

# ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΟΥ ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΥ ΔΕΣΜΟΥ

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Το μόριο του $H_2$

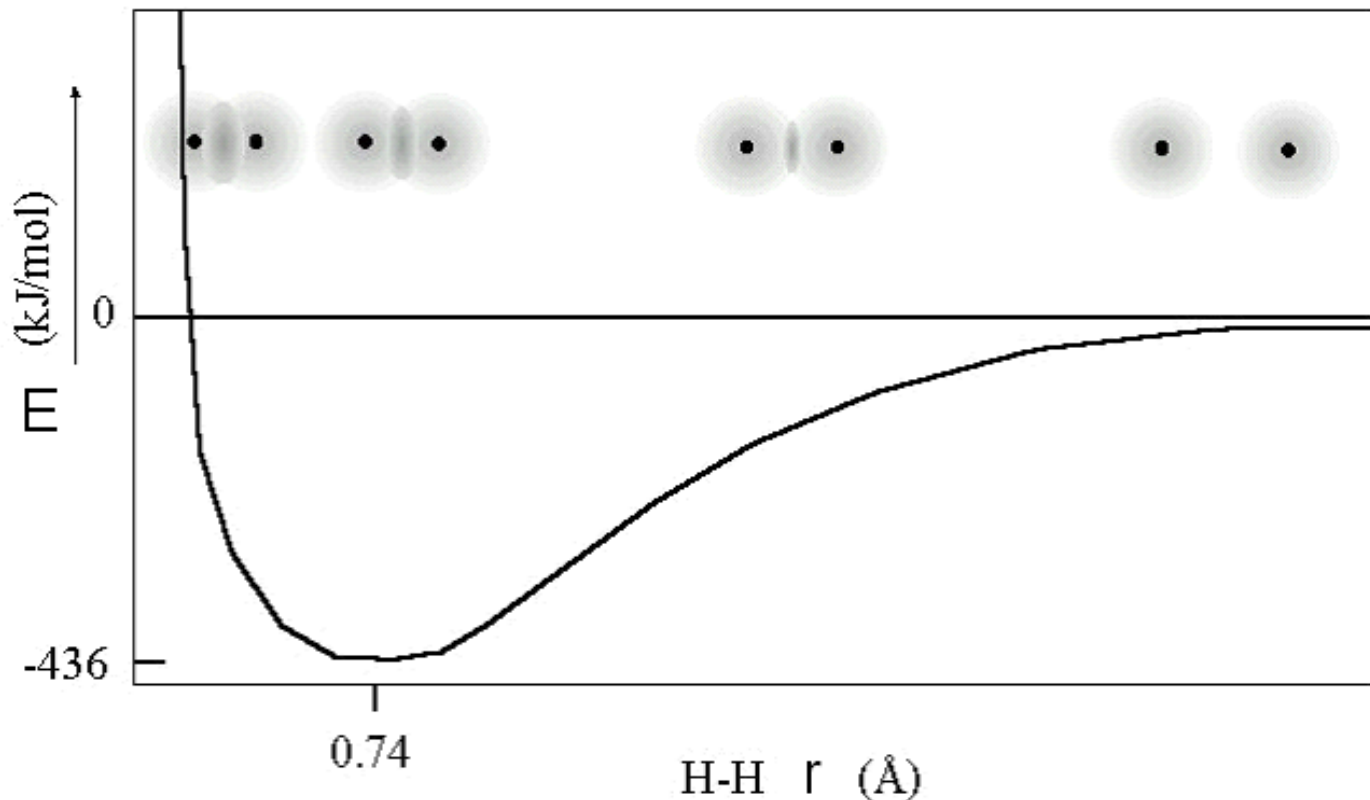
Σύμφωνα με τη θεωρία του Lewis στο μόριο του  $H_2$  τα άτομα συγκρατούνται ενωμένα μεταξύ τους, λόγω των ηλεκτροστατικών έλξεων που ασκούν οι θετικοί πυρήνες πάνω στο αρνητικό φορτίο του ζεύγους των ηλεκτρονίων που είναι συγκεντρωμένο ανάμεσα στους πυρήνες.

Κατά τη θεωρία του δεσμού σθένους η αμοιβαία προσέγγιση των δύο ατόμων  $H$  οδηγεί σε **επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών  $1s$ .**

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

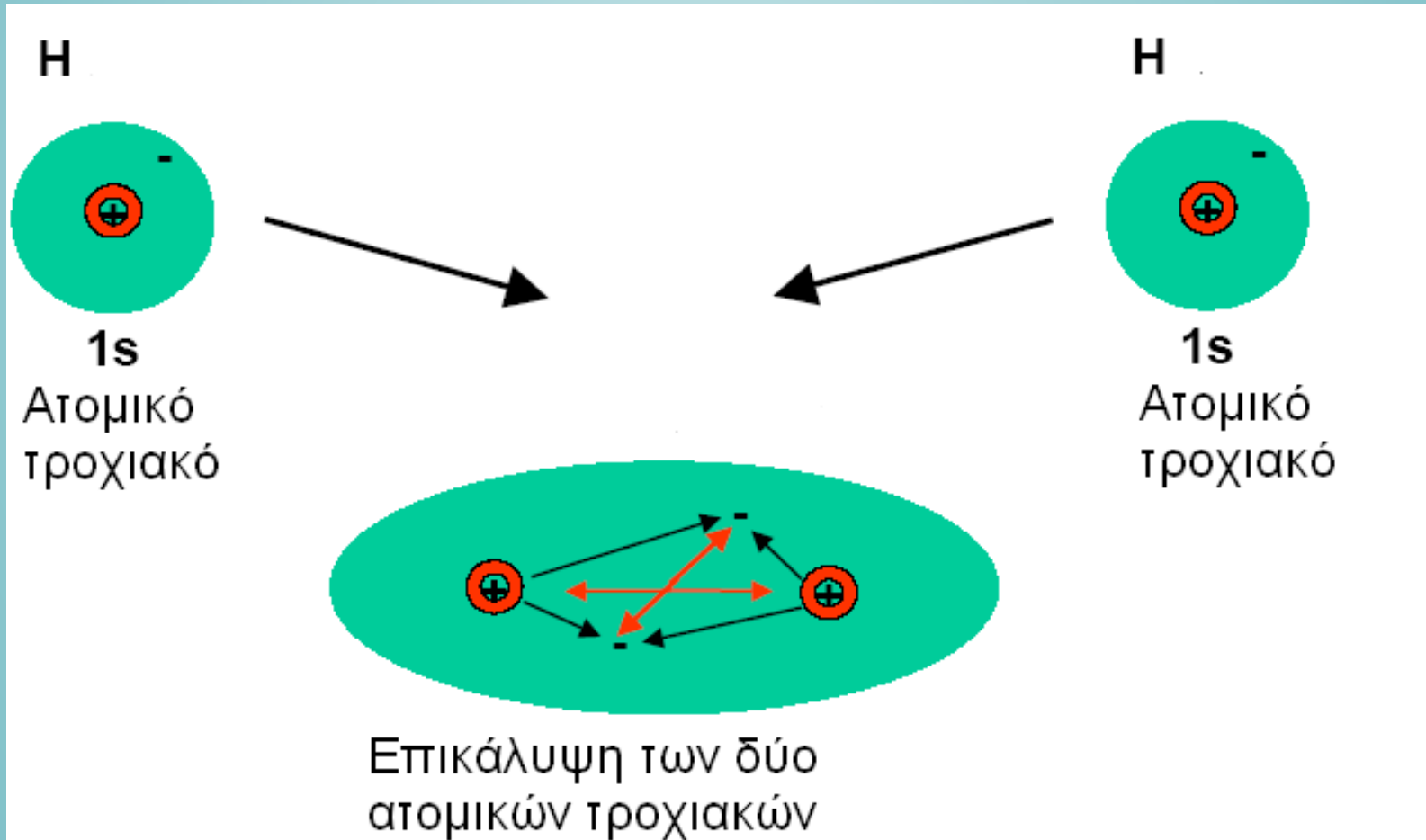
## Το μόριο του $H_2$

Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά το σχηματισμό του  $H_2$



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

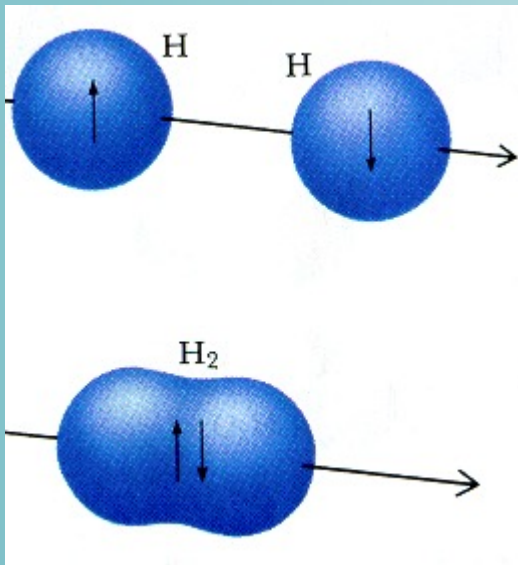
## Το μόριο του $H_2$



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

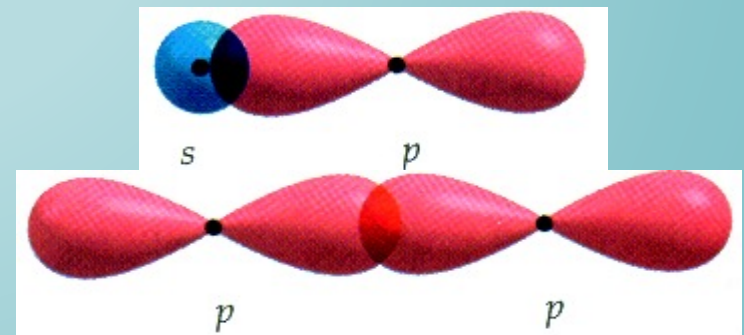
## Βασικά είδη επικάλυψης

1. Εάν τα τροχιακά επικαλυφθούν έτσι ώστε οι άξονες συμμετρίας τους να συμπίπτουν ο σχηματιζόμενος δεσμός ονομάζεται **σ-δεσμός**



Επικάλυψη s-s

### Επικάλυψη s-p

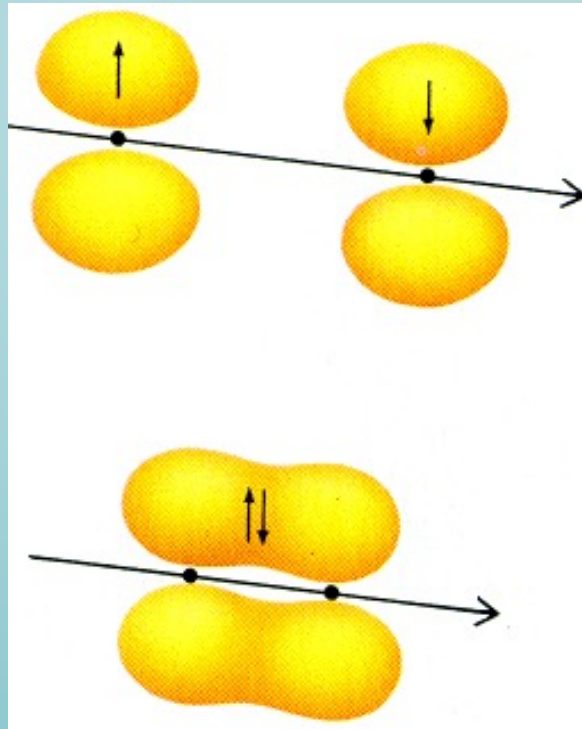


Επικάλυψη p-p

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Βασικά είδη επικάλυψης

2. Εάν τα τροχιακά επικαλυφθούν έτσι ώστε οι άξονες συμμετρίας τους να είναι παράλληλοι ο σχηματιζόμενος δεσμός ονομάζεται **π-δεσμός**

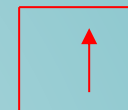


Επικάλυψη p-p

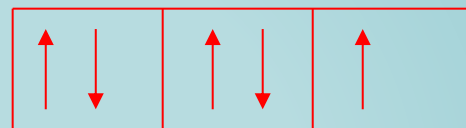
# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Σχηματισμός HF

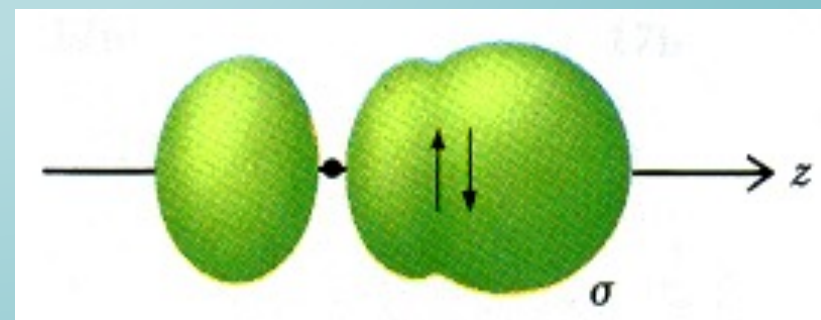
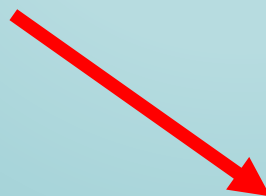
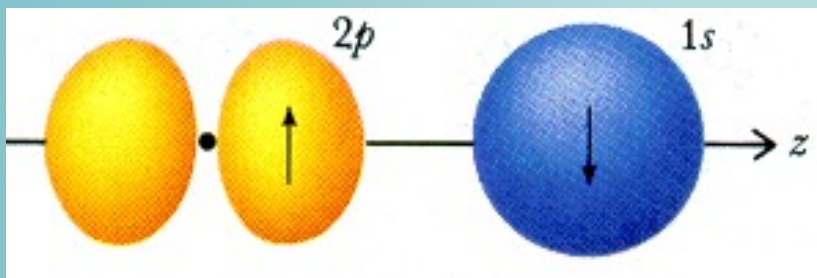
Η ηλεκτρονική δομή του **H** είναι  $1s^1$ ,  
ενώ του **F**  $1s^2 2s^2 2p^5$



**1s**



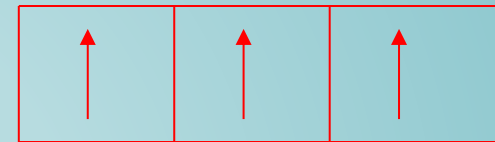
**2p**



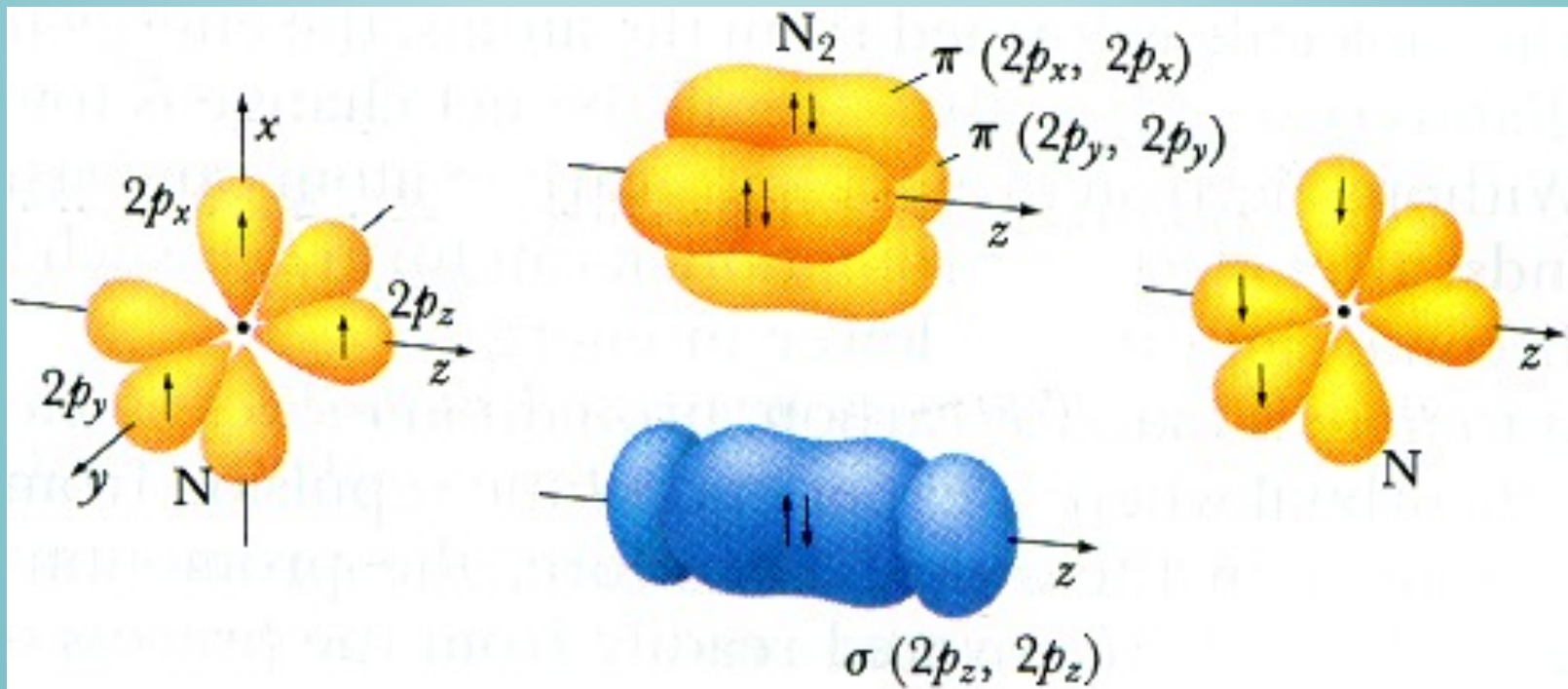
# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Σχηματισμός $N_2$

Η ηλεκτρονική δομή του **N** είναι  $1s^2 2s^2 2p^3$



**2p**





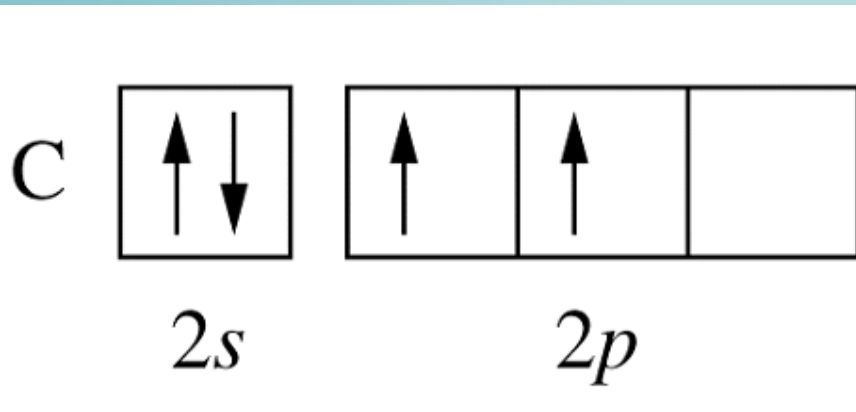
# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Θεωρία του Υβριδισμού

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;

Έχει αποδειχτεί ότι το μόριο του  $\text{CH}_4$  είναι τετραεδρικό και ότι οι τέσσερις δεσμοί C-H είναι ισότιμοι.

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του C είναι  $1s^2 2s^2 2p^2$



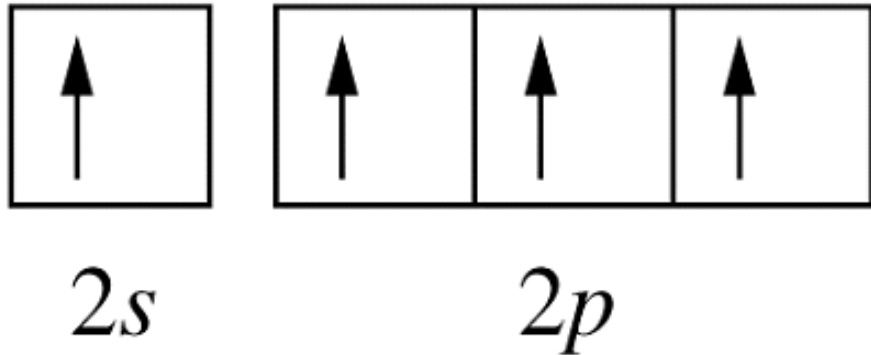
Ο C έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια, οπότε –με βάση τα έως τώρα δεδομένα- να έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει μόνο δύο και όχι τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;

Εάν το ένα ηλεκτρόνιο του προωθηθεί από το  $2s$  σε ένα κενό  $2p$  τροχιακό, τότε η νέα ηλεκτρονική δομή του **C** θα είναι  $1s^2 2s^1 2p^3$  (προωθημένη)



Με βάση τη διαδικασία αυτή, ο C διαθέτει 4 μονήρη ηλεκτρόνια. Έτσι, έχει τη δυνατότητα να σχηματίζει 4 ομοιοπολικούς δεσμούς.

Στην περίπτωση αυτή, οι δεσμοί στο μόριο του  $\text{CH}_4$  θα προέκυπταν με επικάλυψη των τροχιακών  $2s$  και  $2p$  με τα  $1s$  τροχιακά των ατόμων του υδρογόνου.

**Όμως τότε οι τέσσερις δεσμοί δεν θα ήταν ισότιμοι.**

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;

Με βάση τα δεδομένα αυτά, το 1931 ο Pauling εισήγαγε την έννοια του **υβριδισμού**.

**Υβριδισμός** είναι ο γραμμικός συνδυασμός των τροχιακών ενός ατόμου για να προκύψουν νέα ατομικά τροχιακά, σε αριθμό ίσα με τα ατομικά τροχιακά που συνδυάστηκαν. Όμως, αυτά διαφέρουν ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό.

Στη περίπτωση του  $\text{CH}_4$  από το γραμμικό συνδυασμό των τροχιακών 2s (**1 τροχιακό**) και των 2p (**3 τροχιακά**) προκύπτουν **τέσσερα υβριδισμένα** τροχιακά που καλούνται τροχιακά  **$sp^3$** .

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;

Τα τροχιακά  $sp^3$  σχηματίζουν, ανά δύο, γωνία  $109,5^\circ$  (τετράεδρο).

Με τον τρόπο αυτό οι 4 δεσμοί στο μόριο του  $\text{CH}_4$  σχηματίζονται με επικάλυψη του  $1s$  τροχιακού των ατόμων του  $\text{H}$  και των τεσσάρων  $sp^3$  τροχιακών του ατόμου του  $\text{C}$ .

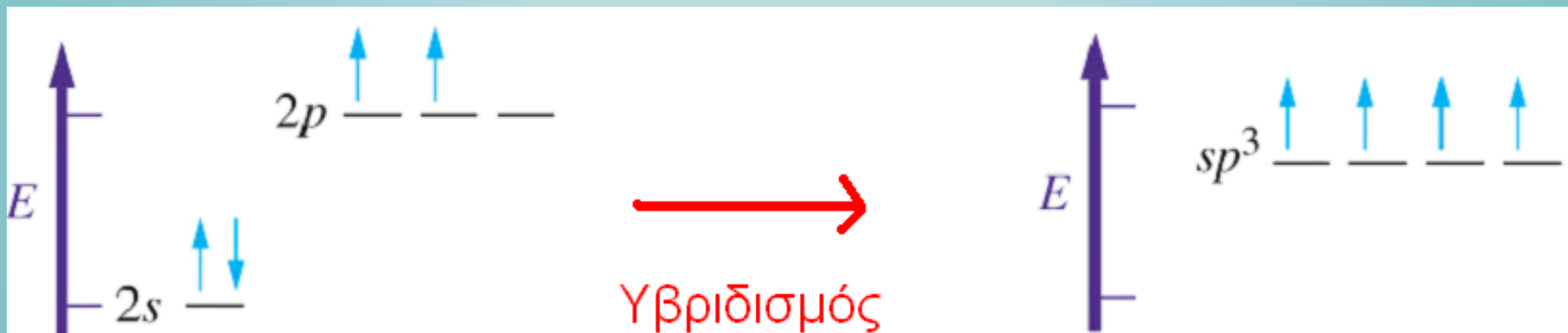
Άρα οι 4 δεσμοί είναι ισότιμοι και το μόριο του  $\text{CH}_4$  είναι τετράεδρο.

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

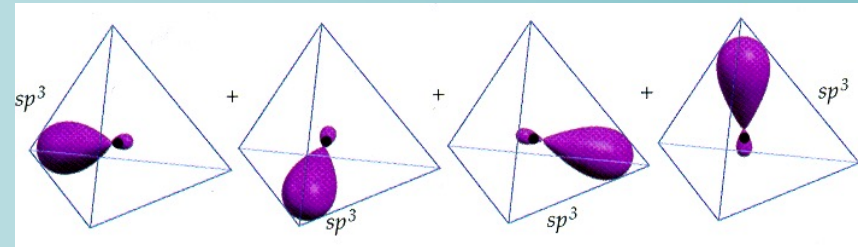
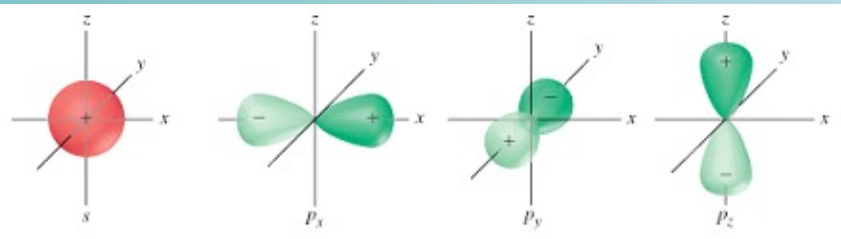
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;

Δηλαδή συνοπτικά έχουμε:

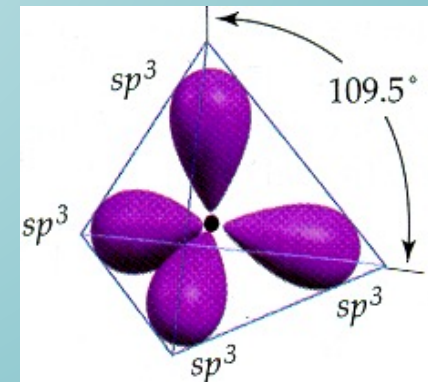
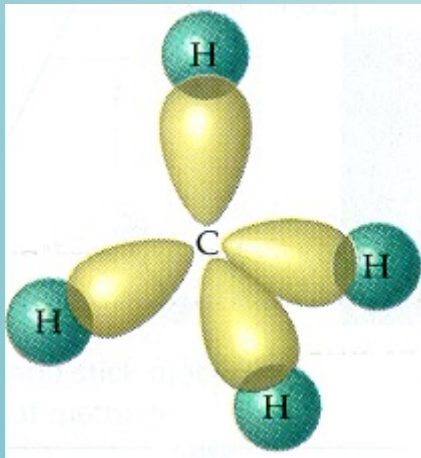


# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{CH}_4$ ;



Τα ατομικά τροχιακά  $2s$  και  $2p$  του C



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

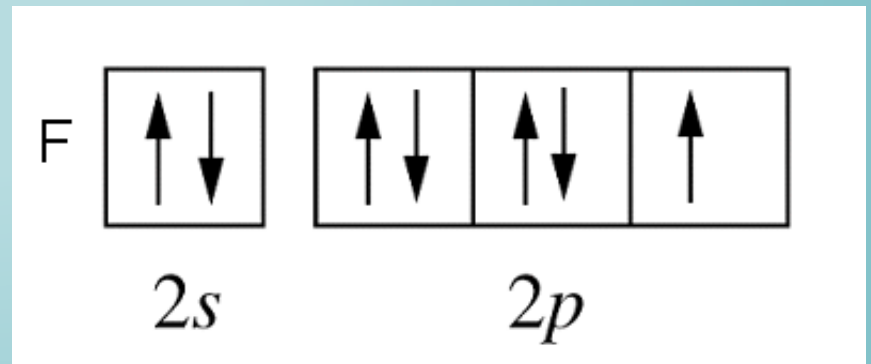
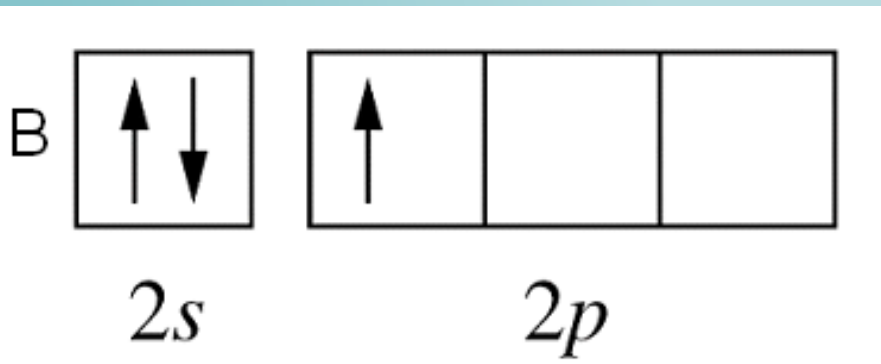
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BF}_3$ ;

Το μόριο είναι επίπεδο τριγωνικό με τρεις ισότιμους δεσμούς που σχηματίζουν, ανά δύο, γωνία  $120^\circ$ .

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή είναι για

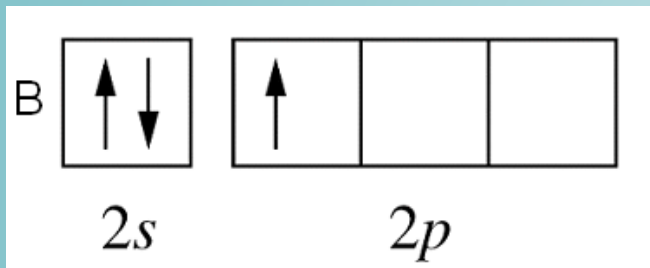
το **B**  $1s^2 2s^2 2p^1$

και το **F**  $1s^2 2s^2 2p^5$

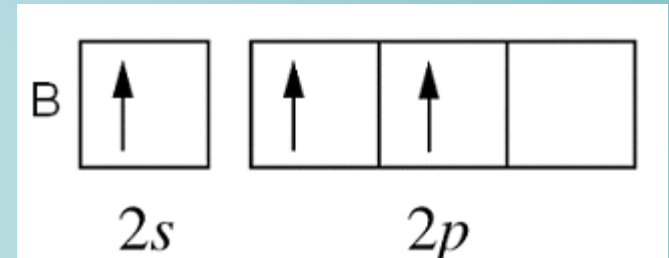


# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BF}_3$ ;

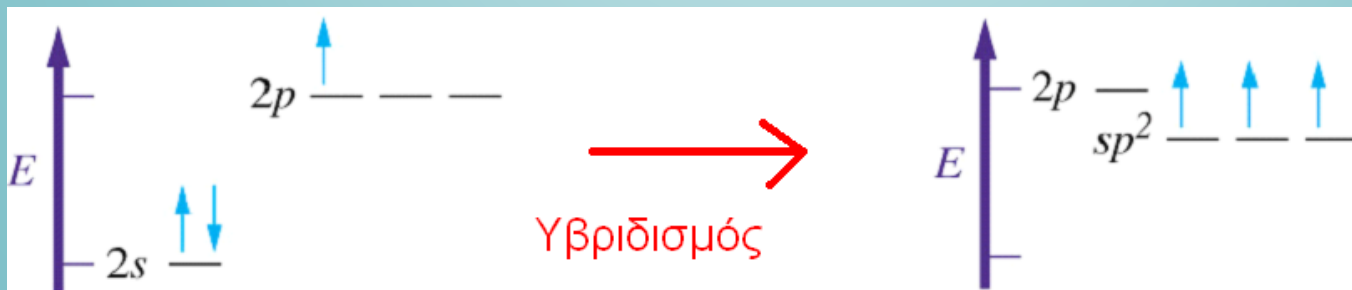


Θεμελιώδης



Πρωθημένη

Γίνεται γραμμικός συνδυασμός του 2s και των 2p τροχιακών και προκύπτουν τρία υβριδισμένα τροχιακά  $sp^2$

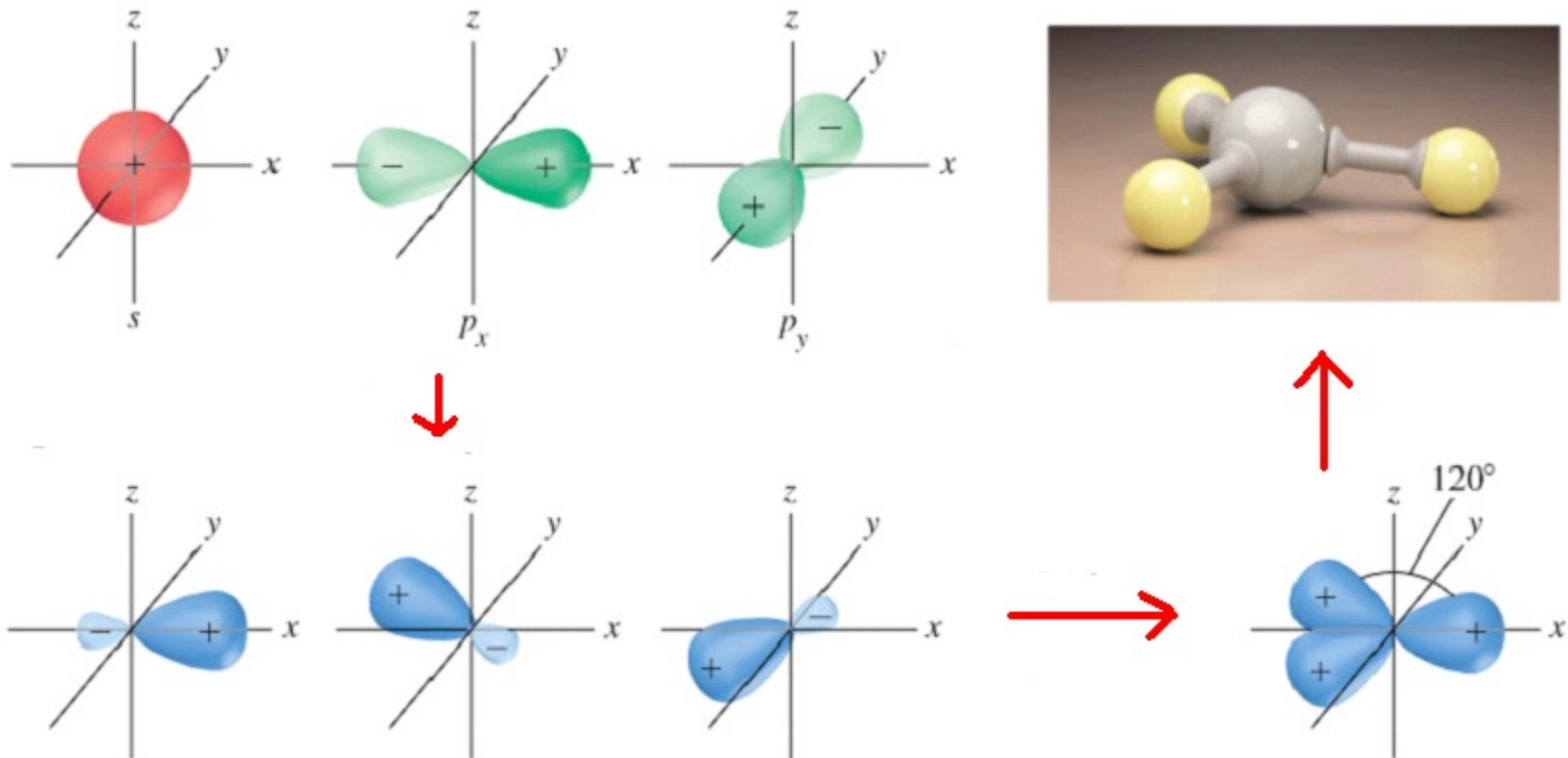




# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BF}_3$ ;



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

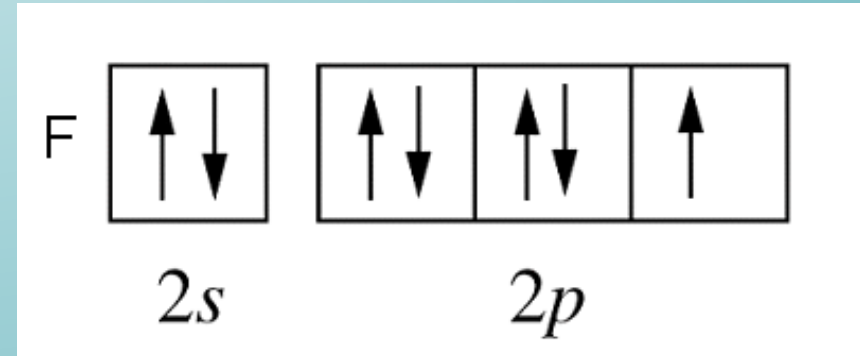
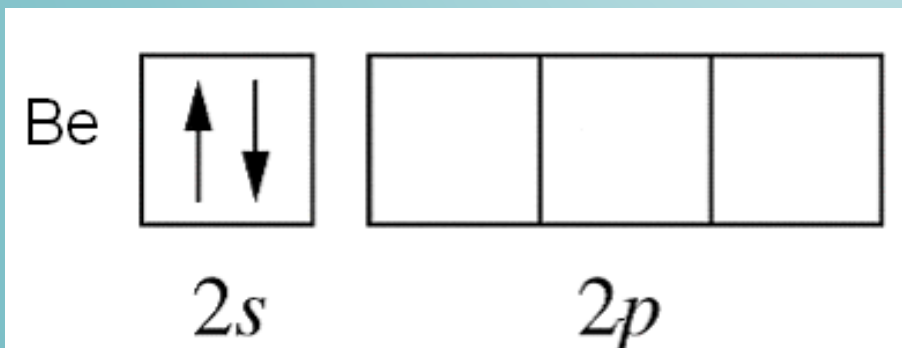
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BeF}_2$ ;

Το μόριο είναι ευθύγραμμο με δύο ισότιμους δεσμούς που σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία  $180^\circ$ .

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή είναι για

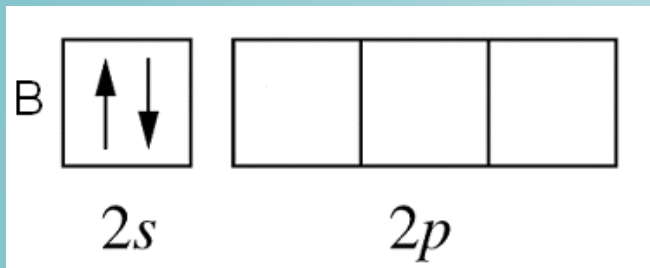
το **Be**  $1s^2 2s^1$

και το **F**  $1s^2 2s^2 2p^5$

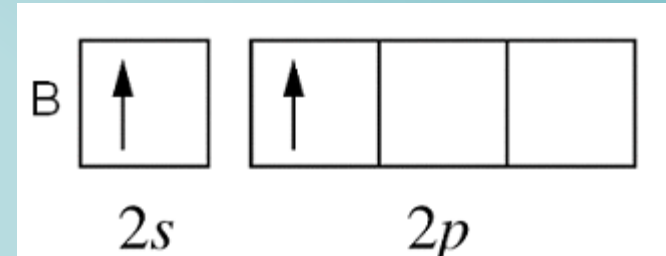


# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BeF}_2$ ;



Θεμελιώδης



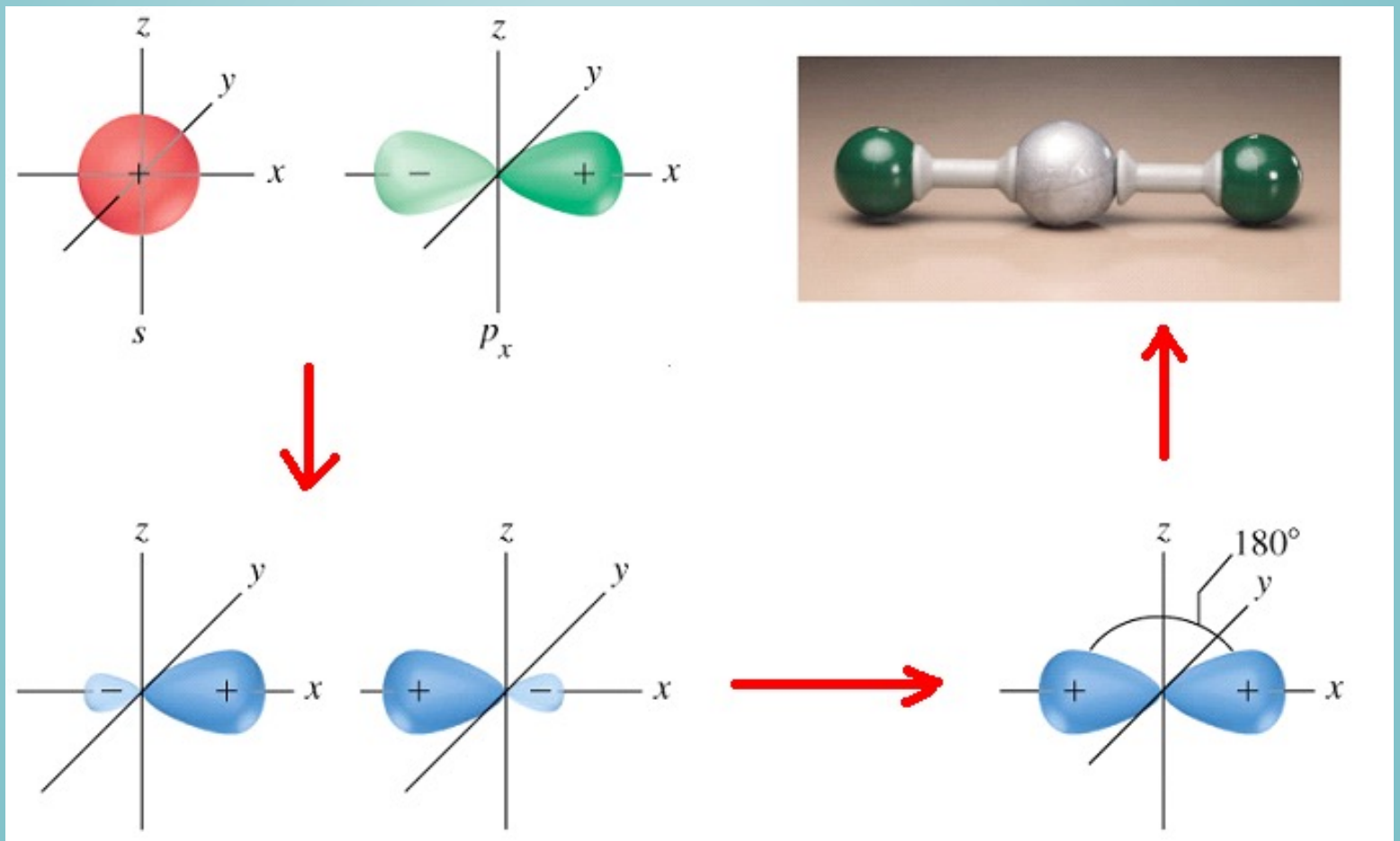
Πρωθημένη

Γίνεται γραμμικός συνδυασμός του 2s και του 2p τροχιακού οπότε προκύπτουν δύο υβριδισμένα τροχιακά sp



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{BeF}_2$ ;



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

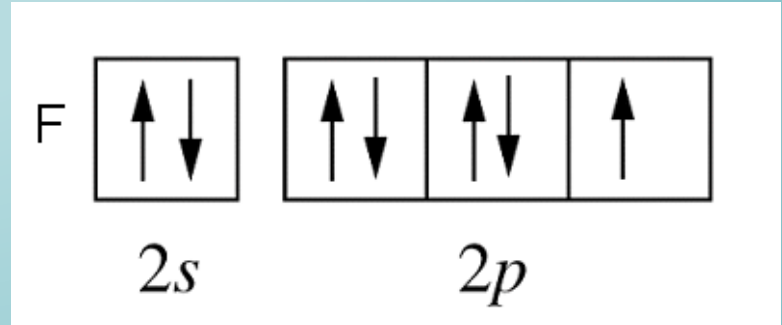
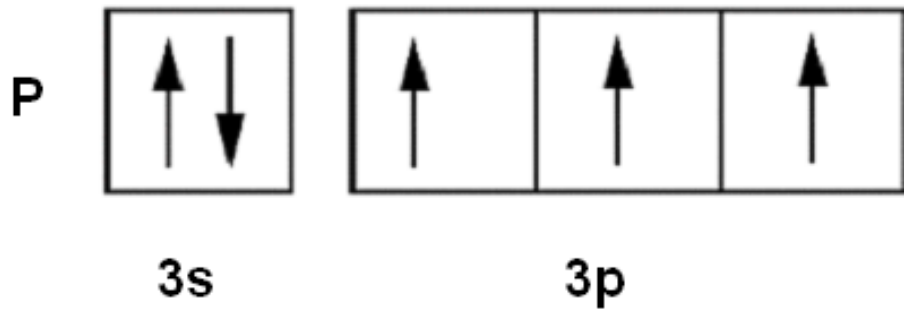
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{PF}_5$ ;

Το μόριο είναι τριγωνικό διπυραμιδικό με πέντε ισότιμους δεσμούς.

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή είναι για

το P  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

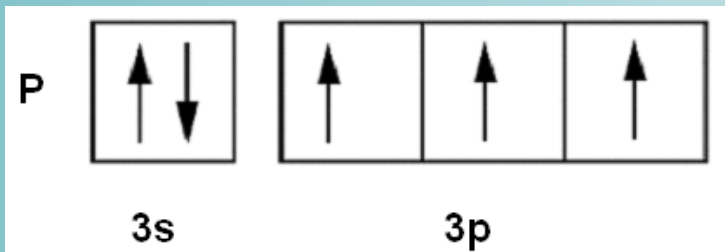
και το F  $1s^2 2s^2 2p^5$



# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

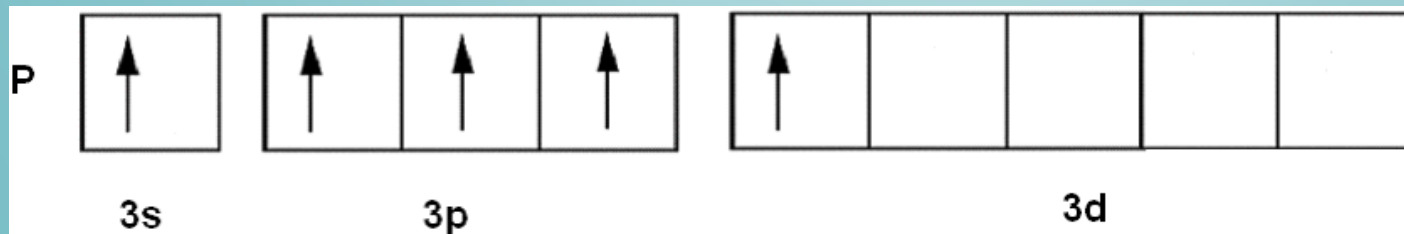
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $\text{PF}_5$ ;



Θεμελιώδης

Η προωθημένη προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των  $3s$ ,  $3p$  και  $3d$  τροχιακών.

Τελικά προκύπτουν πέντε υβριδισμένα τροχιακά  $sp^3d$



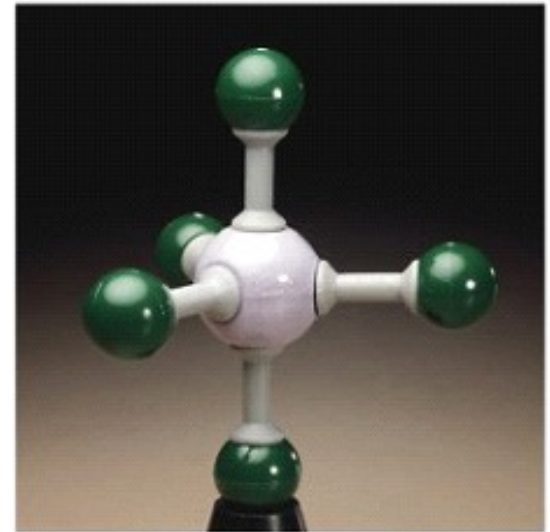
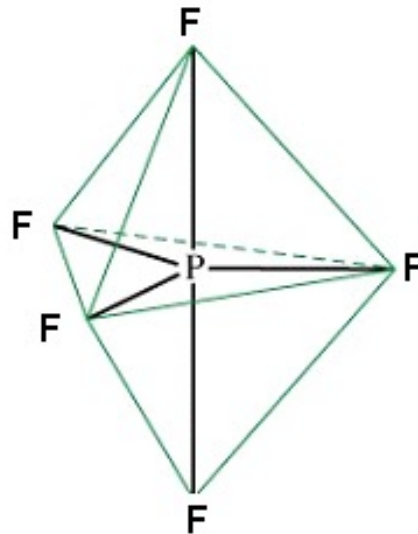
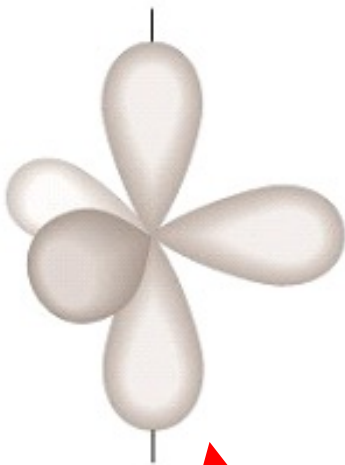
Προωθημένη

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Ποια είναι η δομή του μορίου  $\text{PF}_5$ ;

ΤΡΙΓΩΝΙΚΗ ΔΙΠΥΡΑΜΙΔΑ



$sp^3d$  τροχιακό

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

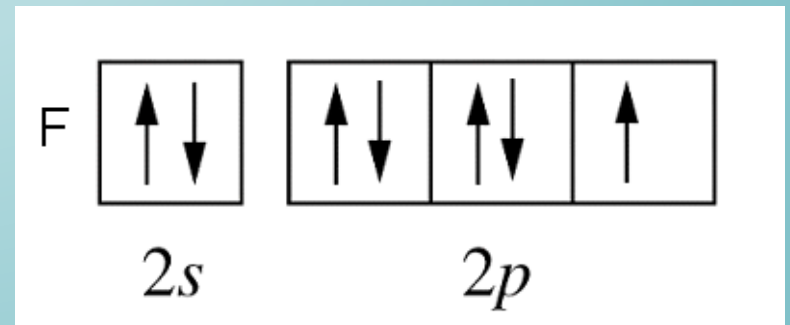
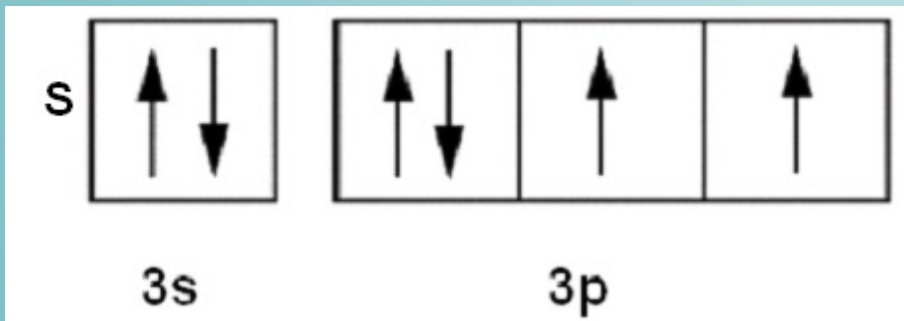
Πως σχηματίζεται το μόριο του  $SF_6$ ;

Το μόριο είναι οκταεδρικό με έξι ισότιμους δεσμούς

Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του

S είναι  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

και του F  $1s^2 2s^2 2p^5$

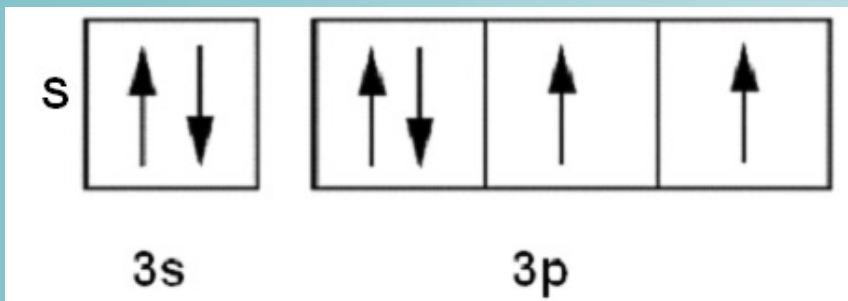




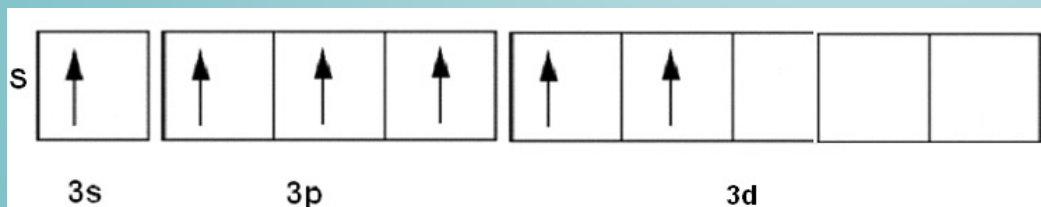
# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του  $SF_6$ ;



Θεμελιώδης



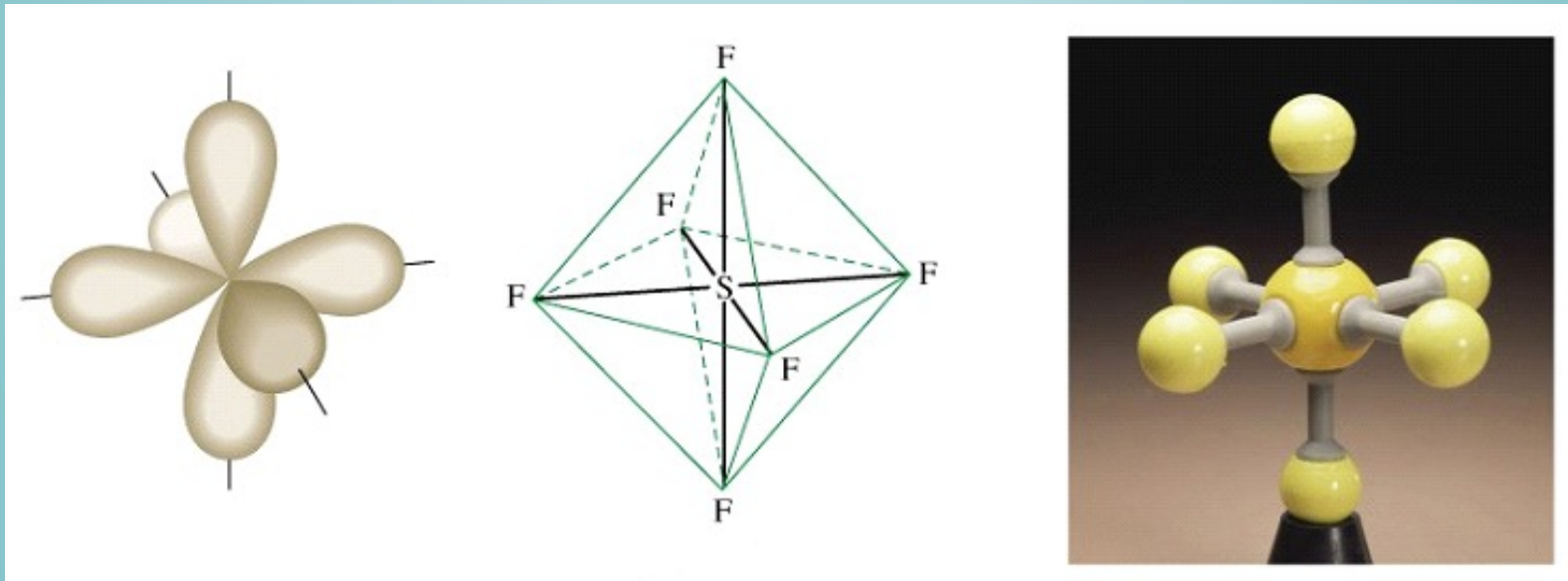
Πρωθημένη

Γίνεται γραμμικός  
συνδυασμός του 3s, των  
2p και των 3d τροχιακού  
και προκύπτουν έξι  
υβριδισμένα τροχιακά  
 $sp^3d^2$

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του SF<sub>6</sub>;



**sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup> τροχιακό**

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

**Ο υβριδισμός σε μόρια με πολλαπλούς δεσμούς**

1. Οι απλοί δεσμοί είναι σ-δεσμοί
2. Οι διπλοί δεσμοί αποτελούνται από ένα σ- και ένα π-δεσμό
3. Οι τριπλοί δεσμοί αποτελούνται από ένα σ- και δύο π-δεσμούς
4. Για να σχηματιστεί ένας π-δεσμός πρέπει να προϋπάρχει ένας σ-δεσμός

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός – Θεωρία VESPR

Είναι δυνατόν, γνωρίζοντας τη γεωμετρία των ηλεκτρονιακών ζευγών (VESPR) να προσδιορίσουμε τον τύπο του υβριδισμού του κεντρικού ατόμου και αντίστροφα

| Γεωμετρία ηλεκτρονιακών ζευγών | Τύπος υβριδισμού του κεντρικού ατόμου |
|--------------------------------|---------------------------------------|
| Γραμμική                       | $sp$                                  |
| Τριγωνική                      | $sp^2$                                |
| Τετραεδρική                    | $sp^3$                                |
| Τριγωνική διπυραμιδική         | $sp^3d$                               |
| Οκταεδρική                     | $sp^3d^2$                             |

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

## Υβριδισμός - Συμπεράσματα

1. Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών ισούται με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συμμετέχουν στον υβριδισμό.
2. Από τα διάφορα ατομικά τροχιακά συνδυάζονται προς υβριδικά μόνο εκείνα που έχουν παραπλήσιες ενέργειες, πχ  $(2s, 2p)$ ,  $(3s, 3p, 3d)$ ,  $(3d, 4s, 4p)$  κλπ.
3. Με τον υβριδισμό τα ηλεκτρονικά νέφη οδηγούνται σε καινούργιο προσανατολισμό στο χώρο.
4. Τα υβριδικά τροχιακά είναι περισσότερο διογκωμένα από τα μη υβριδικά και επομένως μπορούν να επικαλυφθούν εκτενέστερα. Έτσι ο δεσμός που σχηματίζεται είναι ισχυρότερος.

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

## Βασική αρχή

Η θεωρία δεσμού σθένους δεν μπορεί να εξηγήσει ορισμένα πειραματικά ευρήματα όπως τον παραμαγνητισμό του  $O_2$ , την ύπαρξη μοριακών ιόντων (π.χ.  $H_2^+$ ,  $He_2^+$ ) κλπ. Επίσης δεν μπορεί να εξηγήσει τα ηλεκτρονικά φάσματα των μορίων

Η βασική αρχή της θεωρίας των μοριακών τροχιακών είναι ότι τα ηλεκτρόνια ενός μορίου καταλαμβάνουν τροχιακά, τα οποία απλώνονται και ανήκουν σε ολόκληρο το μόριο

Τα τροχιακά αυτά ονομάζονται **μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals – MO)** και μπορούν να “φιλοξενήσουν” το πολύ δύο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin

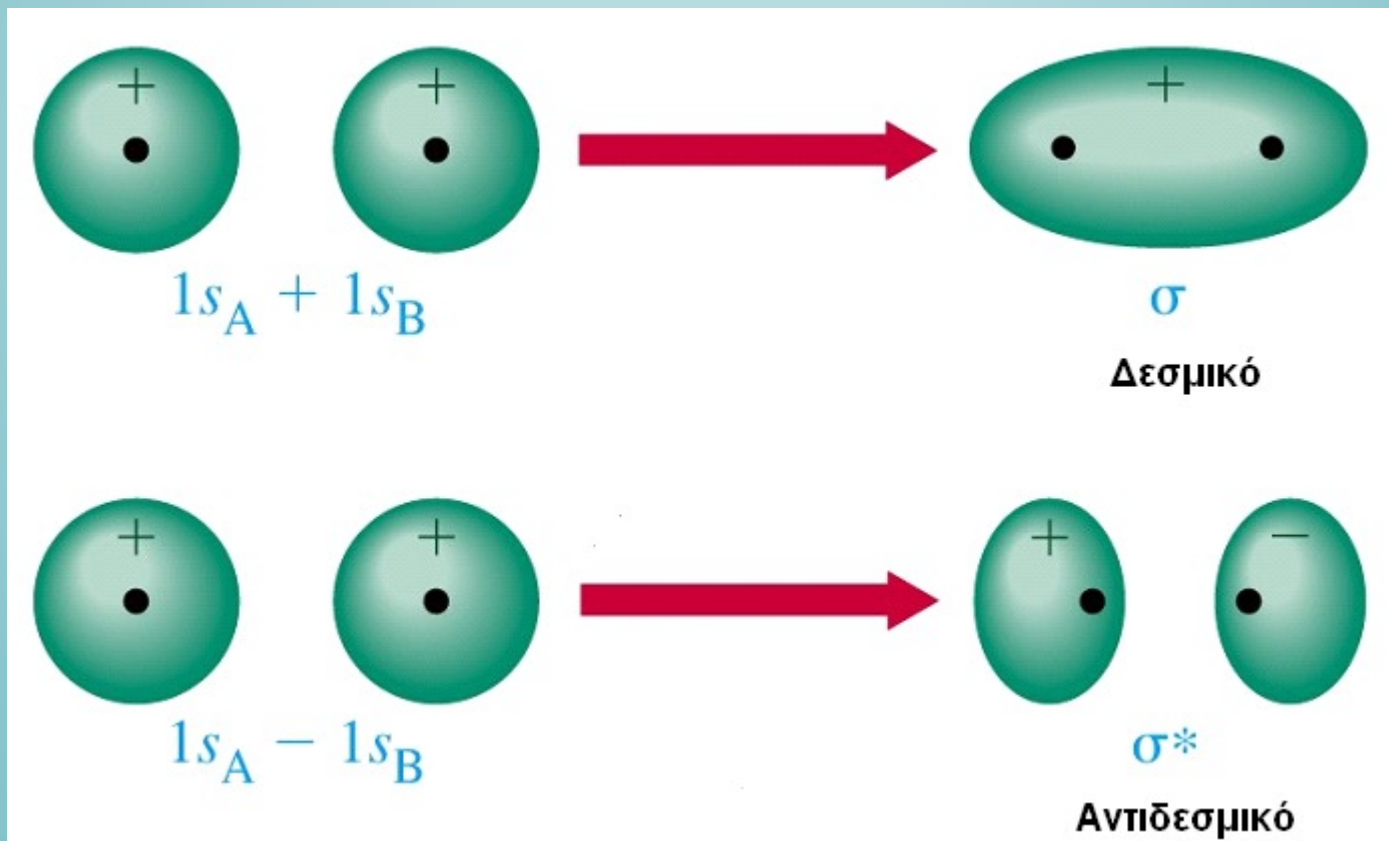
# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

## Βασική αρχή

- Τα ΜΟ προκύπτουν με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών
- Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται γραμμικά μεταξύ τους, δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά διαφορετικής ενέργειας
- Το μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας ονομάζεται δεσμικό (bonding) (οδηγεί σε δεσμό) ενώ αυτό με την υψηλότερη ενέργεια αντιδεσμικό (antibonding) (δεν οδηγεί σε δεσμό)

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

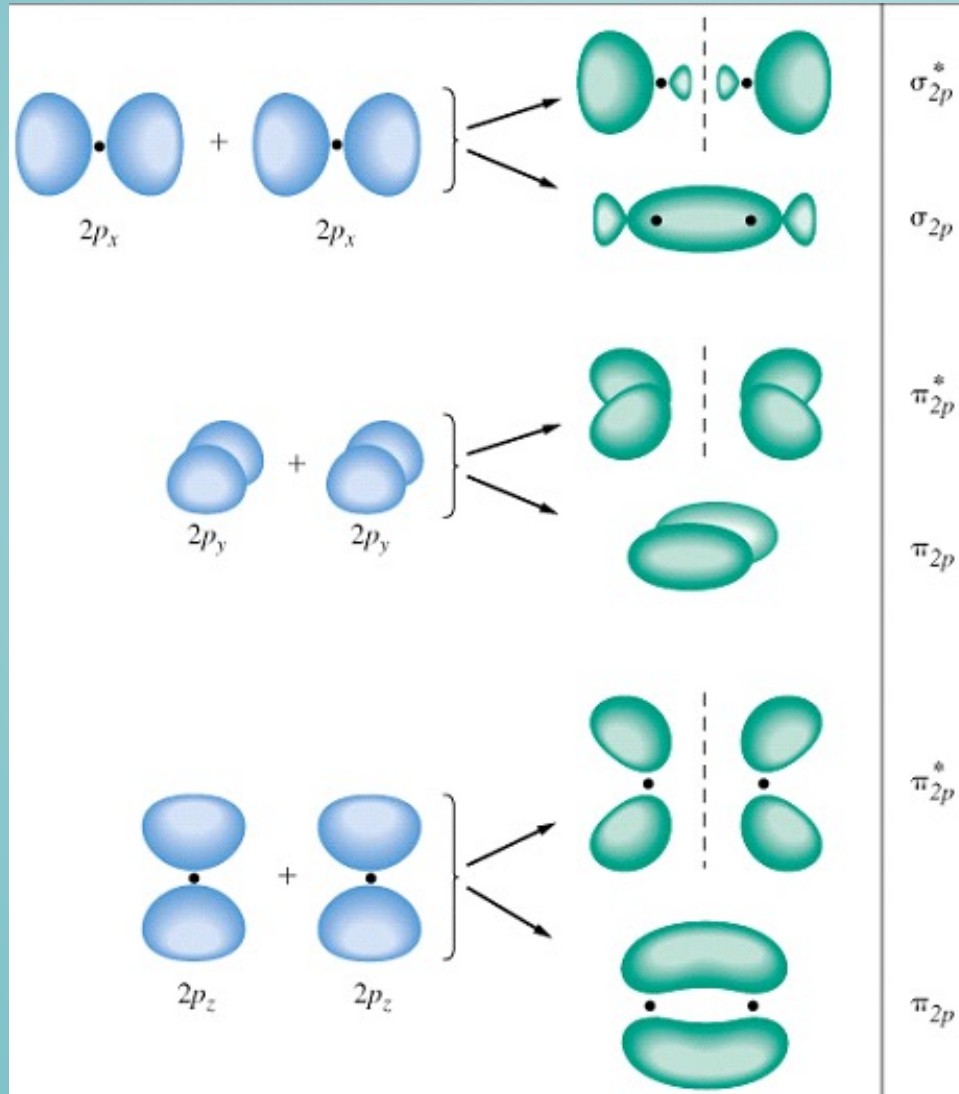
Γραμμικός συνδυασμός των  $1s$  τροχιακών δύο ατόμων A και B





# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Γραμμικός συνδυασμός των  $2p$  τροχιακών δύο ατόμων



Τα  $\pi_{2p}^*$  τροχιακά είναι εκφυλισμένα καθώς και τα  $\pi_{2p}^*$

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

## Τάξη δεσμού

Επειδή τα ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν δεσμικά ΜΟ συνεισφέρουν στη δημιουργία δεσμού ενώ ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν αντιδεσμικά ΜΟ αποσταθεροποιούν το δεσμό, ο αριθμός των δεσμών που σχηματίζονται ανάμεσα σε δύο άτομα λέγεται **τάξη δεσμού (bond order-BO)** και δίνεται από τη σχέση

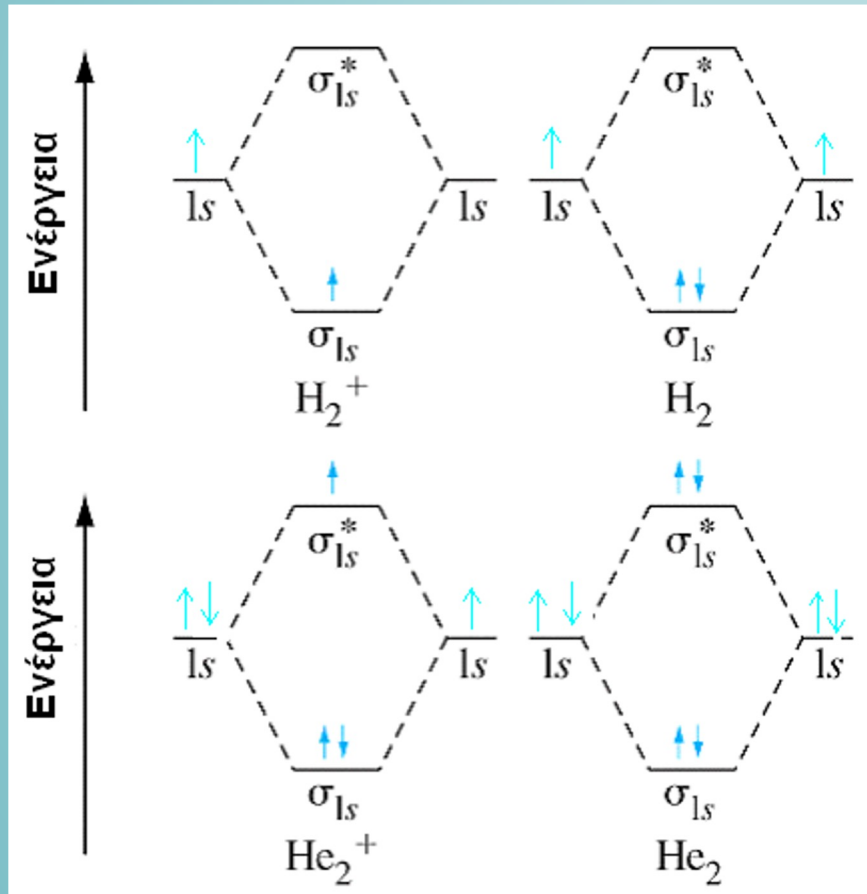
$$BO = (e_{\text{bond}} - e_{\text{antibond}}) / 2$$

$e_{\text{bond}}$  = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

$e_{\text{antibond}}$  = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

## Διατομικά μόρια και ιόντα της 1ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα (He)



$$BO_{H_2^+} = (1-0)/2 = 1/2$$

(παραμαγνητικό)

$$BO_{H_2} = (2-0)/2 = 1$$

(διαμαγνητικό)

$$BO_{He_2^+} = (2-1)/2 = 1/2$$

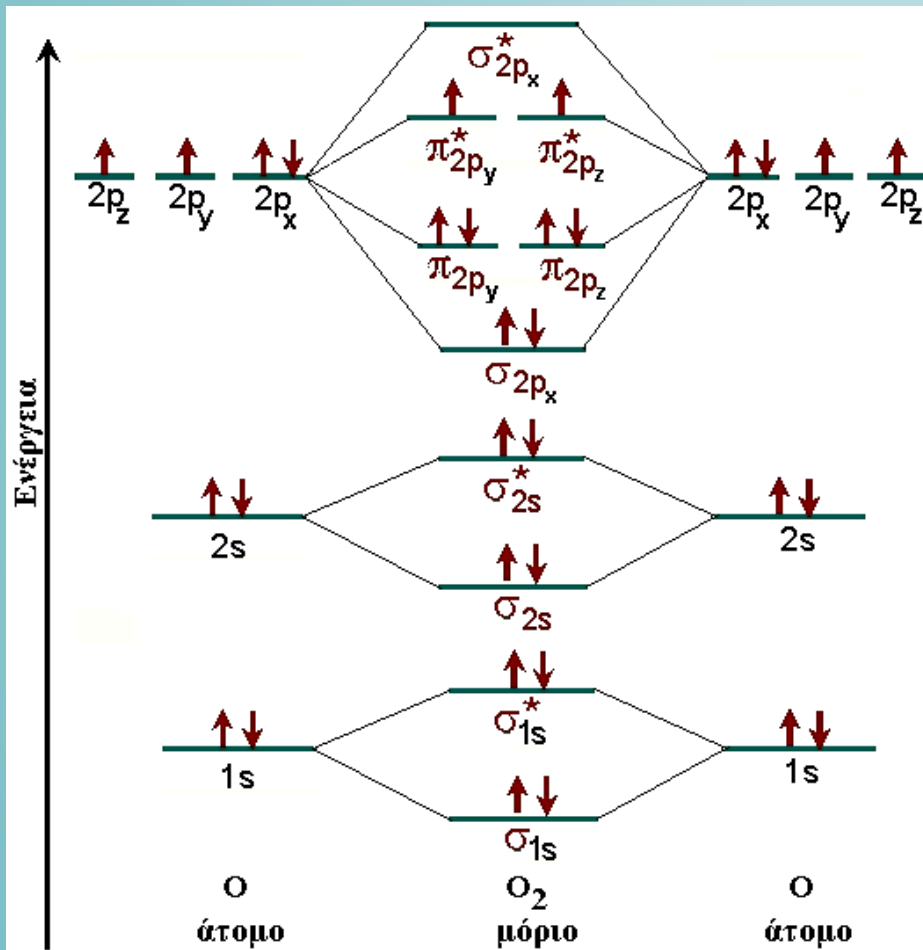
(παραμαγνητικό)

$$BO_{He_2} = (2-2)/2 = 0$$

(ανύπαρκτο)

# ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια και ιόντα της 2ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα ( $O_2$  ατ. αριθμ.=8)



$$BO_{O_2} = (10-6)/2 = 2$$

(παραμαγνητικό)

Το ίδιο ενεργειακό διάγραμμα ισχύει και για το  $F_2$  και το  $Ne_2$  διότι η διαφορά ενέργειας μεταξύ 2s και 2p είναι πολύ μεγάλη

# ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Ποια από τα παρακάτω ιόντα έλκονται από το μαγνητικό πεδίο;  $O_2^-$ ,  $Cl_2^+$
2. Υπολογίστε εάν είναι δυνατόν να υπάρξει το ιόν  $Cl_2^{2+}$
3. Να χρησιμοποιήσετε τη θεωρία των μοριακών τροχιακών για να εξηγήσετε γιατί ενώ δεν υπάρχει στη φύση το μόριο  $Ne_2$  (ευγενές αέριο, ατομικός αριθμός=10, τάξη δεσμού=0), μπορούν δυνητικά να υπάρξουν τα ιόντα  $Ne_2^+$  και  $Ne_2^{2+}$ . Ποιες οι ενδεχόμενες μαγνητικές ιδιότητες των ιόντων αυτών?

# ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

4. Χρησιμοποιείστε τη θεωρία των μοριακών τροχιακών για να υπολογίσετε εάν μπορεί να υπάρξει στη φύση κάποιο από τα πιθανά ανιόντα (μονοσθενές ή δισθενές) του μορίου του χλωρίου  $^{17}\text{Cl}_2$  και ποιες θα είναι οι μαγνητικές του ιδιότητες