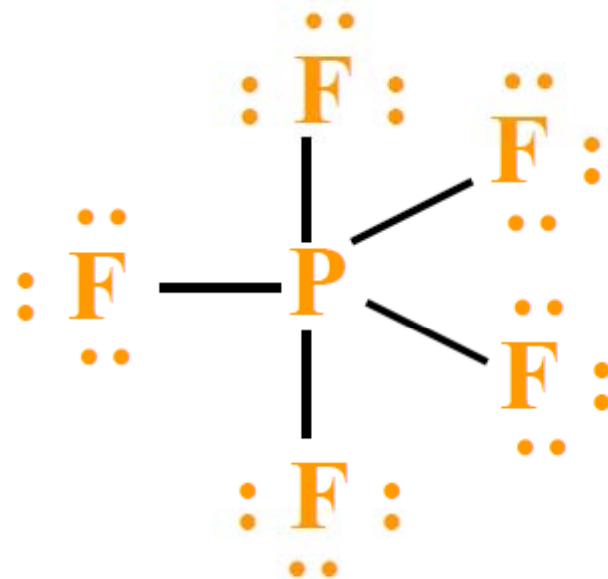


Τριγωνική
πυραμιδική

Γωνιακή

Πρόβλεψη μοριακής γεωμετρίας

5 ηλεκτρονικά ζεύγη (τριγωνική διπυραμιδική).

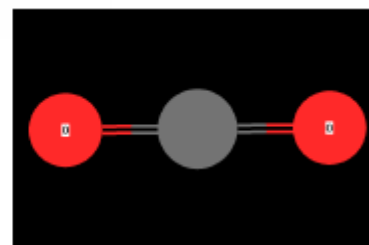
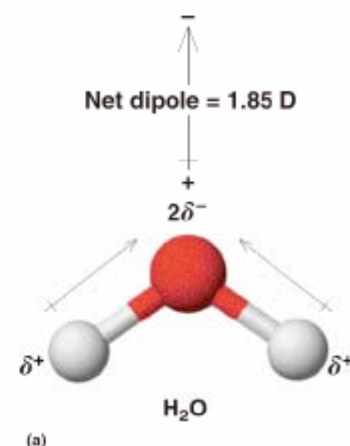


- Γωνίες δεσμών 90° and 120°.

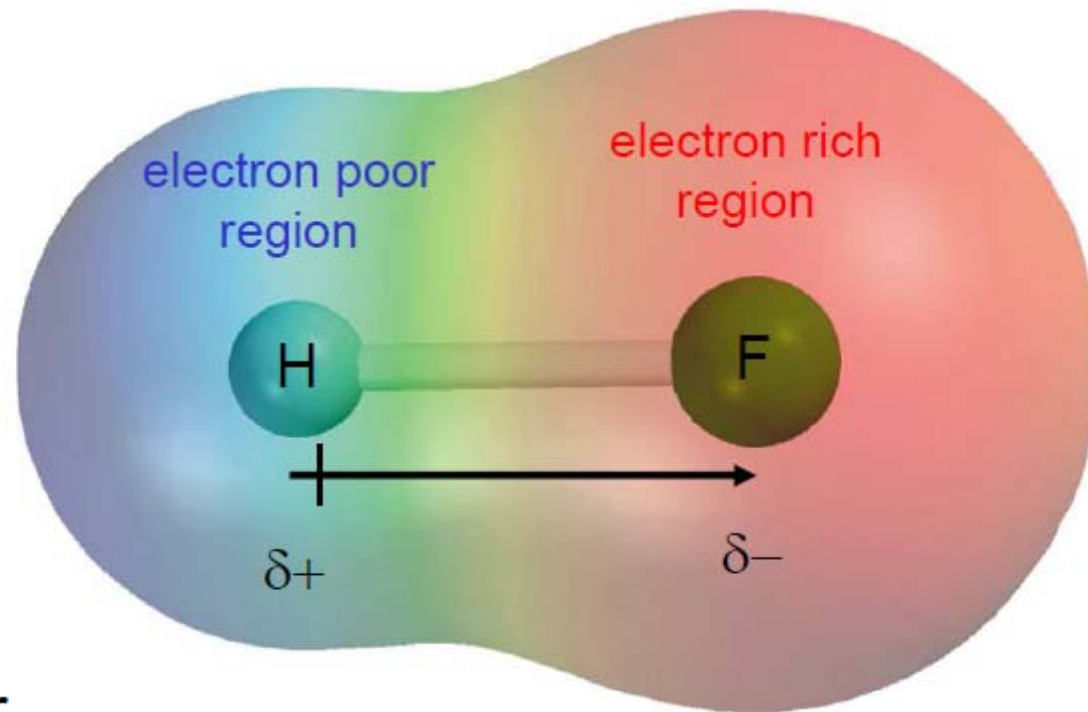
Διπολική Ροπή και Μοριακή Γεωμετρία

- Οι προβλέψεις του μοντέλου **VSEPR** μπορούν να επιβεβαιωθούν με μετρήσεις διπολικής ροπής
- Η διπολική ροπή μετρά ποσοτικά τον διαχωρισμό φορτίων σε ένα μόριο
 - μετρείται σε μονάδες **Debye*** (**D**)
 - $1 D = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$
- Οι μετρήσεις διπολικών ροπών στηρίζονται στο ότι τα πολικά μόρια προσανατολίζονται μέσα σε ένα ηλεκτρικό πεδίο

* **Peter Joseph William Debye (1884-1966)**
Αμερικανός Φυσικοχημικός. Μεγάλη η συνεισφορά του στη μελέτη της μοριακής δομής, χημείας πολυμερών, ακτίνων Χ, και ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων. Βραβείο Nobel στη Χημεία το 1936.



Διπολική ροπή και πολικά μόρια



$$\mu = Q \times r$$

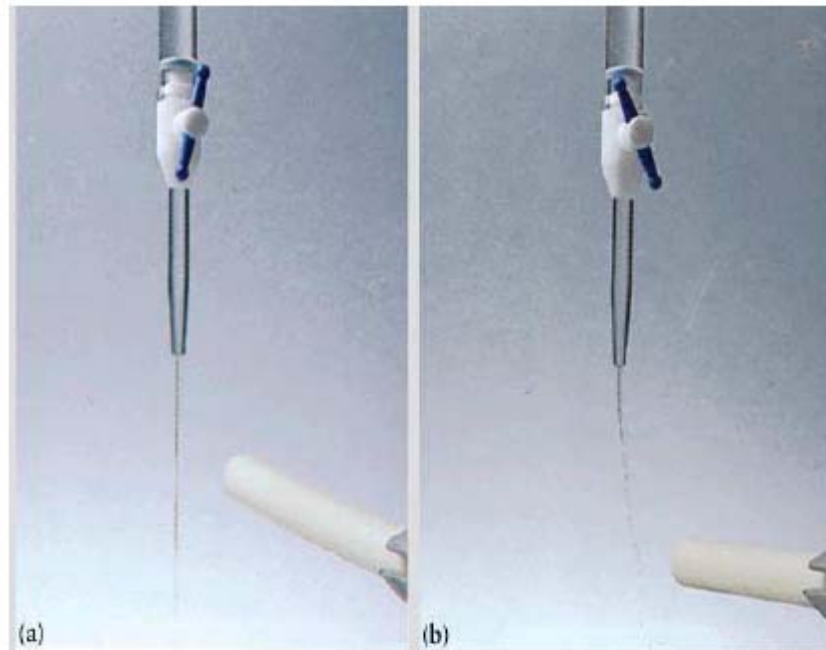
Q είναι το φορτίο

r είναι η απόσταση

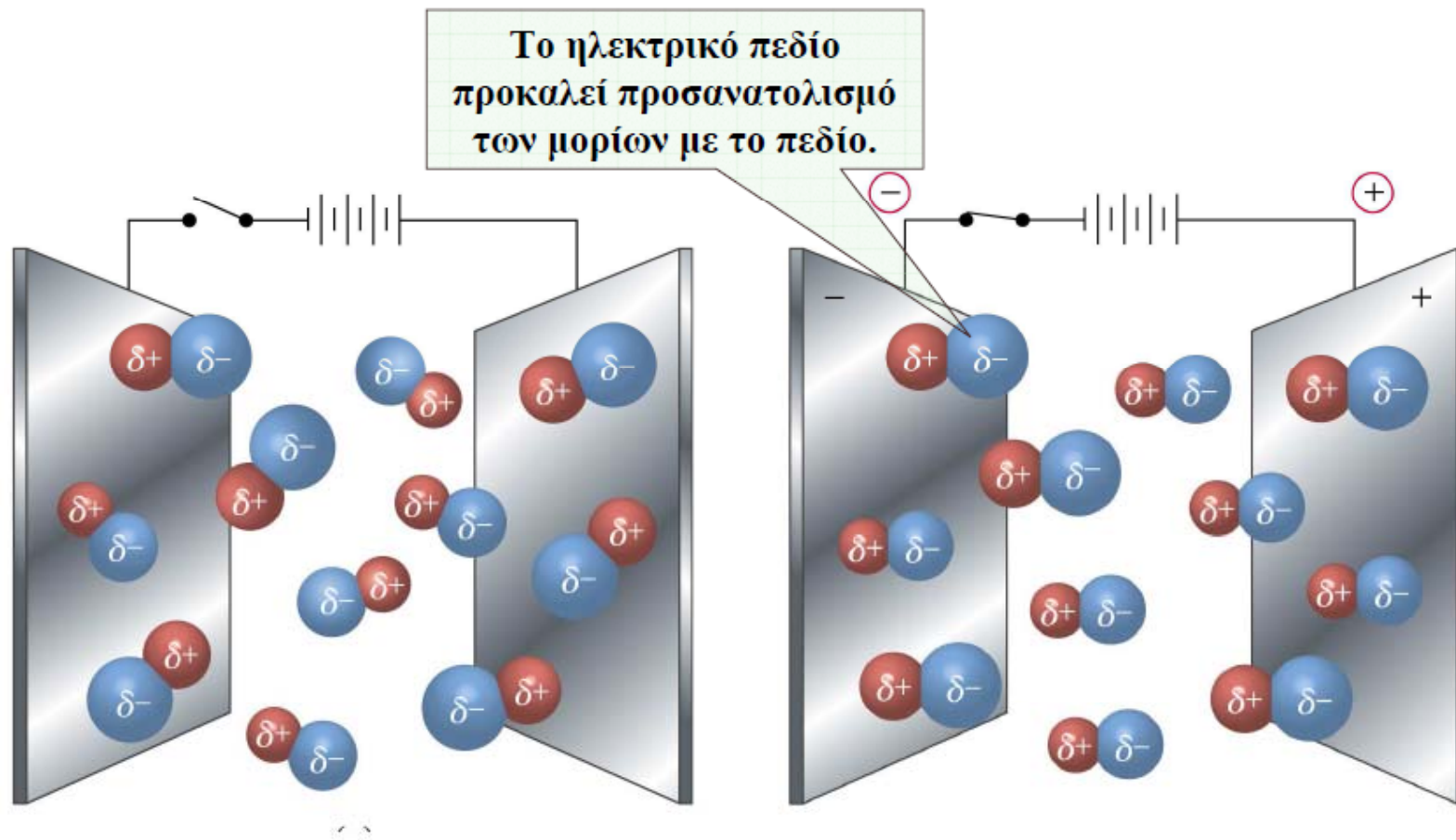
$$1 \text{ D} = 3,36 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

Διπολική Ροπή και Μοριακή Γεωμετρία

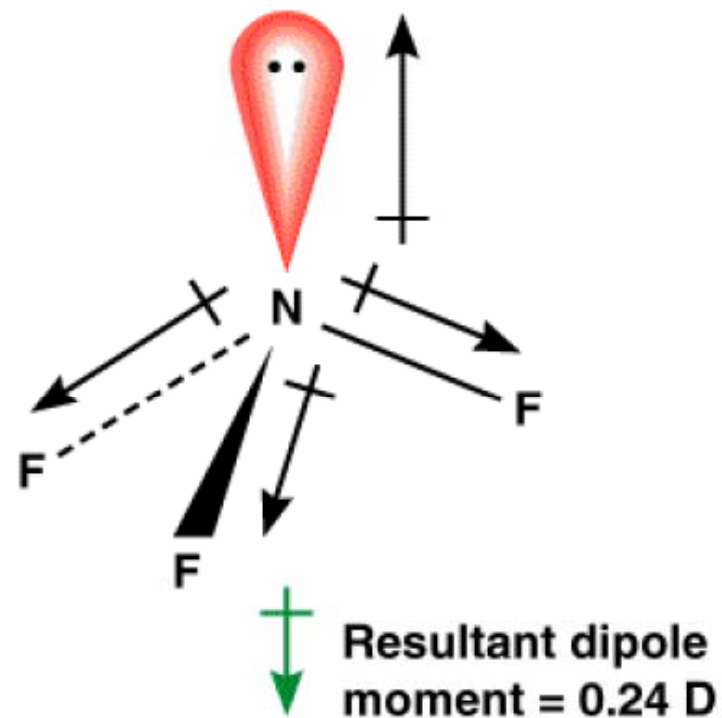
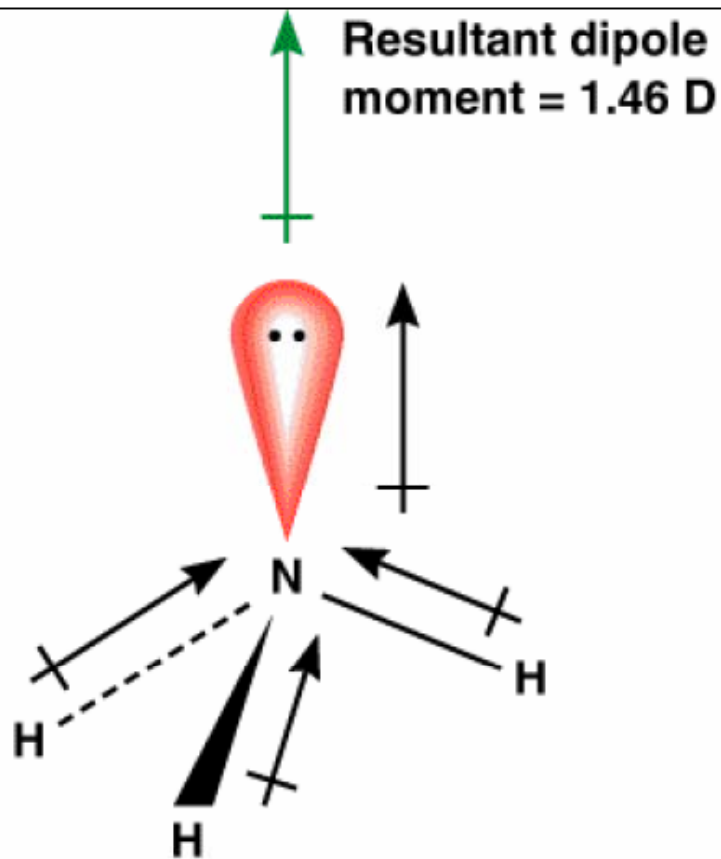
- Έλξη πολικού υγρού προς μια ηλεκτρισμένη ράβδο
 - (a) Ο CCl_4 είναι μη πολικό υγρό και δεν έλκεται προς την ηλεκτρικά φορτισμένη ράβδο
 - (b) Το νερό είναι πολικό υγρό και γι' αυτό έλκεται προς τη ράβδο

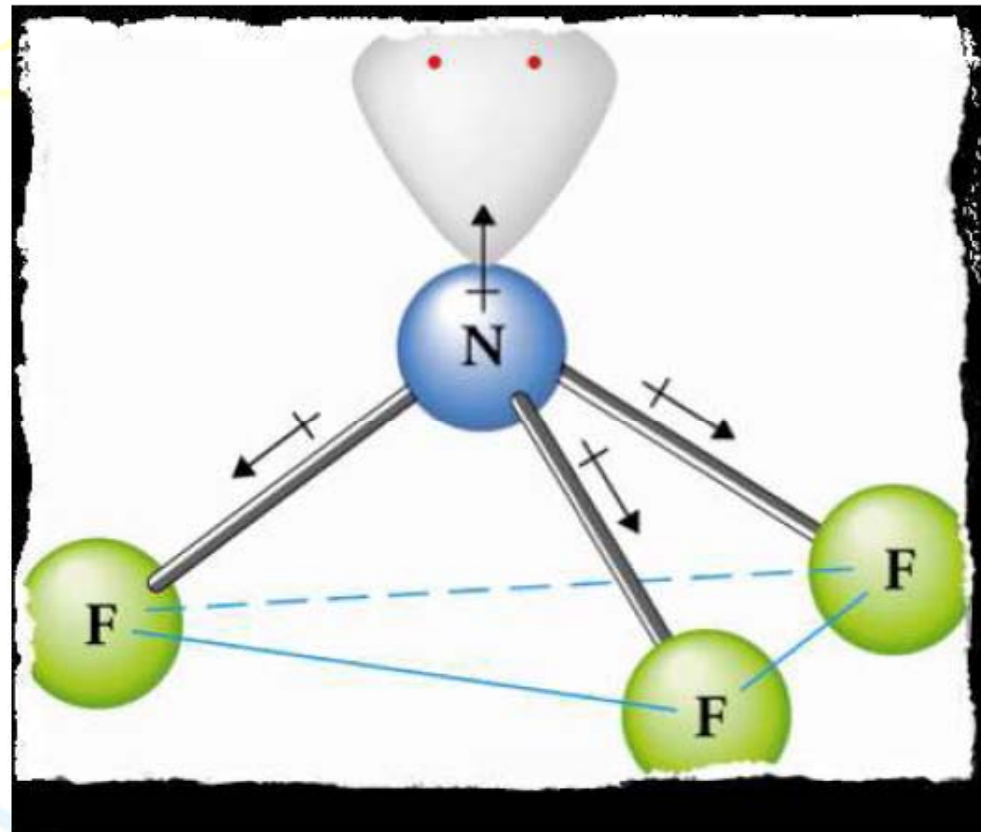


Πολικά μόρια σε ηλεκτρικό πεδίο



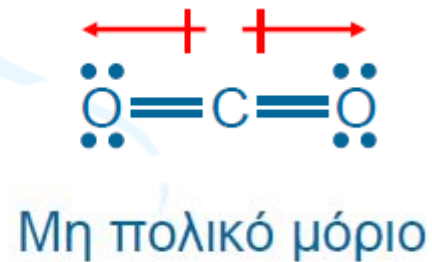
Διπολική Ροπή και Μοριακή Γεωμετρία





Η διπολική ροπή
 που οφείλεται στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων
 αντισταθμίζει τις διπολικές ροπές των δεσμών N-F $\Rightarrow$ μικρή
 διπολική ροπή

Ποιά από τα παρακάτω μόρια είναι πολικά;
 H_2O , CO_2 , SO_2 , and CH_4



Dipole Moments of Some Polar Molecules

Molecule	Geometry	Dipole Moment (D)
HF	Linear	1.92
HCl	Linear	1.08
HBr	Linear	0.78
HI	Linear	0.38
H ₂ O	Bent	1.87
H ₂ S	Bent	1.10
NH ₃	Pyramidal	1.46
SO ₂	Bent	1.60

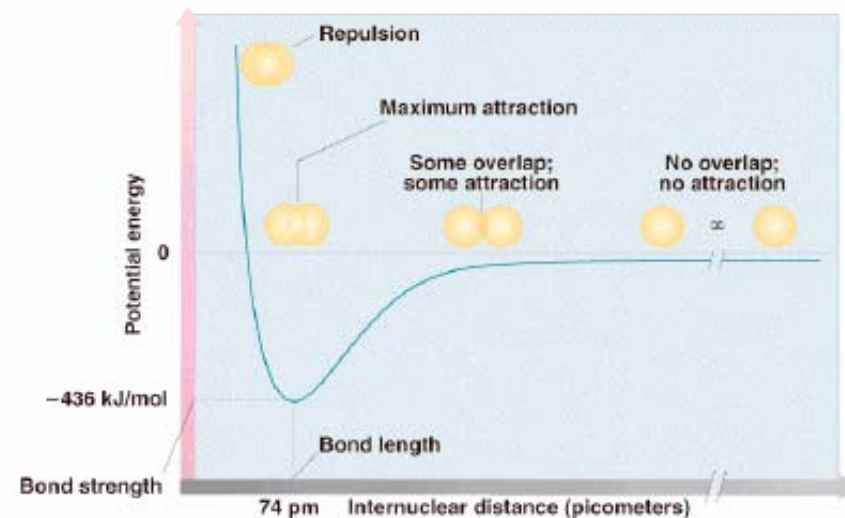
ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ

Θεωρία Δεσμού Σθένους

- Η Θεωρία Lewis δεν εξηγεί:
 - πώς και γιατί σχηματίζονται οι χημικοί δεσμοί
 - δεν δίνει πληροφορίες σχετικά με τις ενεργειακές μεταβολές που συνοδεύουν τον σχηματισμό του χημικού δεσμού
 - Δεν εξηγεί τα διαφορετικά μήκη δεσμών π.χ. H_2 , HF , F_2
- Η Θεωρία Δεσμού Σθένους είναι μια προσεγγιστική θεωρία η οποία εξηγεί:
 - το σχηματισμό του χημικού δεσμού με την κβαντομηχανική

Θεωρία Δεσμού Σθένους

- **Περιοχή I - Άπειρη Απόσταση**
 - Μηδενική αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων
- **Περιοχή II - Ελκτικές Δυνάμεις**
 - Καθώς τα άτομα (οι πυρήνες) προσεγγίζουν, τα e^- έλκονται από τον άλλο πυρήνα και ελαχιστοποιείται η ενέργεια* (μήκος δεσμού - **bond length**)
- **Περιοχή III - Απωθητικές Δυνάμεις**
 - Όταν οι πυρήνες προσεγγίσουν πάρα πολύ, οι απωθητικές δυνάμεις αυξάνουν την ενέργεια του συστήματος εκθετικά

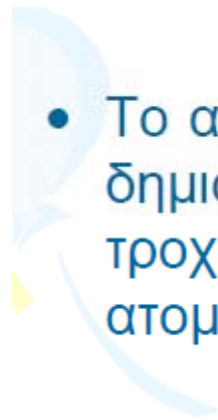


* Η μείωση της δυναμικής ενέργειας πρέπει να συνοδεύεται από απελευθέρωση ενέργειας



Θεωρία Δεσμού Σθένους

- Η έννοια του Υβριδισμού προκύπτει από την Θεωρία Δεσμού Σθένους
- Το αποτέλεσμα της διαδικασίας αυτής είναι η δημιουργία ενός υβριδισμένου (υβριδικού) τροχιακού που προκύπτει από τον συνδυασμό των ατομικών τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων





Θεωρία Δεσμού Σθένους

• Μερικά βασικά σημεία:



- Τα εσωτερικά e^- δεν παίρνουν μέρος στον υβριδισμό
- Η ανάμιξη γίνεται ανάμεσα στα τροχιακά του ίδιου ατόμου και όχι μεταξύ των e^-
- Το υβριδισμένο (υβριδικό) τροχιακό έχει ενέργεια ενδιάμεση μεταξύ των ατομικών τροχιακών που συνδυάζονται
- Η χωρητικότητα του κάθε υβριδισμένου (υβριδικού) τροχιακού είναι 2 ηλεκτρόνια



Θεωρία Δεσμού Σθένους

- Για να περιγράψουμε το χημικό δεσμό ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα:
 - Γράφουμε τον τύπο κατά Lewis
 - Προσδιορίζουμε τη μοριακή γεωμετρία με το μοντέλο VSEPR
 - Από αυτήν προσδιορίζουμε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου
 - Τοποθετούμε στα υβριδικά τροχιακά τα e^- σθένους του ατόμου
 - Σχηματίζουμε δεσμούς επικαλύπτοντας τα υβριδικά τροχιακά με τροχιακά των άλλων ατόμων

Ερωτηματικά στη Θεωρία Δεσμού Σθένους

Το πείραμα δείχνει ότι το O_2 είναι παραμαγνητικό



0 ασύζευκτα e^-

Θα έπρεπε να είναι
διαμαγνητικό

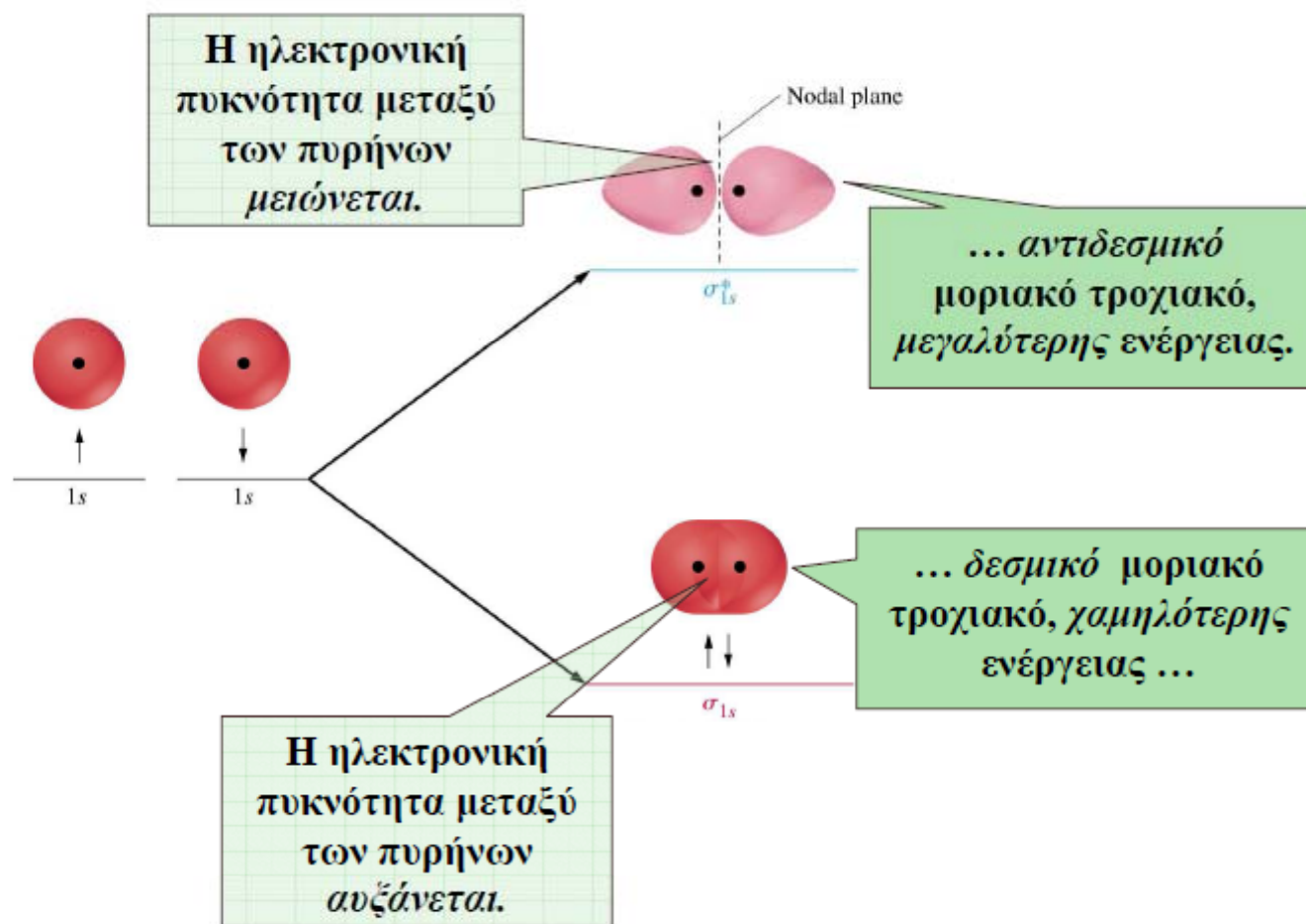


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών – δεσμοί
δημιουργούνται από την αλληλεπίδραση ατομικών
τροχιακών με σχηματισμό μοριακών τροχιακών.

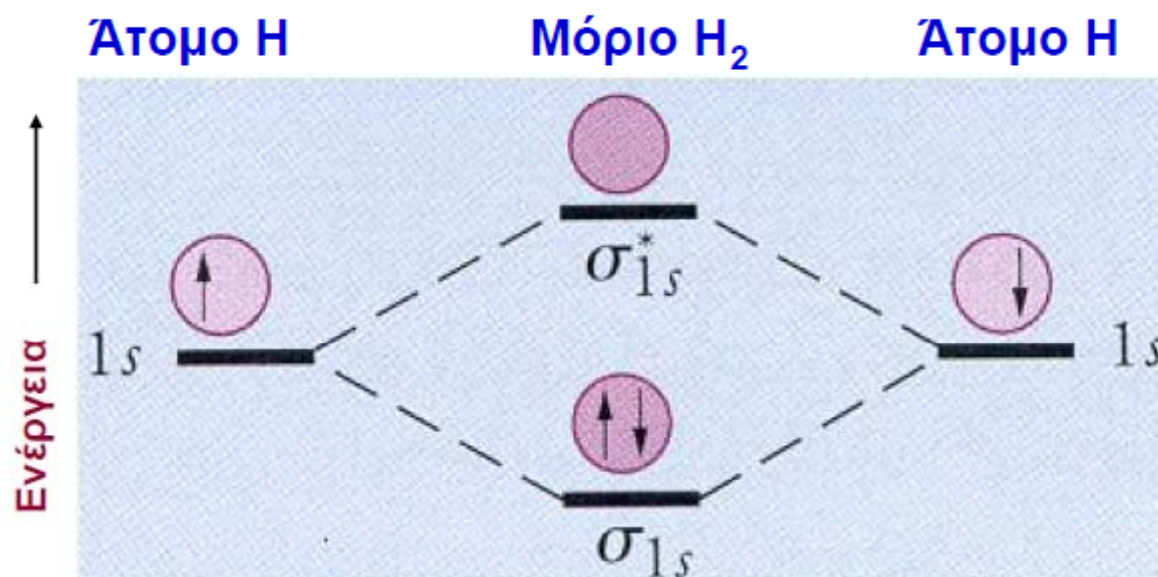
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Η **Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών** είναι μια θεωρία της ηλεκτρονικής δομής των μορίων με βάση **μοριακά τροχιακά**, τα οποία μπορεί να εκτείνονται σε διαφορετικά άτομα ή και σε ολόκληρο το μόριο
- Στη θεωρία αυτή, καθώς τα άτομα προσεγγίζουν, τα τροχιακά τους επικαλύπτονται και σχηματίζουν μοριακά τροχιακά
- Το **μοριακό τροχιακό** είναι η μαθηματική περιγραφή της περιοχής του μορίου όπου υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να βρεθούν ηλεκτρόνια.
- Το μοριακό τροχιακό είναι ένας γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
- Από τον συνδυασμό π.χ. δυο ατομικών τροχιακών θα προκύψουν δυο μοριακά τροχιακά

Χαρακτηριστικά Μοριακών Τροχιακών



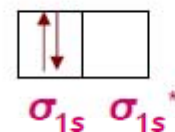
Τι είναι το διάγραμμα μοριακών τροχιακών



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



Πρέπει να λάβουμε υπ' όψη πόσος δεσμικός και πόσος αντιδεσμικός χαρακτήρας υφίσταται κατά την αλληλεπίδραση μεταξύ των δυο ατόμων

Η Τάξη Δεσμού (*Bond Order*) αναφέρεται στον αριθμό των δεσμών που υπάρχουν μεταξύ των δυο ατόμων

$$\text{Τάξη Δεσμού} = 1/2(n_b - n_{ab})$$

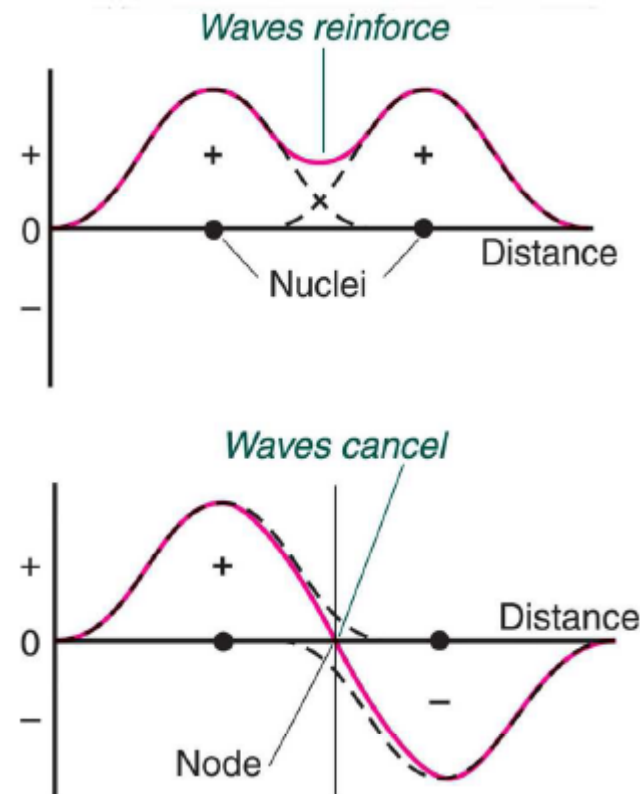
όπου n_b = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

n_{ab} = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

- Τάξη Δεσμού=0 σημαίνει ότι το μόριο είναι πολύ ασταθές
- Θετική ακέραια τιμή τάξης δεσμού μας δίνει τον αριθμό των δεσμών μεταξύ των δυο ατόμων

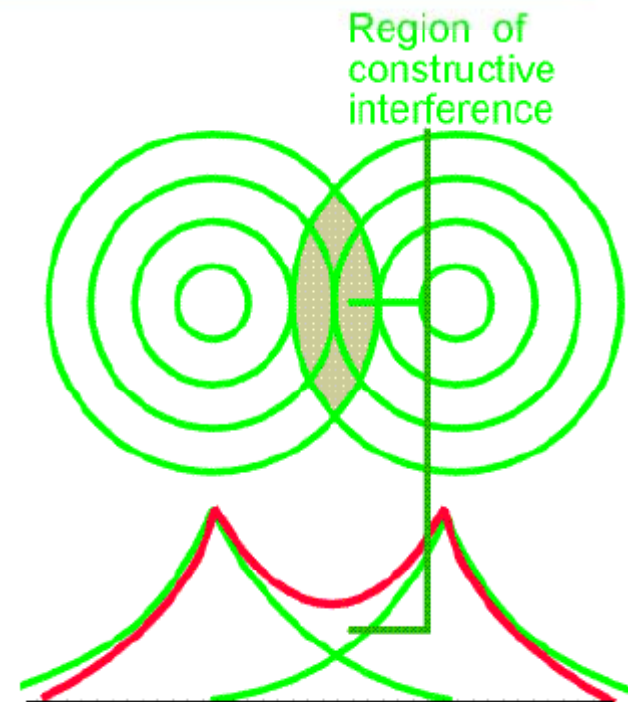
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Αν θεωρήσουμε τα ατομικά τροχιακά σαν μαθηματικές συναρτήσεις που αναπαριστούν την e^- πυκνότητα, τότε για τον σχηματισμό μοριακών τροχιακών πρέπει είτε να τα
 - προσθέσουμε
είτε να τα
 - αφαιρέσουμε



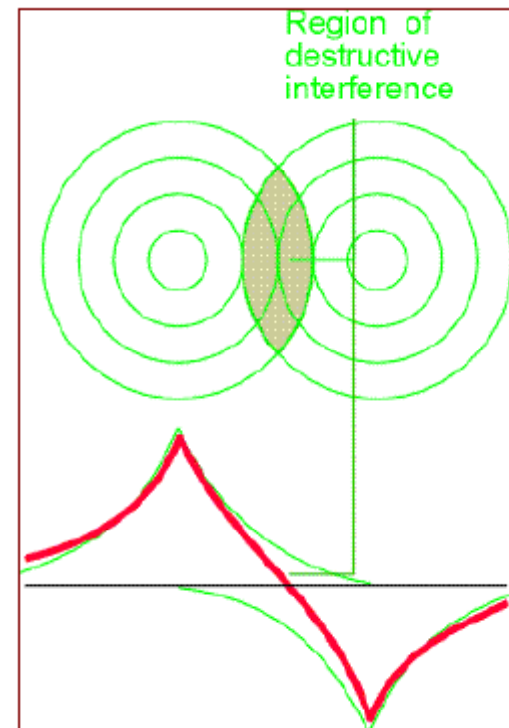
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Αν προσθέσουμε τα δυο ατομικά τροχιακά δημιουργείται ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό.
 - Το δεσμικό μοριακό τροχιακό έχει ηλεκτρονική πυκνότητα μεταξύ των ατόμων.



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Αν αφαιρέσουμε τα δυο ατομικά τροχιακά δημιουργείται ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό.
 - Το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό δεν έχει ηλεκτρονική πυκνότητα μεταξύ των ατόμων.



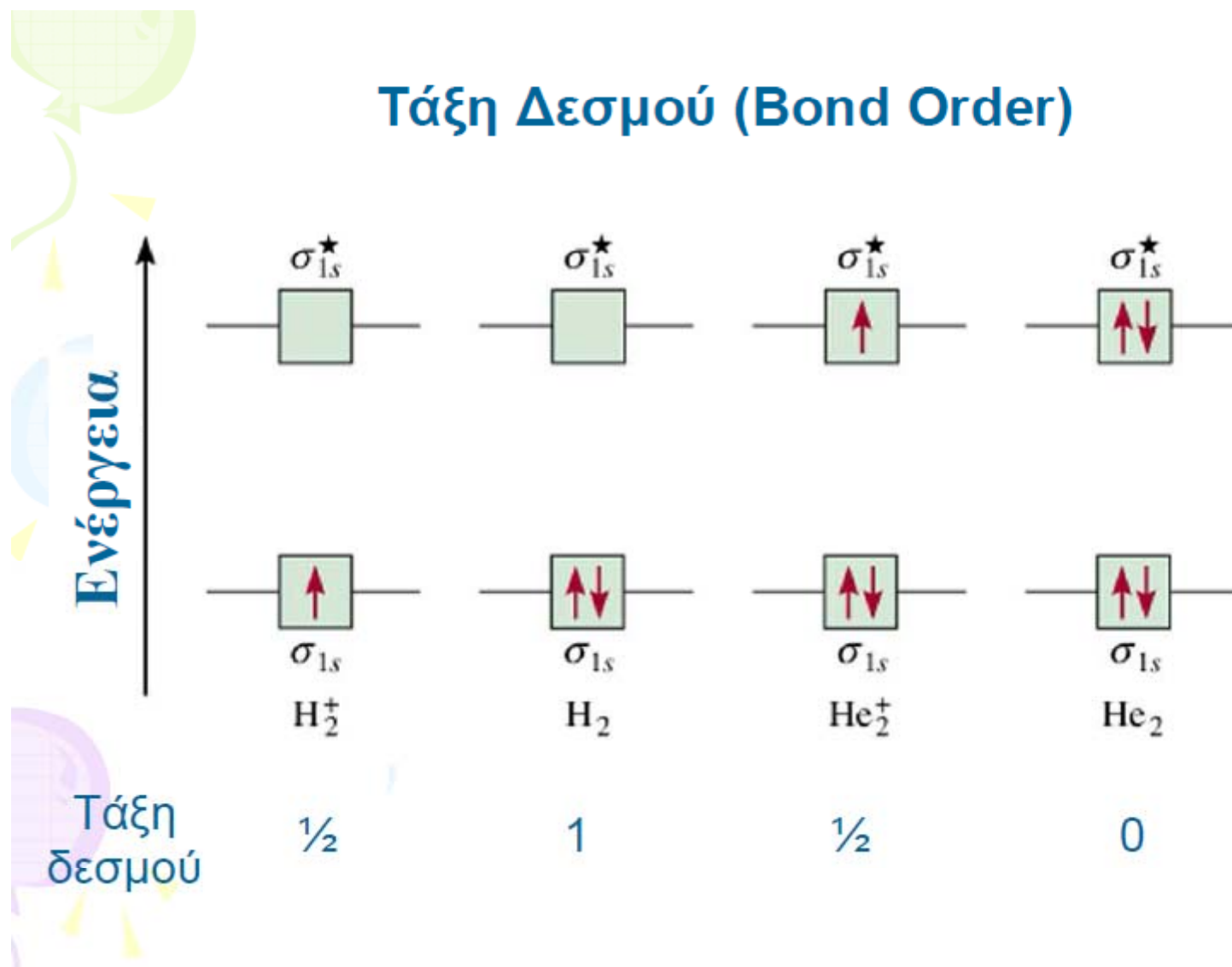
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Ποια είναι η διαφορά μεταξύ ενός **δεσμικού** και ενός **μη δεσμικού (αντιδεσμικού)** ζεύγους ηλεκτρονίων;
 - Το **δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων** μοιράζεται μεταξύ δύο ατόμων
 - Το **μη δεσμικό (αντιδεσμικό) ζεύγος ηλεκτρονίων** είναι ένα ζεύγος το οποίο δεν συμμετέχει σε χημικό δεσμό

Έξι κανόνες για την κατασκευή διαγραμμάτων ΜΟ για διατομικά μόρια της 2ης περιόδου

1. Ο αριθμός των ΜΟ που σχηματίζονται, ισούται με τον αριθμό των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών (ΑΟ).
2. Τα ΑΟ 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 δυο τροχιακών, τόσο σταθερότερο (δηλαδή χαμηλότερης ενέργειας) είναι το δεσμικό ΜΟ και τόσο ασταθέστερο (δηλαδή υψηλότερης ενέργειας) το αντιδεσμικό ΜΟ.
4. Κάθε ΜΟ μπορεί να δεχθεί το πολύ δυο ηλεκτρόνια με αντίθετα spin (απαγορευτική αρχή του Pauli).
5. Σε ΜΟ της ίδιας ενέργειας (εκφυλισμένα τροχιακά) τα ηλεκτρόνια τοποθετούνται αρχικά ένα-ένα με παράλληλα spin (κανόνας του Hund).
6. Τα ΜΟ 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.

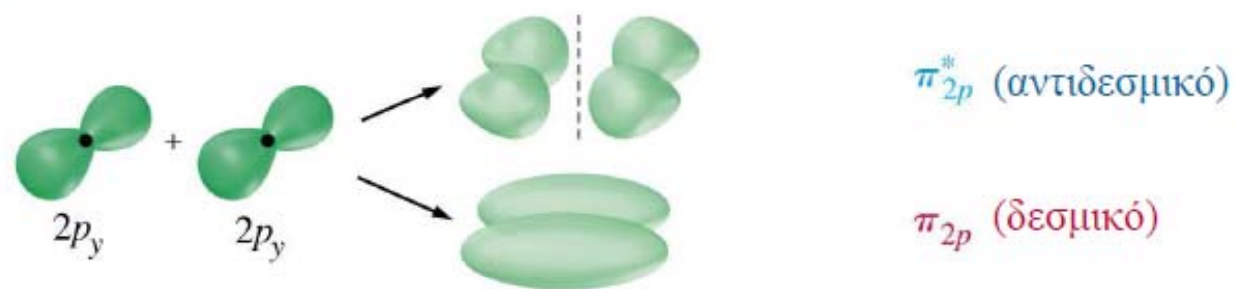
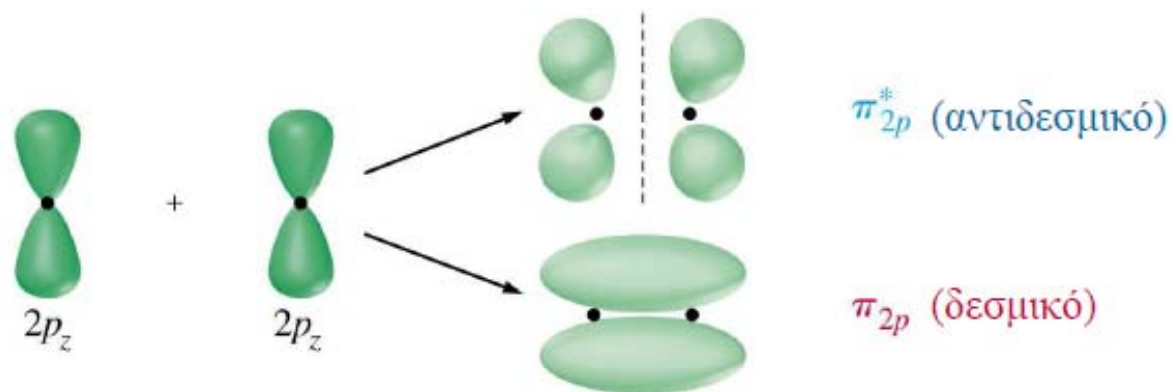
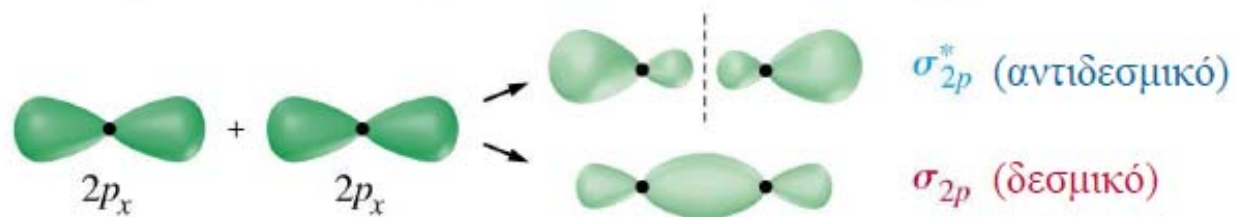
Τάξη Δεσμού (Bond Order)



Σύνοψη: Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

- Η Θεωρία Μοριακών Τροχιακών είναι ένας άλλος τρόπος περιγραφής του χημικού δεσμού
 - Το μοριακό τροχιακό ορίζεται σαν γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών
 - Τα διαγράμματα μοριακών τροχιακών δείχνουν πώς παρόμοια ατομικά τροχιακά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους για να σχηματίσουν δεσμικά και αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά
 - Ηλεκτρόνια σε δεσμικά μοριακά τροχιακά αυξάνουν τη σταθερότητα του μορίου
 - Ηλεκτρόνια σε αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά ελαττώνουν τη σταθερότητα του μορίου
 - Η Τάξη Δεσμού (Bond Order) μας δίνει πληροφορίες σχετικά με την σταθερότητα ενός μορίου

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

– Για το Be_2

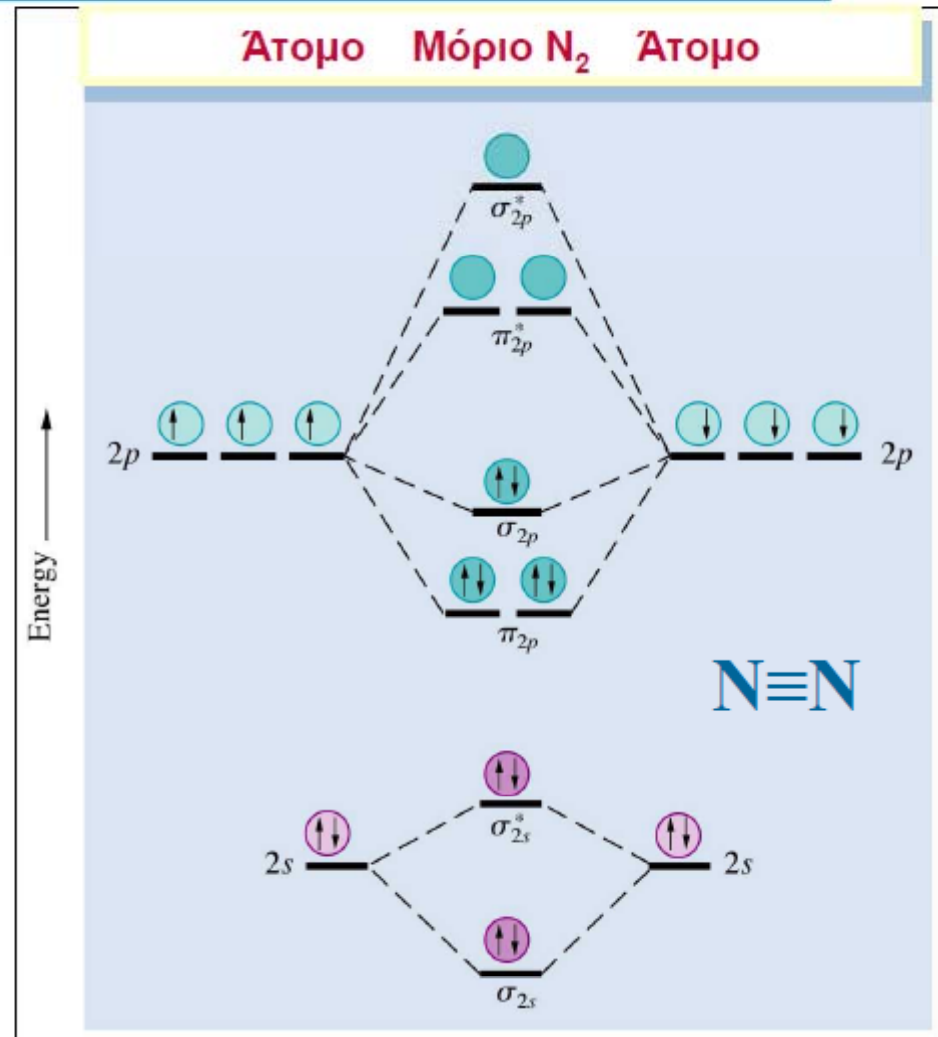
- $(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2$
 $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2$

- Υπάρχει το Be_2 ;

– Για το N_2

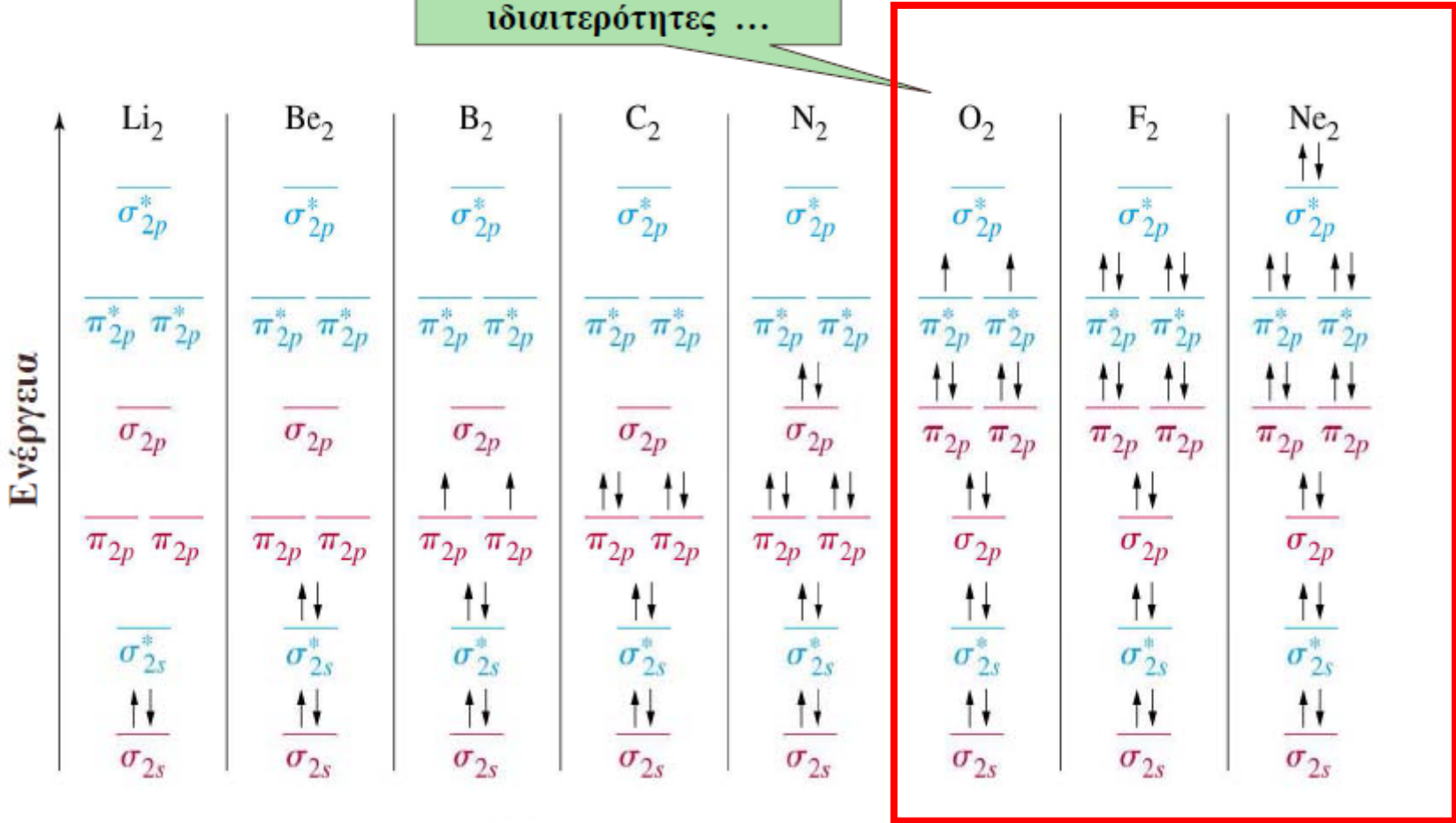
$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2$$

$$\text{Τάξη δεσμού} = (10-4)/2=3$$



Διαγράμματα μοριακών τροχιακών

Υπάρχουν μερικές
ιδιαιτερότητες ...



Δεσμικές ιδιότητες των ομοπυρηνικών διατομικών μορίων της 2ης περιόδου

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

Καθώς η τάξη δεσμού μεγαλώνει, το μήκος του δεσμού μικραίνει και η ενέργεια δεσμού τείνει να μεγαλώνει.

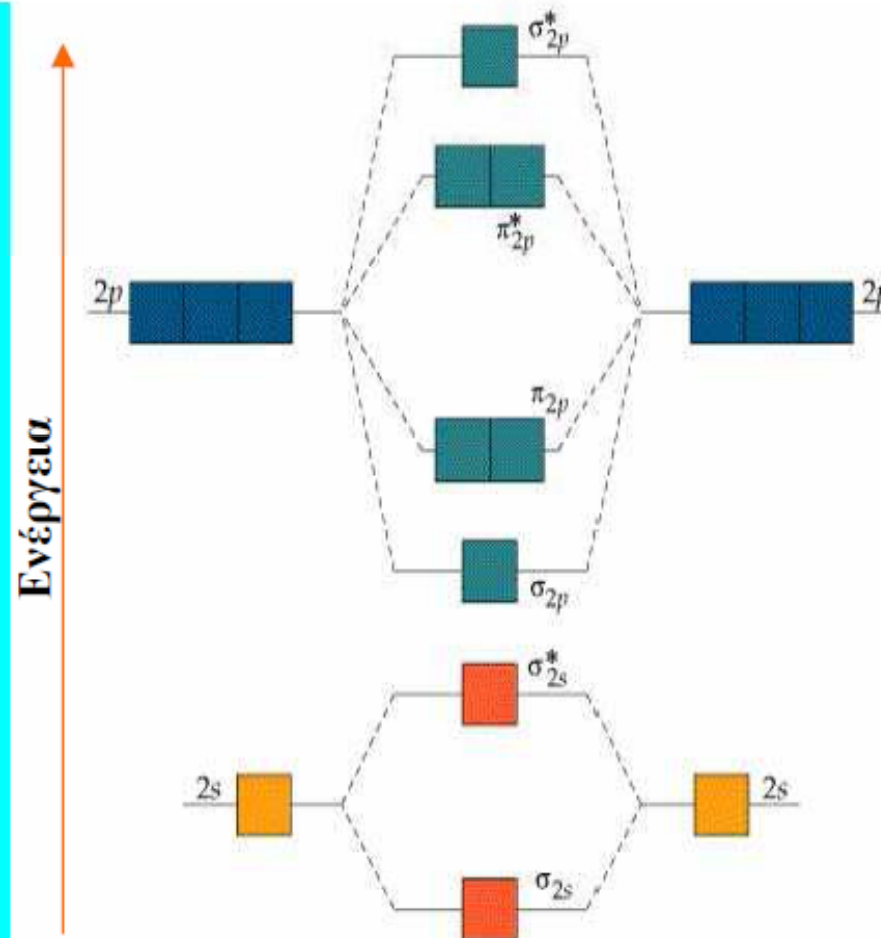
Ο μαγνητικός χαρακτήρας των μορίων που προσδιορίζεται πειραματικά, προβλέπεται σωστά από τη θεωρία ΜΟ.

➤ Τα $2s$ ατομικά τροχιακά έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα $2p$, επομένως τα σ_{2s} μοριακά τροχιακά θα έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα σ_{2p}

➤ Όμως υπάρχει μεγαλύτερη αλληλεπικάλυψη μεταξύ των $2p_x$ τροχιακών σε σχέση με τα $2p_y$, $2p_z$ τροχιακά, έτσι

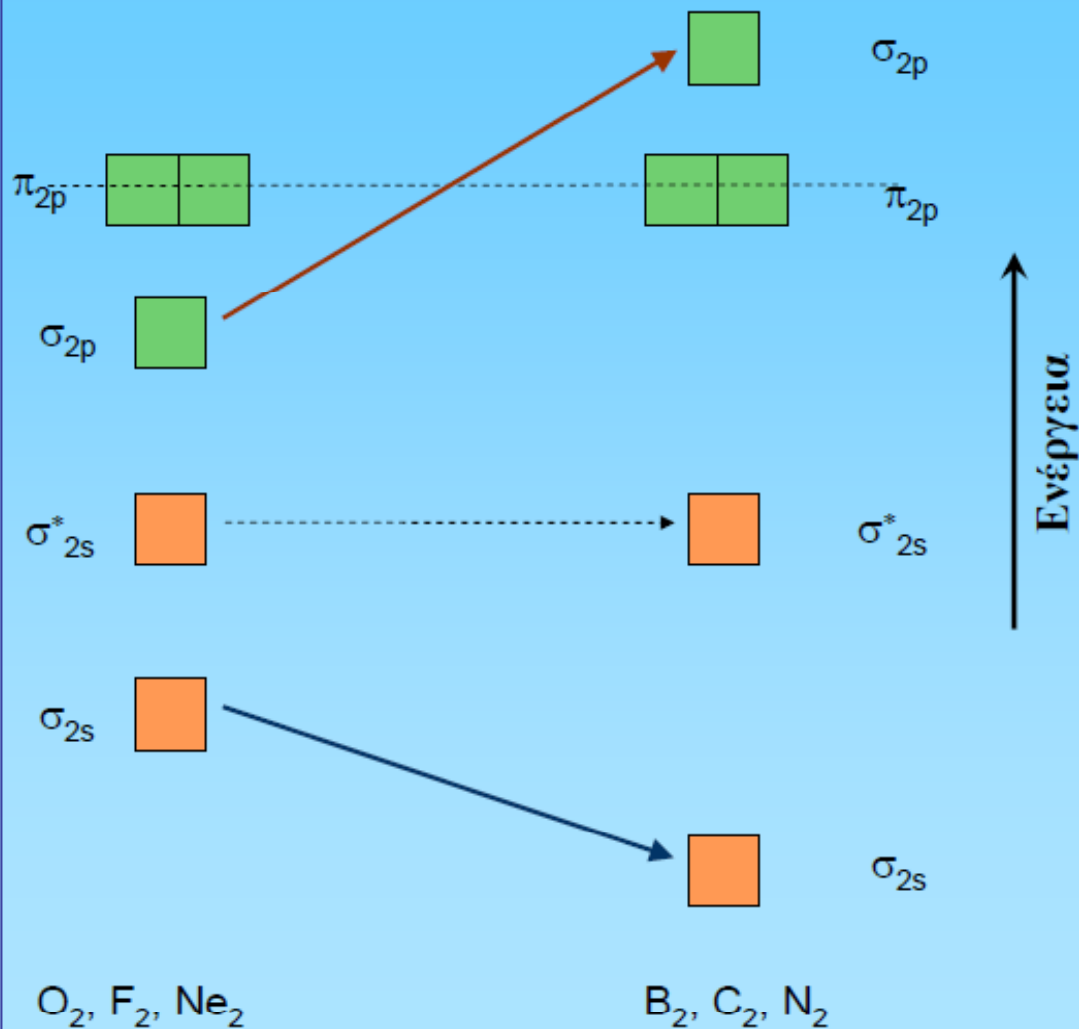
✓ τα σ_{2p} μοριακά τροχιακά θα έχουν χαμηλότερη ενέργεια από τα π_{2p} .

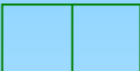
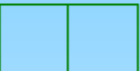
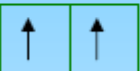
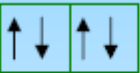
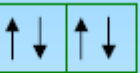
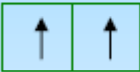
✓ το σ_{2p}^* θα έχει υψηλότερη ενέργεια από τα π_{2p}^* .



αυξανόμενη 2s – 2p αλληλεπίδραση →

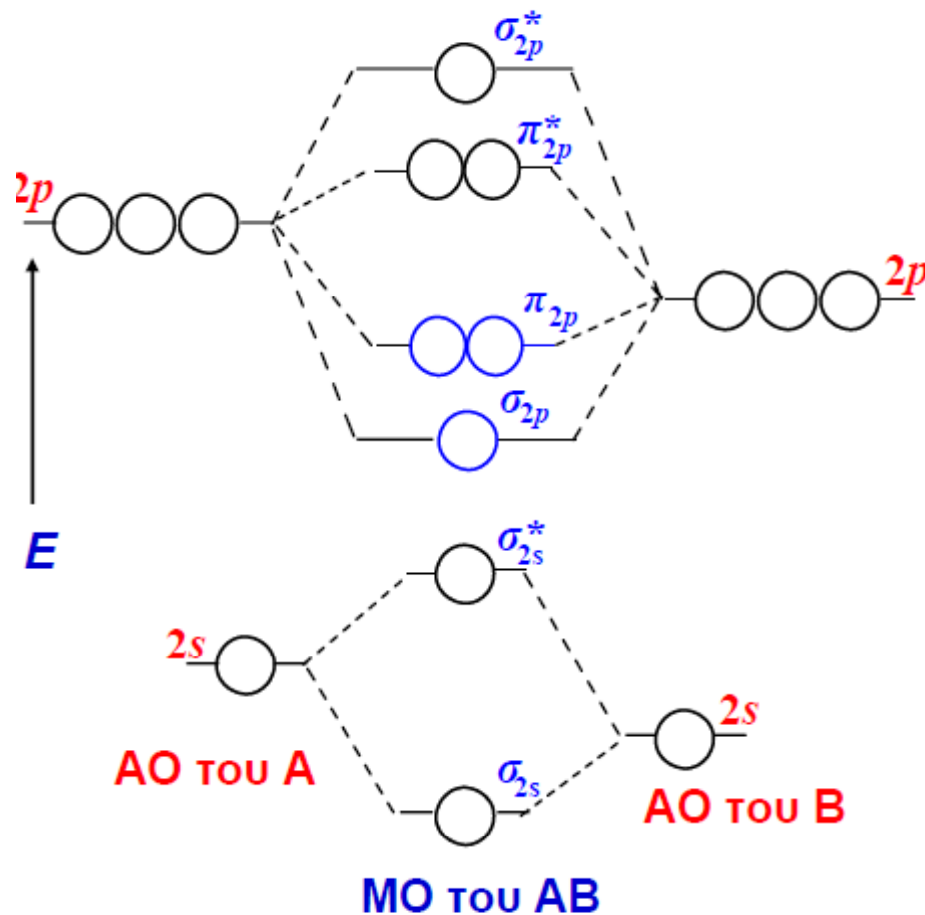
- Καθώς μειώνεται ο ατομικός αριθμός αυξάνονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του **2s** ατομικού τροχιακού του ενός ατόμου με το **2p** τροχιακό του άλλου ατόμου.
 - Καθώς αυξάνεται η αλληλεπίδραση 2s-2p, η ενέργεια του σ_{2s} μοριακού τροχιακού ελαττώνεται ενώ η ενέργεια του σ_{2p} μοριακού τροχιακού αυξάνεται.
- Στο **B₂**, **C₂** και **N₂** το σ_{2p} τροχιακό έχει μεγαλύτερη ενέργεια σε σχέση με τα π_{2p} τροχιακά.
- Στο **O₂**, **F₂** και **Ne₂** το σ_{2p} τροχιακό έχει μικρότερη ενέργεια σε σχέση με τα π_{2p} τροχιακά.



Μεγάλη 2s – 2p αλληλεπίδραση				Μικρή 2s – 2p αλληλεπίδραση			
	B ₂	C ₂	N ₂		O ₂	F ₂	Ne ₂
σ* _{2p}							
π* _{2p}							
σ _{2p}							
π _{2p}							
σ* _{2s}							
σ _{2s}							
Τάξη δεσμού	1	2	3		2	1	0
Ενθαλπία δεσμού (kJ/mol)	290	620	941		495	155	----
Μήκος δεσμού (angstrom)	1.59	1.31	1.10		1.21	1.43	----
Μαγνητική συμπεριφορά	Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	Διαμαγνητικό		Παραμαγνητικό	Διαμαγνητικό	----

Καθώς αυξάνεται η τάξη δεσμού η ενέργεια δεσμού αυξάνεται ενώ το μήκος δεσμού μειώνεται

Ενεργειακό διάγραμμα ΜΟ για ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια ΑΒ

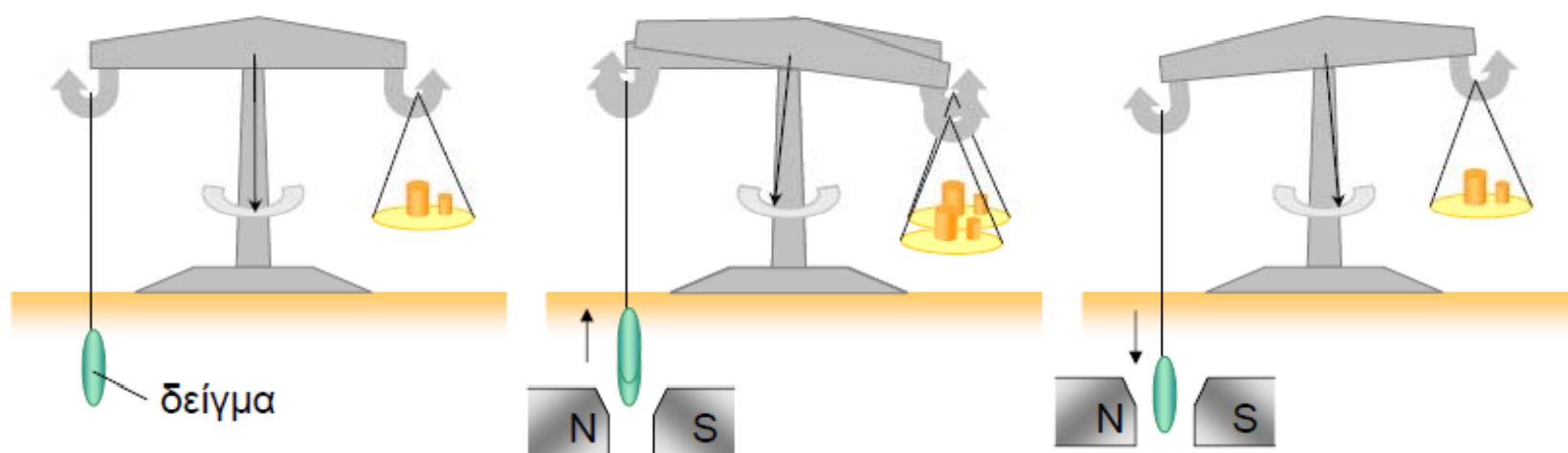


Ετεροπυρηνικά: μόρια από διαφορετικά άτομα, π.χ. το HF, LiH, CO, NO

Για διατομικά μόρια ΑΒ στοιχείων της 2ης περιόδου, και εφόσον η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας μεταξύ Α και Β δεν είναι σημαντική, ισχύει προσεγγιστικά το διπλανό διάγραμμα ΜΟ.

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

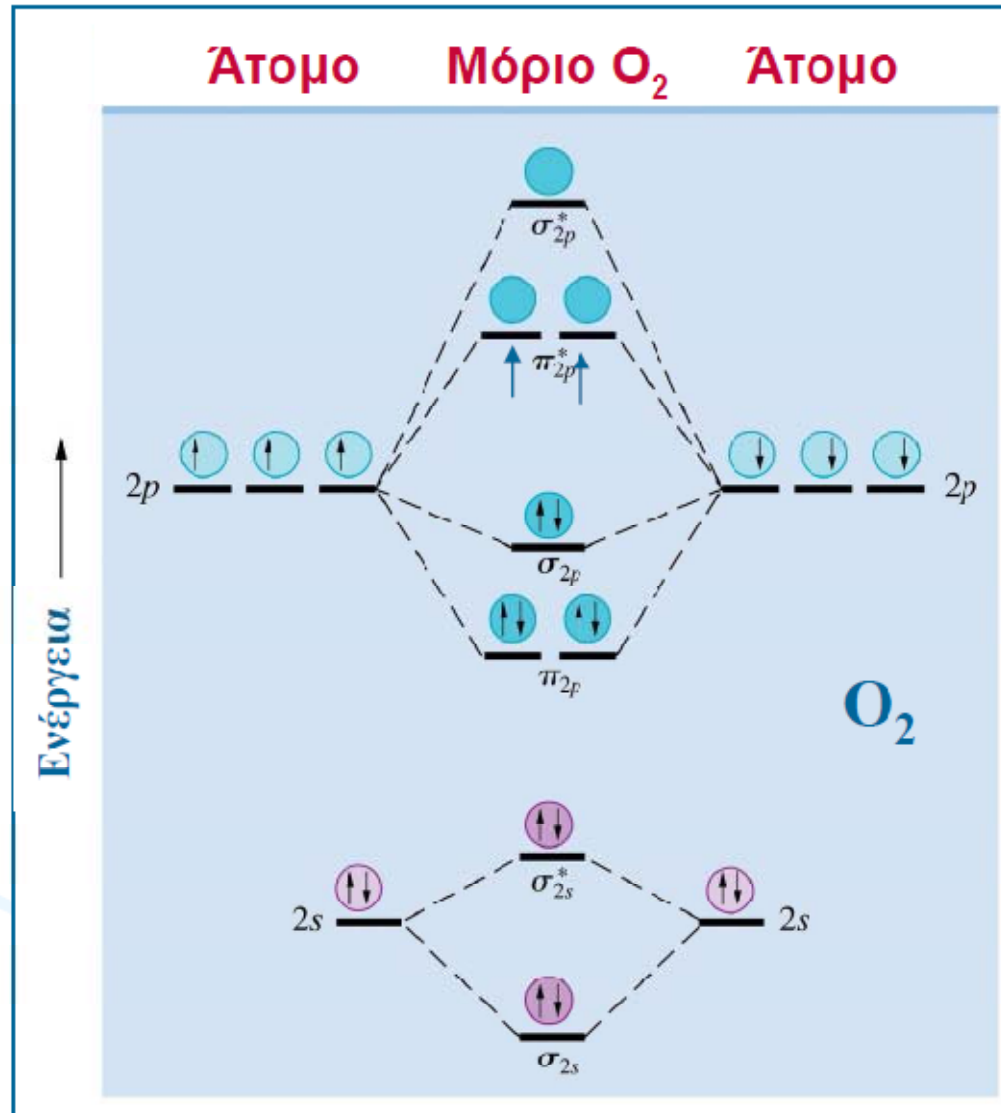
Πείραμα προσδιορισμού μαγνητικών ιδιοτήτων



Το δείγμα ζυγίζεται απουσία
μαγνητικού πεδίου

Παρουσία μαγνητικού πεδίου, το
διαμαγνητικό δείγμα ζυγίζει λιγότερο

Παρουσία μαγνητικού πεδίου,
το παραμαγνητικό δείγμα
ζυγίζει περισσότερο



$$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{2p}^4 \sigma_{2p}^2 \pi_{2p}^{*2} \quad \text{Τάξη δεσμού} = (8-4)/2=2$$