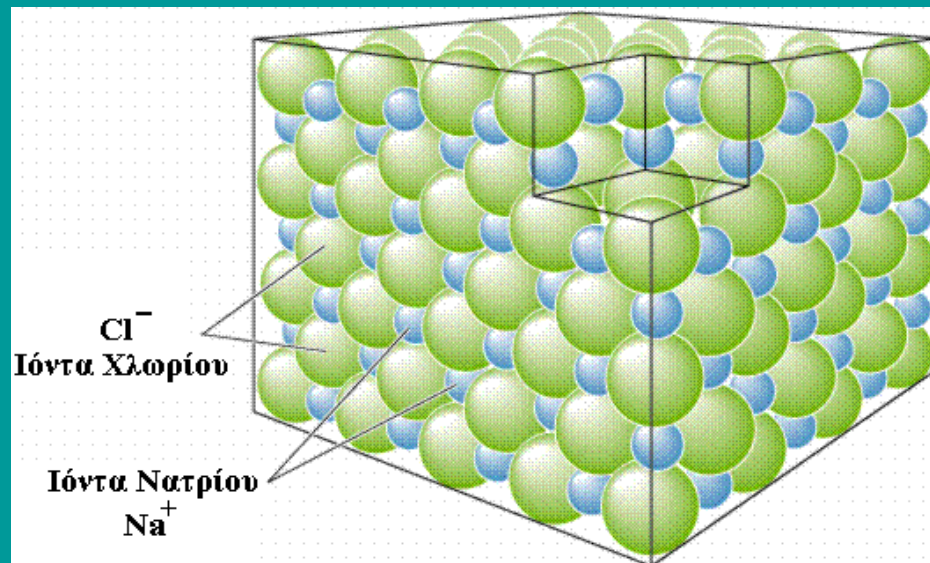
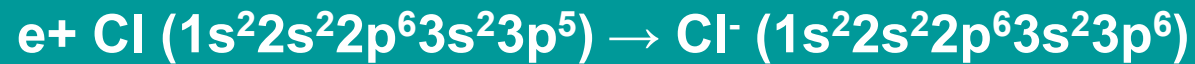


ΜΟΡΙΑ – ΧΗΜΙΚΟΙ ΔΕΣΜΟΙ

Παππάς Χρήστος
Καθηγητής

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

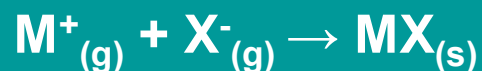


NaCl

ΙΟΝΤΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ

ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ

Είναι η ενέργεια που αποδίδεται, όταν τα ιόντα φέρνονται από άπειρη απόσταση στην απόσταση που έχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα, δηλαδή είναι η εκλυόμενη ενέργεια κατά την αντίδραση



Απαρτίζεται από:

- Την ενέργεια Coulomb (λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης των ιόντων)
- Την ενέργεια απώσεων (λόγω αλληλοεισχώρησης των ηλεκτρονικών στιβάδων γειτονικών ιόντων)
- Την ενέργεια Van der Waals
- Την ενέργεια μηδενικού σημείου (λόγω της ενέργειας δόνησης των ιόντων)

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Σε μια πρώτη προσέγγιση θα εξετάσουμε τον ομοιοπολικό ή ομοσθενή δεσμό από την άποψη της σωματιδιακής φύσης των ηλεκτρονίων.

ΘΕΩΡΙΑ Lewis

- Ένας ομοιοπολικός ή ομοσθενής δεσμός σχηματίζεται μεταξύ δύο ατόμων, όταν τα άτομα αυτά μοιράζονται από κοινού ένα ζεύγος ηλεκτρονίων.
- Κατά τη δημιουργία του ομοιοπολικού ή ομοσθενούς δεσμού η εξωτερική στιβάδα καθενός από τα συνδεόμενα άτομα αποκτά δομή ευγενούς αερίου. Αυτό σημαίνει ότι κάθε άτομο έχει στην εξωτερική του στιβάδα οκτώ ηλεκτρόνια εκτός από το H το οποίο αποκτά δομή ευγενούς αερίου έχοντας στην εξωτερική του στιβάδα (K) δύο ηλεκτρόνια.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Δομές Lewis

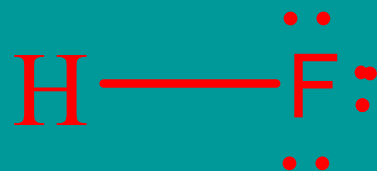
- Για ένα χημικό στοιχείο



- Για μια χημική ένωση



ή



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Έστω η ένωση NF_3

1. Βρίσκουμε τις ηλεκτρονικές δομές.



2. Βρίσκουμε το συνολικό αριθμό των εξωτερικών ηλεκτρονίων της ένωσης.

$$1 \times 5 (\text{N}) + 3 \times 7 (\text{F}) = 26$$

3. Κάποιο από τα άτομα είναι κεντρικό άτομο. Κεντρικό είναι, συνήθως, εκείνο το άτομο με τον μικρότερο δείκτη. Αν υπάρχουν δύο ή περισσότερα τέτοια άτομα, κεντρικό είναι το λιγότερο ηλεκτραρνητικό. Το H δεν μπορεί να είναι κεντρικό άτομο.

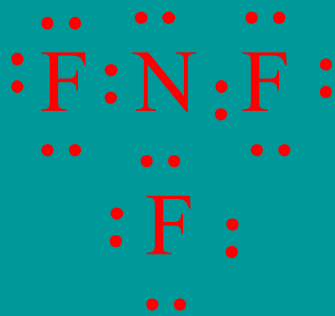
4. Στα μόρια που περιέχουν H και O, συνήθως, τα H συνδέεται με το κεντρικό άτομο μέσω O (σημαντική εξαίρεση αποτελεί η $-\text{CH}=\text{O}$)

Στο παράδειγμα κεντρικό είναι το N.

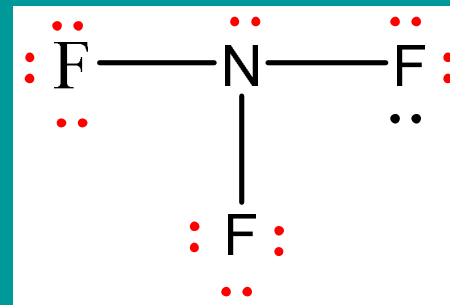
ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

5. Συνδέουμε τα άτομα μεταξύ τους, κατ' αρχάς, με απλούς δεσμούς και τοποθετούμε το σύνολο των εξωτερικών ηλεκτρονίων έτσι ώστε κάθε άτομο να έχει δομή ευγενούς αερίου.



ή



Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων των ατόμων του μορίου της χημικής ένωσης πρέπει να είναι ίσος με τον αρχικά υπολογισθέντα αριθμό εξωτερικών ηλεκτρονίων.

Στο παραπάνω παράδειγμα, στο μόριο του NF_3 υπάρχουν 26 εξωτερικά ηλεκτρόνια, όσα είχαν υπολογιστεί στο βήμα 2.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

5. Αν ο αρχικός αριθμός των εξωτερικών ηλεκτρονίων είναι μικρότερος από αυτόν που διαθέτει το μόριο της χημικής ένωσης, στην οποία όλοι οι δεσμοί θεωρούνται απλοί, τότε υπάρχουν πολλαπλοί δεσμοί (διπλοί ή τριπλοί).
6. Πρέπει να τονιστεί ότι τα περιφερειακά άτομα μπορούν να σχηματίσουν μέχρι τόσους ομοιοπολικούς δεσμούς όσα είναι και τα μονήρη ηλεκτρόνια τους. Για παράδειγμα το άτομο του Ο έχοντας δύο μονήρη ηλεκτρόνια, μπορεί να σχηματίσει έως και δύο ομοιοπολικούς δεσμούς.
Αντίθετα για το κεντρικό άτομο δεν ισχύουν τα παραπάνω λόγω του φαινομένου του υβριδισμού (θα μελετηθεί σε επόμενο κεφάλαιο).

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

7. Αν ο αρχικός αριθμός των εξωτερικών ηλεκτρονίων είναι μικρότερος από τον αριθμό ηλεκτρονίων στο μόριο

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του HNO_3

➤ ${}_1\text{H}$: $1s^1$, ${}_7\text{N}$: $1s^2 2s^2 2p^3$, ${}_8\text{O}$: $1s^2 2s^2 2p^4$

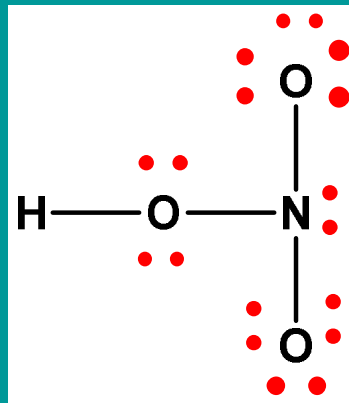
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 1 (\text{H}) + 1 \times 5 (\text{N}) + 3 \times 6 (\text{O}) = 24$

➤ Κεντρικό άτομο το N

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Αν οι δεσμοί στο μόριο ήταν όλοι απλοί, ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis θα ήταν.

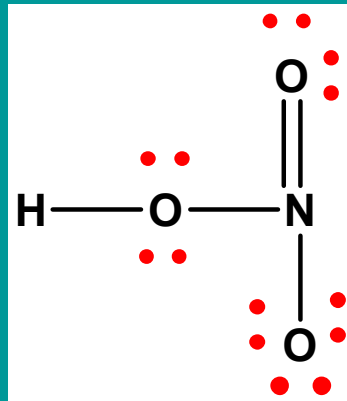


Τότε όμως θα υπήρχαν συνολικά 26 e στις εξωτερικές στιβάδες. Δηλαδή 2e περισσότερα. Επομένως το μόριο διαθέτει διπλό δεσμό, δηλαδή τα 2e αντιστοιχούν σε διπλό δεσμό. Το μοναδικό περιφερειακό άτομο που μπορεί να σχηματίσει διπλό δεσμό είναι το O, διότι διαθέτει 2e μονήρη.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Επομένως ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis είναι :



Στον παραπάνω ηλεκτρονικό τύπο ο αριθμός των εξωτερικών e είναι 24.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του CO_2



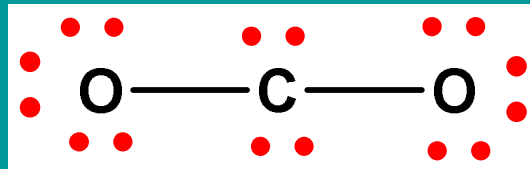
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 4(\text{C}) + 2 \times 6(\text{O}) = 16$

➤ Κεντρικό άτομο ο C

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Αν οι δεσμοί στο μόριο ήταν όλοι απλοί, ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis θα ήταν.



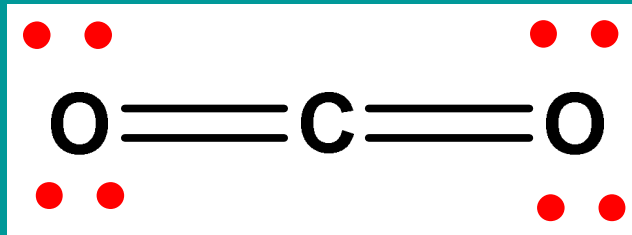
Τότε όμως θα υπήρχαν συνολικά 20 e στις εξωτερικές στιβάδες. Δηλαδή υπάρχουν 4e περισσότερα. Επομένως το μόριο διαθέτει ή δύο διπλούς δεσμούς ή έναν τριπλό.

Τα περιφερειακά άτομα του O, έχοντας δύο μονήρη e, μπορούν να σχηματίσουν μόνον διπλό δεσμό.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Επομένως ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis είναι :



Στον παραπάνω ηλεκτρονικό τύπο ο αριθμός των εξωτερικών e είναι 16.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του HCN



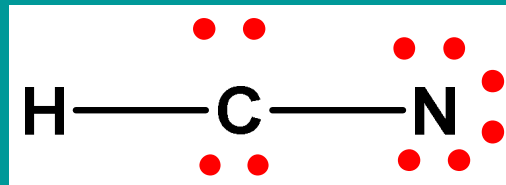
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 1 (\text{H}) + 1 \times 4 (\text{C}) + 1 \times 5 (\text{N}) = 10$

➤ Κεντρικό άτομο ο C (είναι ηλεκτροθετικότερος του N)

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Αν οι δεσμοί στο μόριο ήταν όλοι απλοί, ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis θα ήταν.



Τότε όμως θα υπήρχαν συνολικά 14 e στις εξωτερικές στιβάδες. Δηλαδή υπάρχουν 6e περισσότερα. Επομένως το μόριο διαθέτει ή δύο διπλούς δεσμούς ή έναν τριπλό.

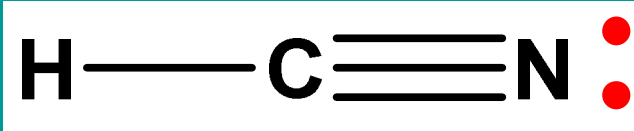
Το περιφερειακό άτομο του N, έχοντας τρία μονήρη e, μπορεί να σχηματίσει και διπλό και τριπλό δεσμό.

Όμως το άτομο του H έχοντας 1e μονήρες δεν μπορεί να σχηματίσει πολλαπλό δεσμό.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Επομένως ο ηλεκτρονικό τύπος κατά Lewis είναι :



Στον παραπάνω ηλεκτρονικό τύπο ο αριθμός των εξωτερικών e είναι 10.

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis ενός ιόντος;

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του CO_3^{2-}

Ο σχεδιασμός του ηλεκτρονικού τύπου κατά Lewis ενός ιόντος ακολουθεί την ίδια διαδικασία.

Προσοχή χρειάζεται στην εύρεση του αριθμού των εξωτερικών ηλεκτρονίων.



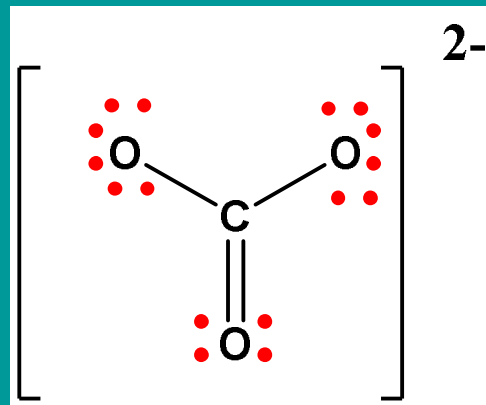
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 4(\text{C}) + 3 \times 6(\text{O}) + 2$ (λόγω του φορτίου του ιόντος) = 24

➤ Κεντρικό άτομο ο C

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

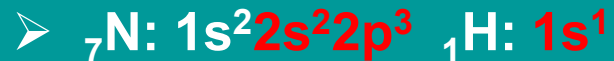
Ακολουθώντας τη διαδικασία των προηγούμενων παραδειγμάτων ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis είναι :



ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis ενός ιόντος;

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του NH_4^+



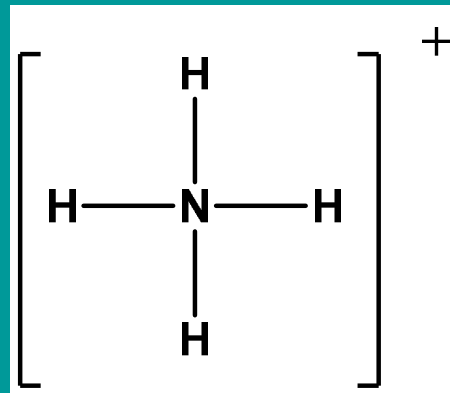
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 5(\text{N}) + 4 \times 1(\text{H}) - 1$ (λόγω του φορτίου του ιόντος) = 8

➤ Κεντρικό άτομο το N

ΟΜΟΙΟΠΟΛΙΚΟΣ ΔΕΣΜΟΣ ή ΟΜΟΣΘΕΝΗΣ ΔΕΣΜΟΣ

Πως σχεδιάζουμε τη δομή κατά Lewis μιας ένωσης;

Ακολουθώντας τη διαδικασία των προηγούμενων παραδειγμάτων ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis είναι :



ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΝΟΝΑ ΤΗΣ ΟΚΤΑΔΑΣ

- Τα άτομα H και He
- Τα στοιχεία μεταπτώσεως που βρίσκονται στην 3η ,4η ,5η ,6η και 7η περίοδο του περιοδικού πίνακα μπορούν να έχουν περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια σθένους λόγω των άδειων d ατομικών τροχιακών.
- Επίσης , λόγω του φαινομένου του υβριδισμού, το κεντρικό άτομο μπορεί να περιέχει περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια σθένους.

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του IBr_2^-



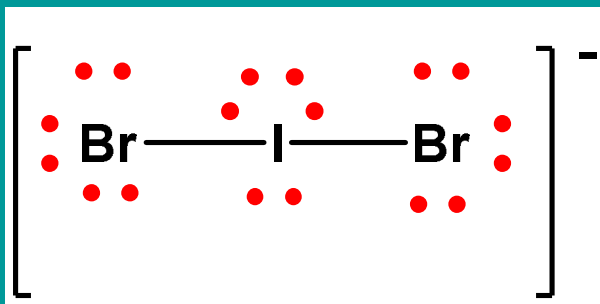
➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 7 (\text{I}) + 2 \times 7 (\text{Br}) + 1 (\text{φορτίο}) = 22$

➤ Κεντρικό άτομο το I

ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΝΟΝΑ ΤΗΣ ΟΚΤΑΔΑΣ

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του IBr_2^-

Ακολουθώντας τη διαδικασία των προηγούμενων παραδειγμάτων ο ηλεκτρονικός τύπος κατά Lewis είναι :



ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΝΟΝΑ ΤΗΣ ΟΚΤΑΔΑΣ

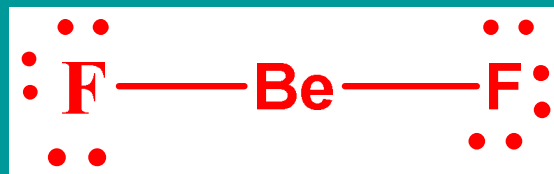
• Τα άτομα όπως το βόριο (B) και το βηρύλλιο (Be) που έχουν λιγότερα από τέσσερα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους τους ακόμα και αν χρησιμοποιήσουν όλα τα ηλεκτρόνια τους δεν είναι δυνατό να ικανοποιήσουν τον κανόνα της οκτάδας

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του BeF_2



➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 2(\text{Be}) + 2 \times 7(\text{F}) = 16$

➤ Κεντρικό άτομο το Be



ΕΞΑΙΡΕΣΕΙΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΚΑΝΟΝΑ ΤΗΣ ΟΚΤΑΔΑΣ

•Ο κανόνας της οκτάδας δεν ισχύει στα μόρια που έχουν περιττό συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους (πχ NO, NO₂)

Να σχεδιαστεί η ηλεκτρονική δομή κατά Lewis του NO



➤ Αριθμός e εξωτερικών στιβάδων = $1 \times 5(\text{N}) + 1 \times 6(\text{O}) = 11$

➤ Κεντρικό άτομο το N

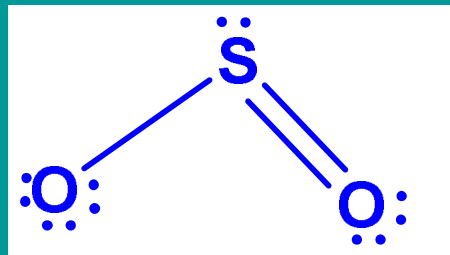


ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ή ΜΕΣΟΜΕΡΕΙΑ

Υπάρχει ένας αριθμός μορίων και ιόντων, για τα οποία μια δομή Lewis από μόνη της δεν αποδίδει σωστά τις πραγματικές σχέσεις στο μόριο ή το ιόν.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Αν δεχτούμε ότι ο ηλεκτρονικός τύπος του SO_2 είναι ο:

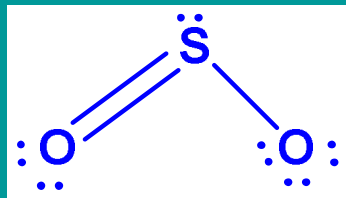


1^η ηλεκτρονική δομή

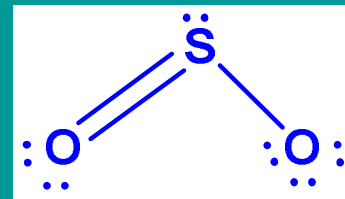
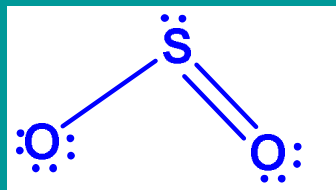
Τότε θα υπήρχε ένας απλός και ένας διπλός δεσμός με διαφορετικά μήκη. Όμως αποδείχτηκε πειραματικά ότι οι δύο δεσμοί είναι απλοί. Επομένως ο προτεινόμενος ηλεκτρονικός τύπος δεν αποδίδει την πραγματικότητα.

ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΣ ή ΜΕΣΟΜΕΡΕΙΑ

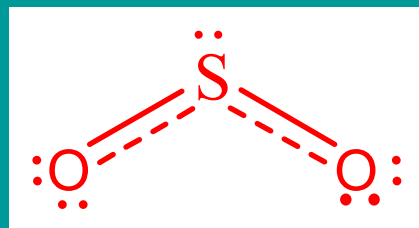
Το μειονέκτημα εξαλείφεται αν δεχτούμε και μια δεύτερη ηλεκτρονική δομή και θεωρήσουμε ότι η πραγματική δομή του SO_2 είναι μια ενδιάμεση κατάσταση ανάμεσα στις δύο δομές (δομές συντονισμού).



2^η ηλεκτρονική δομή



Δομές συντονισμού



**Ενδιάμεση κατάσταση
(Υβρίδιο συντονισμού)**

ΠΟΛΩΜΕΝΟΙ – ΑΠΟΛΟΙ ΔΕΣΜΟΙ



Ομοιοπολικός ή
ομοσθενής μη
πολικός δεσμός



Ομοιοπολικός ή
ομοσθενής
πολικός δεσμός

Διπολική ροπή (μ)

$$\mu = \delta r$$

Η ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΘΕΩΡΙΑ ΑΠΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΖΕΥΓΩΝ ΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΣΘΕΝΟΥΣ (Valence-Shell Electron- Pair Repulsion – VSEPR)

Βασικές Αρχές

- Η γεωμετρική δομή των μορίων καθορίζεται αποκλειστικά από την απώθηση των ηλεκτρονικών ζευγών της στοιβάδας σθένους του **κεντρικού ατόμου** του μορίου
- Οι τριπλοί δεσμοί προκαλούν μεγαλύτερη απώθηση από τους διπλούς δεσμούς και οι διπλοί από τους απλούς δεσμούς

Η ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΘΕΩΡΙΑ ΑΠΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΖΕΥΓΩΝ ΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΣΘΕΝΟΥΣ (Valence-Shell Electron- Pair Repulsion – VSEPR)

Βασικές Αρχές

- Τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο γύρω από το κεντρικό άτομο σε σχέση με τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων επειδή έλκονται μόνο από τον ένα πυρήνα ενώ τα δεσμικά μοιράζονται ανάμεσα σε δύο πυρήνες. Συνεπώς, το μέγεθος της απώθησης των ζευγών ακολουθεί τη σειρά: **2 ασύζευκτα ζεύγη > 1 ασύζευκτο και 1 δεσμικό ζεύγος > 2 δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων**

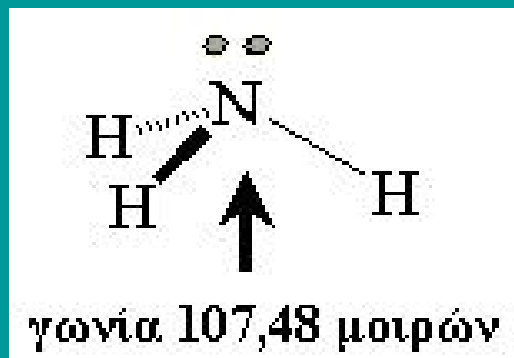
Η ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ

ΘΕΩΡΙΑ ΑΠΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΖΕΥΓΩΝ

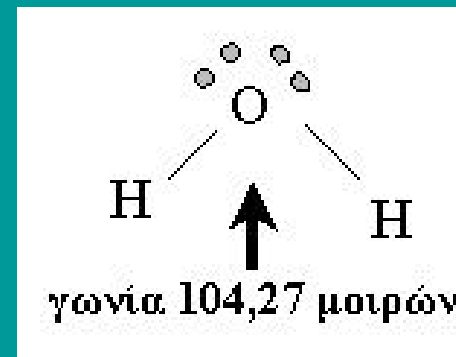
ΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΣΘΕΝΟΥΣ (Valence-Shell Electron- Pair Repulsion – VSEPR)

Βασικές Αρχές

- Η παρουσία των ασύζευκτων ζευγών στο κεντρικό άτομο προκαλεί ελαφρά παραμόρφωση της γεωμετρικής δομής του μορίου (distortion) αλλάζοντας τις γωνίες ανάμεσα στους άξονες των δεσμών σε σχέση με την ιδανική γεωμετρική δομή



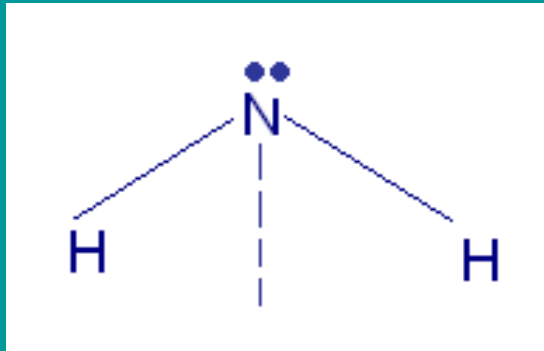
Ιδανική γωνία 109,28°



Ιδανική γωνία 109,28°

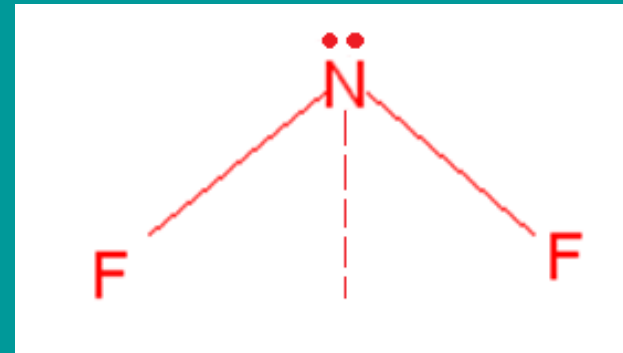
Η ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΩΝ ΘΕΩΡΙΑ ΑΠΩΣΗΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΖΕΥΓΩΝ ΤΗΣ ΣΤΙΒΑΔΑΣ ΣΘΕΝΟΥΣ (Valence-Shell Electron- Pair Repulsion – VSEPR)

Βασικές Αρχές



$107,48^\circ$

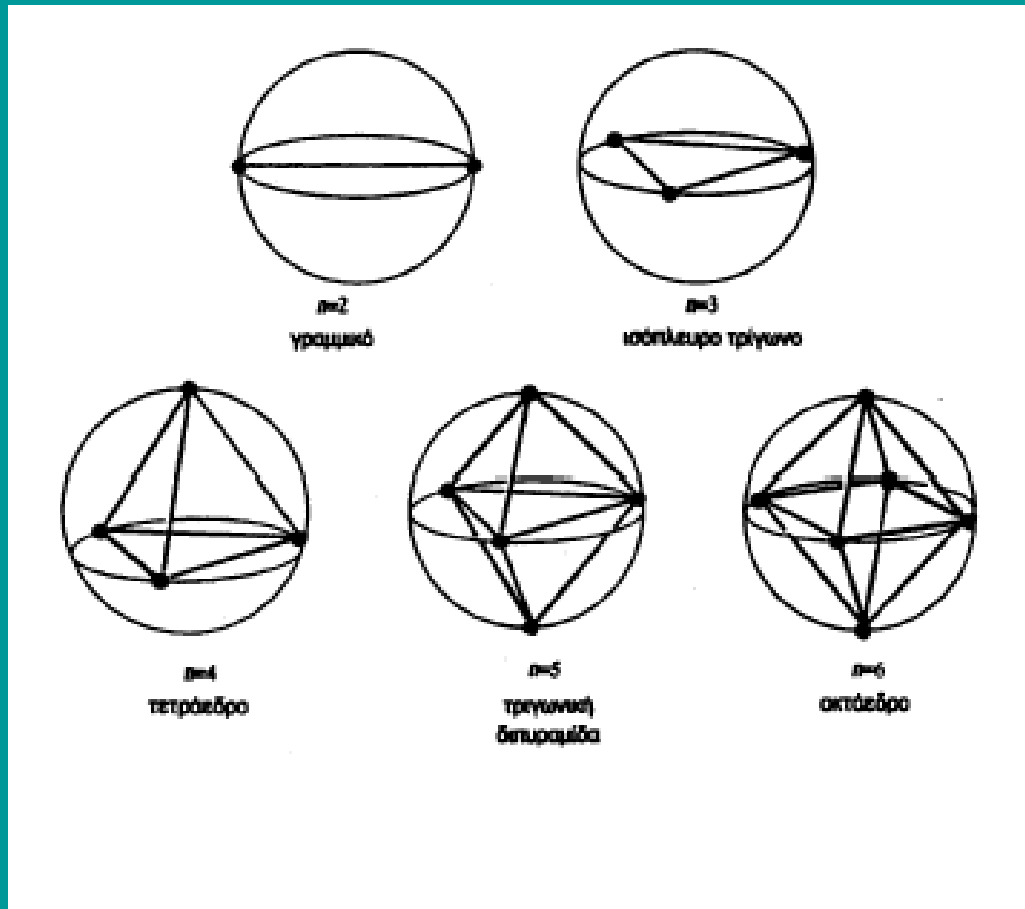
$102,30^\circ$



Υπό την επίδραση ισχυρά ηλεκτραρνητικών υποκαταστατών τα δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη συστέλλονται και διεκδικούν λιγότερο χώρο, με αποτέλεσμα τα υπόλοιπα δεσμικά και ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων να μπορούν να απλωθούν περισσότερο. Έτσι οι γωνίες δεσμών μικραίνουν όσο αυξάνει η ηλεκτραρνητικότητα των υποκαταστατών.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

Δυνατότητες διεύθεσης n σημείων (ηλεκτρονικών ζευγών) πάνω στην επιφάνεια μιας σφαίρας (κεντρικό άτομο), έτσι ώστε οι μεταξύ τους αποστάσεις να είναι οι μεγαλύτερες δυνατές.



ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

Οι ιδανικές γεωμετρίες για τα μόρια του τύπου $AΧ_{\eta}E_m$, A= κεντρικό άτομο, Χ=υποκαταστάτης, η= ο αριθμός των υποκαταστατών, E= ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου (ψευδοϋποκαταστάτες), m= ο αριθμός των ελευθέρων ζευγών ηλεκτρονίων

Σύνολο υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών	Γεωμετρία μορίου
2	Γραμμικό
3	Τριγωνικό
4	Τετραεδρικό
5	Τριγωνικό διπυραμιδικό
6	Οκταεδρικό

Ο πολλαπλός δεσμός αντιμετωπίζεται ως απλός.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

Γεωμετρία μορίων

Σύνολο υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών	Γεωμετρία ηλεκτρονικών ζευγών	Σχήμα
2	Γραμμικό	 A central dark red sphere is bonded to two smaller red spheres, one on the left and one on the right, forming a straight line.
3	Τριγωνικό	 A central dark red sphere is bonded to three smaller red spheres, one above, one to the bottom-left, and one to the bottom-right, forming a flat triangle.
4	Τετραεδρικό	 A central dark red sphere is bonded to four smaller red spheres in a tetrahedral arrangement: one above, one to the bottom-left, one to the bottom-right, and one pointing away from the viewer.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

Γεωμετρία μορίων

Σύνολο υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών	Γεωμετρία ηλεκτρονικών ζευγών	Σχήμα
5	Τριγωνικό διπυραμιδικό	
6	Οκταεδρικό	

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΚΑΝΟΝΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΕΥΡΕΣΗ ΤΗΣ ΓΕΩΜΕΤΡΙΑΣ

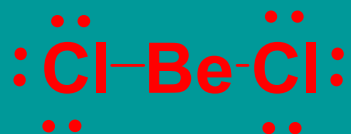
- Βρίσκουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis
- Μετράμε τα δεσμικά και τα ελεύθερα ζεύγη ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου (κάθε ελεύθερο ζεύγος αντιστοιχεί σε έναν υποκαταστάτη)
- Με βάση τον πίνακα, βρίσκουμε τη γεωμετρία
- Όταν υπάρχουν ελεύθερα ζεύγη, οι γωνίες των δεσμών μικραίνουν
- Τα ελεύθερα ζεύγη προτιμούν να καταλαμβάνουν τις πιο ευρύχωρες θέσεις γύρω από το κεντρικό άτομο
- Αν όλες οι θέσεις είναι ισοδύναμες, τα ελεύθερα ζεύγη θα είναι trans μεταξύ τους
- Οι πολλαπλοί δεσμοί καταλαμβάνουν μεγαλύτερο χώρο από τους απλούς.
- Ηλεκτραρνητικοί υποκαταστάτες καταλαμβάνουν μικρότερο χώρο

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

1. BeCl_2

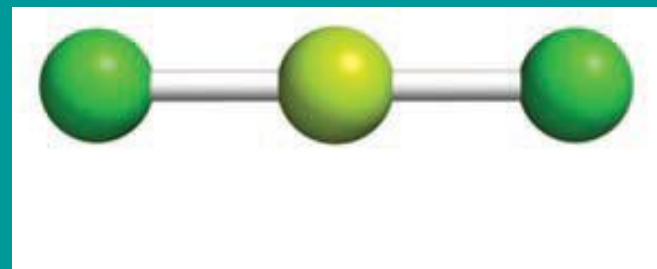
1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των Be, Cl και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

Υπάρχουν μόνον δύο υποκαταστάτες. Επομένως η ένωση είναι του τύπου AX_2

3. Με βάση τον πίνακα η ένωση θα είναι γραμμική.

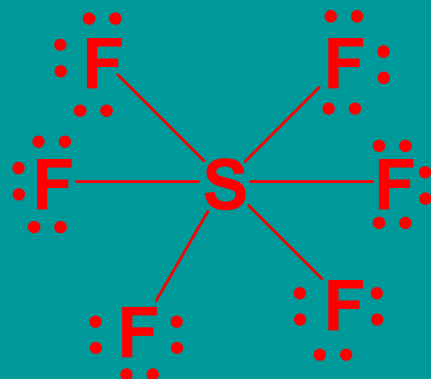


ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

2. SF₆

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των S, F και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

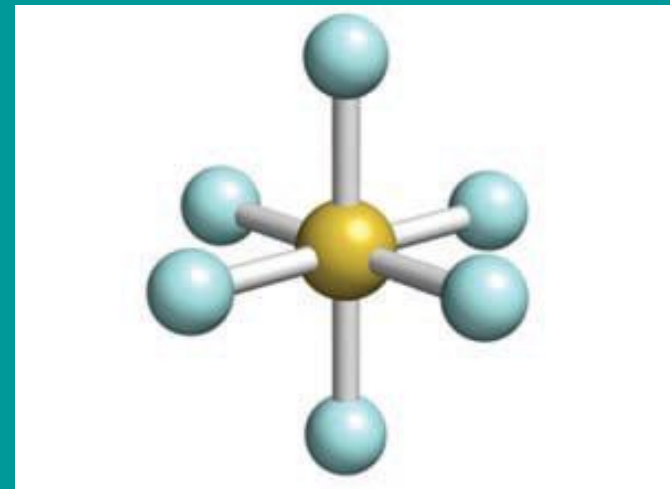
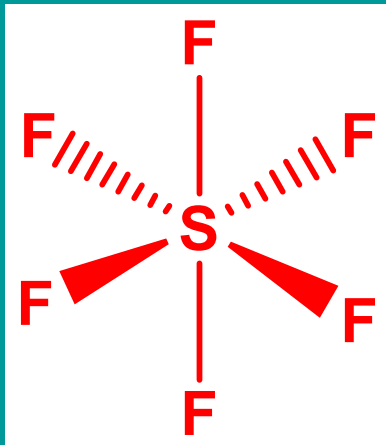
Υπάρχουν μόνον έξι υποκαταστάτες. Επομένως η ένωση είναι του τύπου AX₆

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

2. SF₆

3. Με βάση τον πίνακα η ένωση θα είναι **οκταεδρική**.

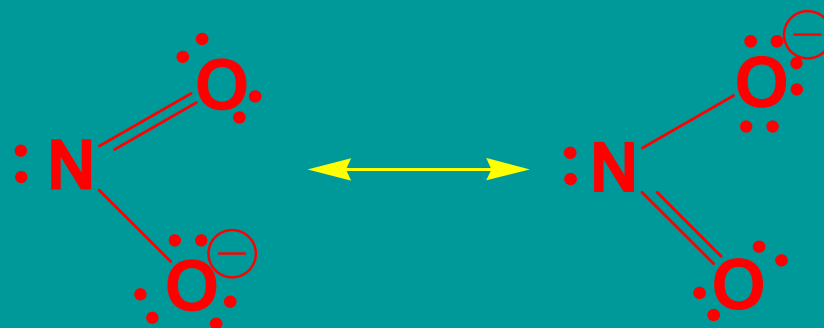


ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

3. NO_2^-

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των N, O και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

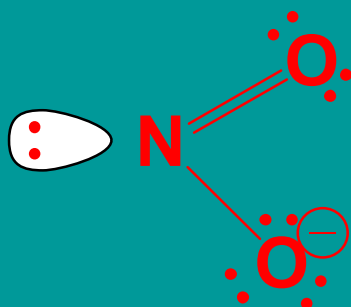
Υπάρχουν μόνον δύο υποκαταστάτες και ένας ψευδοϋποκαταστάτης.
Επομένως η ένωση είναι του τύπου AX_2E

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

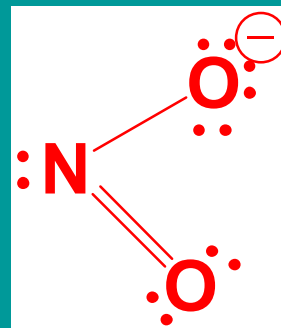
ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

3. NO_2^-

3. Με βάση τον πίνακα η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών της ένωση θα είναι **τριγωνική**



4. Όμως η πραγματική γεωμετρία διαμορφώνεται από τα άτομα. Επομένως είναι γωνιακή.

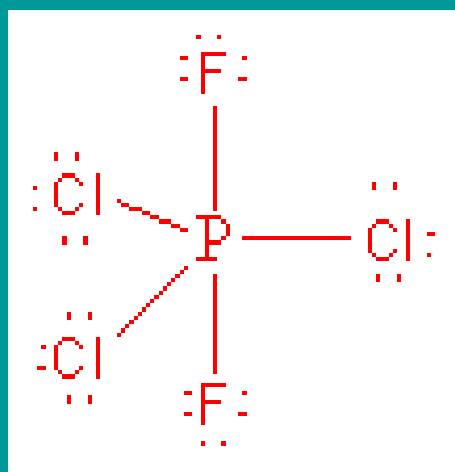


ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

4. PCl_3F_2

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των P, Cl και F και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

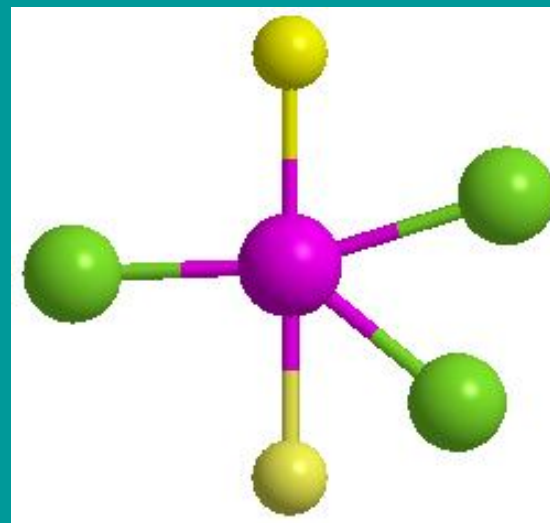
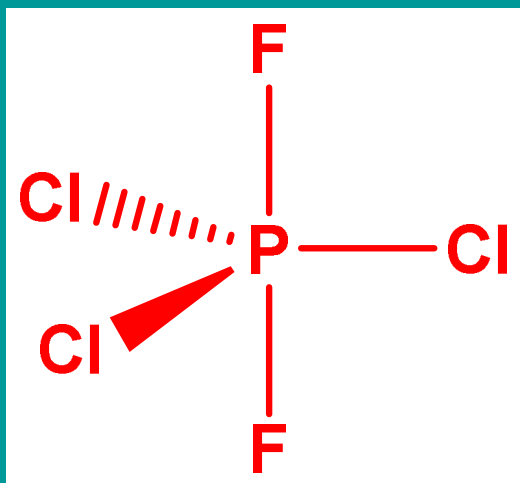
3. Υπάρχουν μόνον πέντε υποκαταστάτες και κανείς ψευδοϋποκαταστάτης. Επομένως η ένωση είναι του τύπου AX_5

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

4. PCl_3F_2

3. Με βάση τον πίνακα η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών της ένωση θα είναι **τριγωνική διπυραμιδική**.



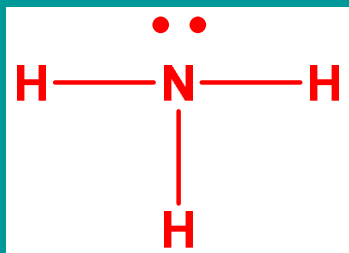
Τα άτομα του F είναι μικρότερα από τα άτομα Cl. Επομένως θα καταλαμβάνουν μικρότερο χώρο.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

5. NH₃

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των N και H και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

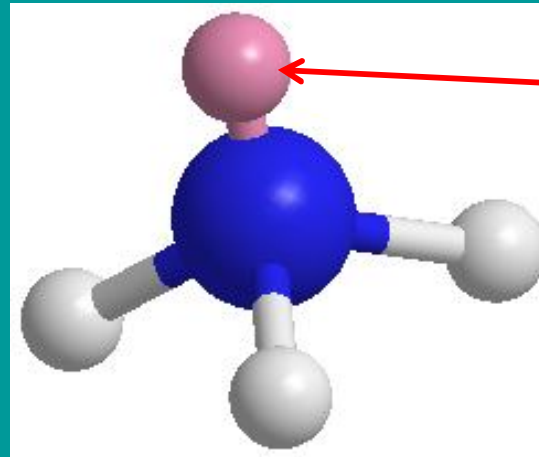
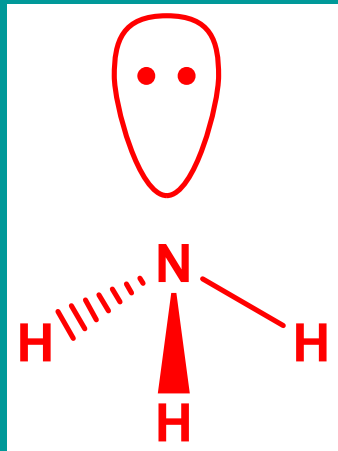
3. Υπάρχουν τρεις υποκαταστάτες και ένας ψευδοϋποκαταστάτης. Επομένως η ένωση είναι του τύπου **AX₃E**.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

5. NH_3

3. Με βάση τον πίνακα η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών της ένωση θα είναι **τετραεδρική**



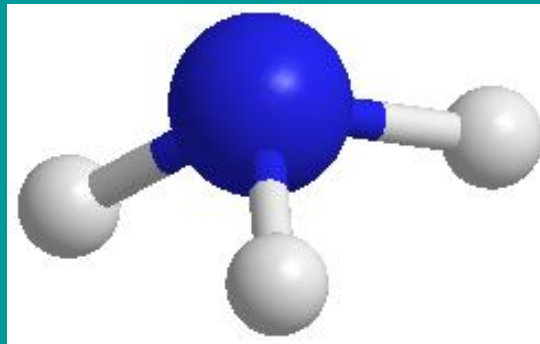
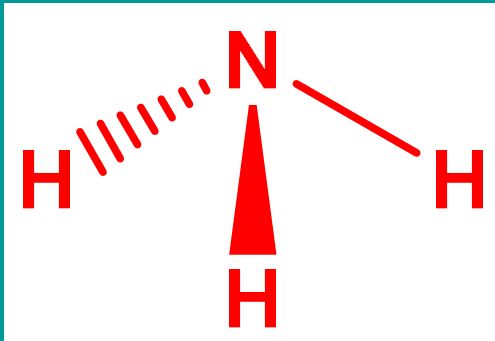
Μονήρες ζεύγος e
(ψευδοϋποκαταστάτης)

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

6. NH_3

4. Όμως η πραγματική γεωμετρία διαμορφώνεται από τα άτομα. Επομένως το μόριο της NH_3 είναι **παραμορφωμένο τετράεδρο**.

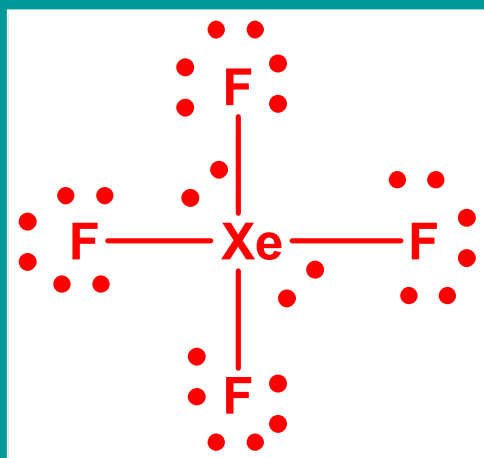


ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

6. XeF₄

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονικές δομές των Xe και F και γράφουμε τον ηλεκτρονικό τύπο κατά Lewis.



2. Βρίσκουμε τον αριθμό των υποκαταστατών και ψευδοϋποκαταστατών.

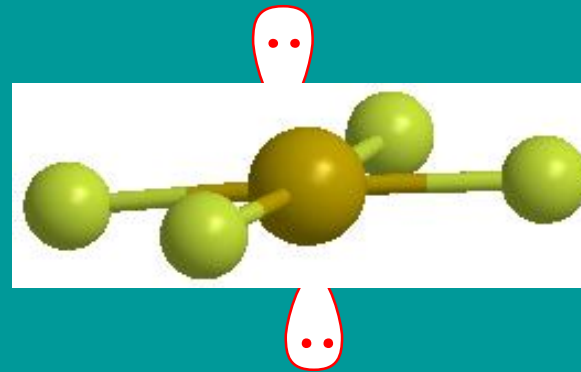
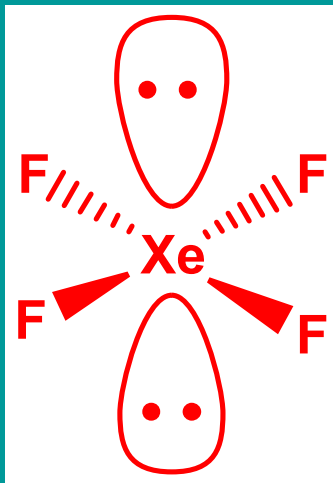
3. Υπάρχουν τέσσερις υποκαταστάτες και δύο ψευδοϋποκαταστάτες. Επομένως η ένωση είναι του τύπου AX₄E₂.

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

6. XeF₄

3. Με βάση τον πίνακα η γεωμετρία των ηλεκτρονικών ζευγών της ένωσης θα είναι **οκταεδρική**.



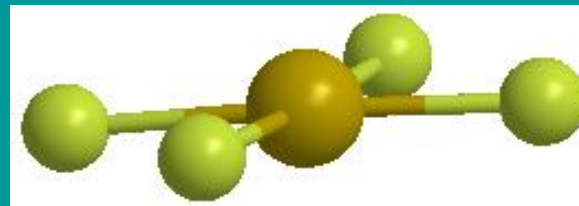
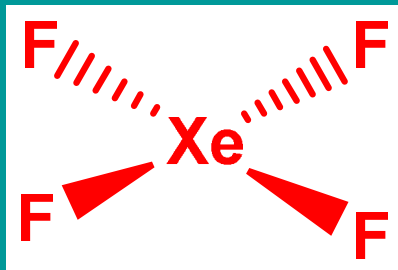
Τα μονήρη ζεύγη e θα βρίσκονται σε θέση trans

ΘΕΩΡΙΑ VSEPR

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

6. XeF₄

4. Όμως η πραγματική γεωμετρία διαμορφώνεται από τα άτομα. Επομένως το μόριο του XeF₄ είναι **τετραγωνικό**.

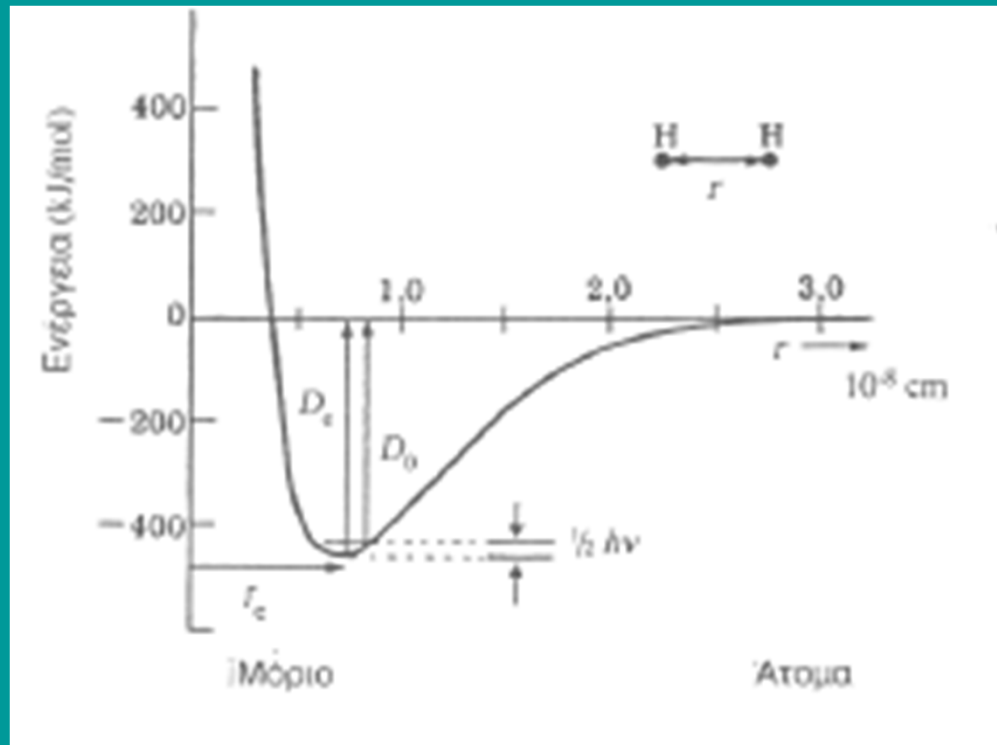


ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ

Τι ονομάζουμε ενέργεια δεσμού, ενέργεια διάστασης και τι μήκος δεσμού;

- **Ενέργεια δεσμού** είναι η ενέργεια που έχει ένα μόριο AB όταν σχηματίζεται χημικός δεσμός.
- Η απόσταση μεταξύ των πυρήνων των A και B, όταν έχει σχηματιστεί ο δεσμός, λέγεται **μήκος δεσμού**.
- **Ενέργεια διάστασης** ονομάζεται η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει ο δεσμός AB

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ



Η καμπύλη ενέργειας για δύο άτομα H που σχηματίζουν χημικό δεσμό

D_e = ενέργεια δεσμού, D_0 = ενέργεια διάστασης, r_e = μήκος δεσμού

$1/2h\nu$ = ενέργεια μηδενικού σημείου

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ

Σχέση ενέργειας δεσμού και ενέργειας διάστασης

$$D_e = D_0 + 1/2h\nu$$

Στη περίπτωση του H_2 το $1/2h\nu = 25 \text{ kJ/mol}$. Όταν αυξάνει η ατομική μάζα η ν μικραίνει. Για το λόγο αυτό στα άλλα διατομικά μόρια ισχύει η σχέση

$$D_e \approx D_0$$

Στα πολυατομικά μόρια η ενέργεια δεσμού λέγεται **μέση ενέργεια δεσμού** και ισούται με το μέσο όρο όλο των επιμέρους ενεργειών διάστασης.

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ

Παράγοντες που επηρεάζουν την ενέργεια δεσμού

1. Η πολλαπλότητα του δεσμού. Όσο αυξάνει η πολλαπλότητα του δεσμού αυξάνει και η ενέργεια του δεσμού.

$E-E$: 125-505 kJ/mol, $E=E$: 420-710 kJ/mol, $E\equiv E$: 800-1090 kJ/mol

2. Το μήκος του δεσμού. Όσο αυξάνει το μήκος του δεσμού μειώνεται η ενέργεια του δεσμού.

Το HCl έχει μήκος δεσμού **127 pm** και ενέργεια δεσμού **431 kJ/mol** ενώ το HBr **141 pm** και **366 kJ/mol** αντίστοιχα.

3. Η πολικότητα του δεσμού. Όσο αυξάνει η πολικότητα αυξάνει η ενέργεια του δεσμού.

Το HCl έχει ενέργεια δεσμού 431 kJ/mol ενώ το HBr 366 kJ/mol

ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ – ΜΗΚΗ ΔΕΣΜΩΝ

Παράγοντες που επηρεάζουν την μήκος του δεσμού

1. Το μέγεθος των συνδεδεμένων ατόμων



2. Η πολικότητα του δεσμού. Όσο αυξάνει η πολικότητα μειώνεται το μήκος του δεσμού



3. Η πολλαπλότητα του δεσμού.



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Το μόριο του H_2

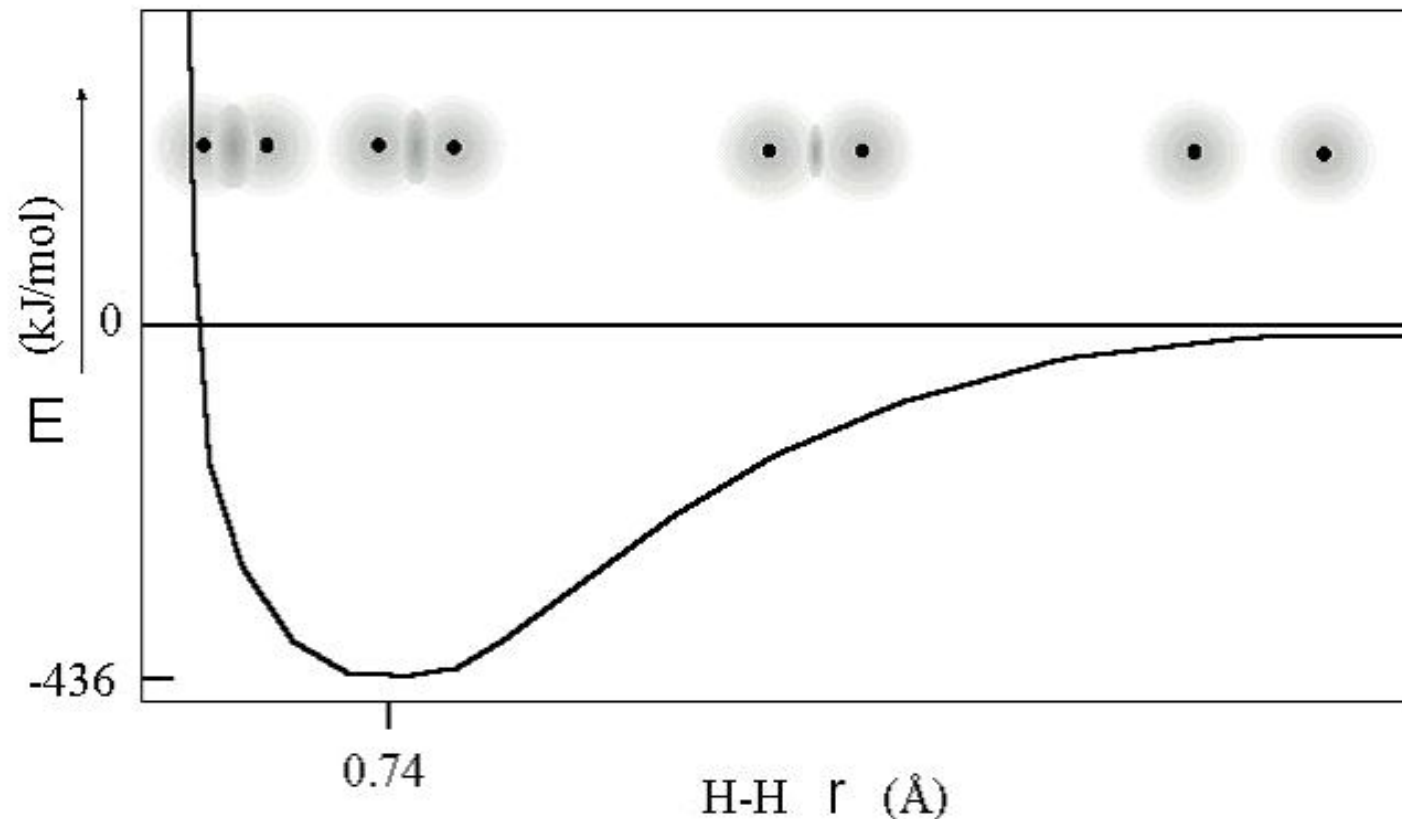
Σύμφωνα με τη θεωρία του Lewis στο μόριο του H_2 τα άτομα συγκρατούνται ενωμένα μεταξύ τους, λόγω των ηλεκτροστατικών έλξεων που ασκούν οι θετικοί πυρήνες πάνω στο αρνητικό φορτίο του ζεύγους των ηλεκτρονίων που είναι συγκεντρωμένο ανάμεσα στους πυρήνες.

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

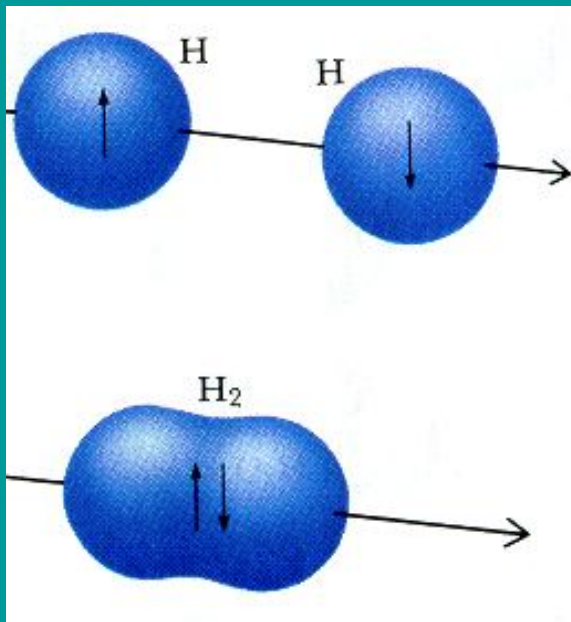
Μεταβολή της δυναμικής ενέργειας κατά το σχηματισμό του H_2



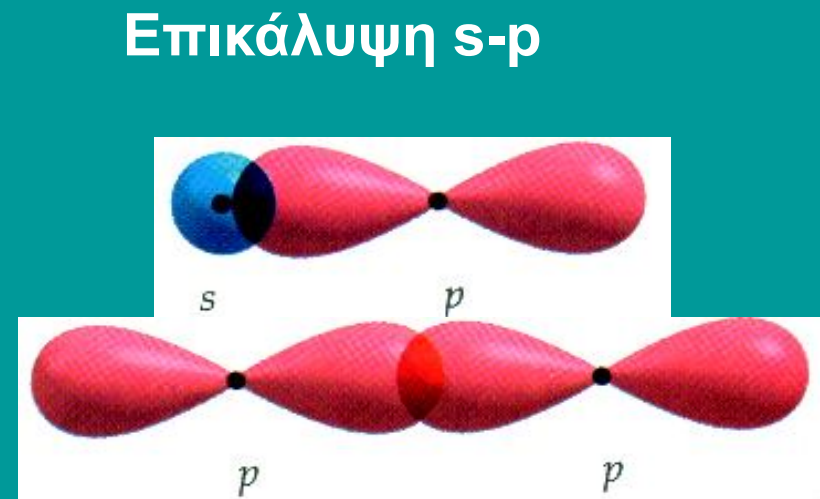
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Βασικά είδη επικάλυψης

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



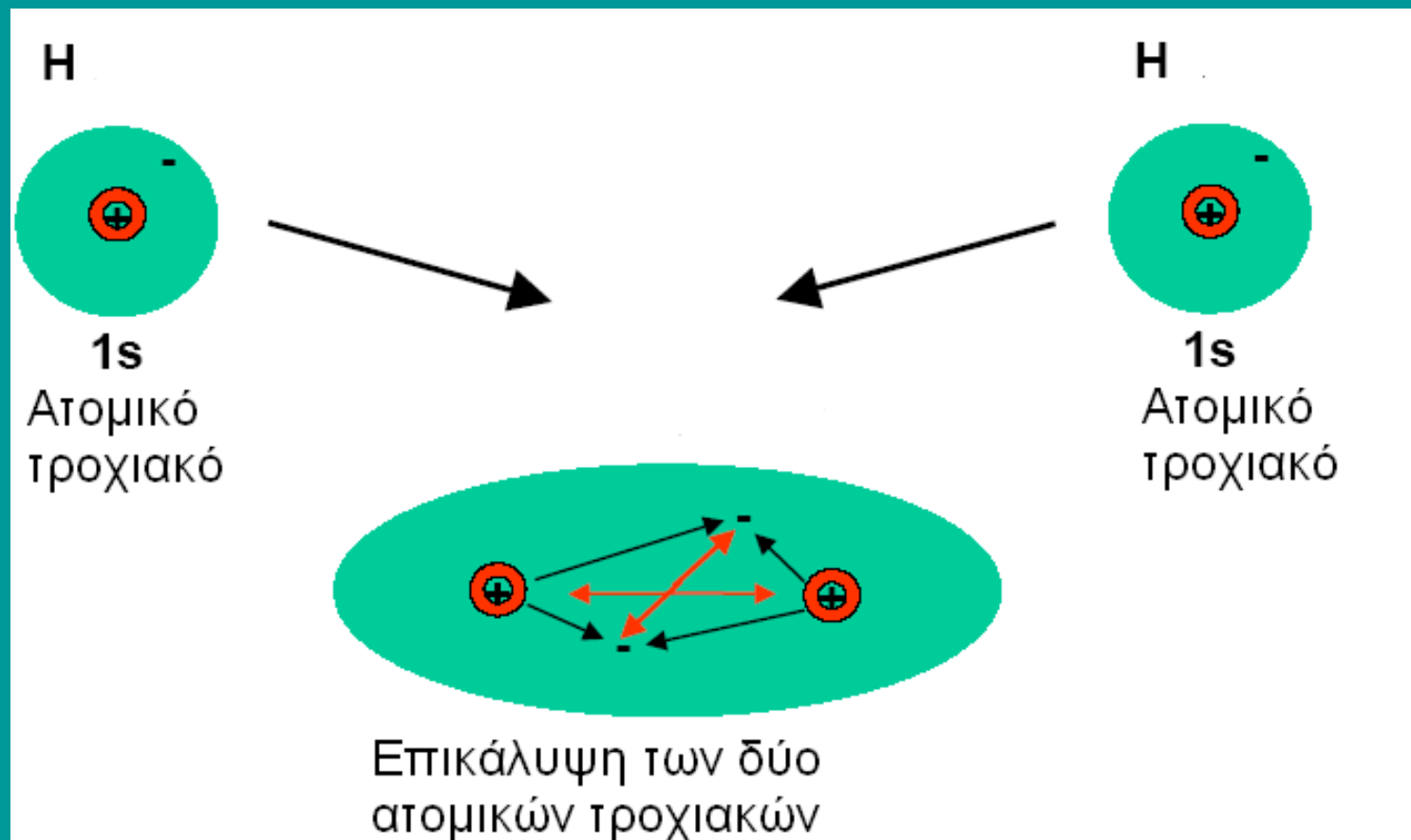
Επικάλυψη s-s



Επικάλυψη p-p

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

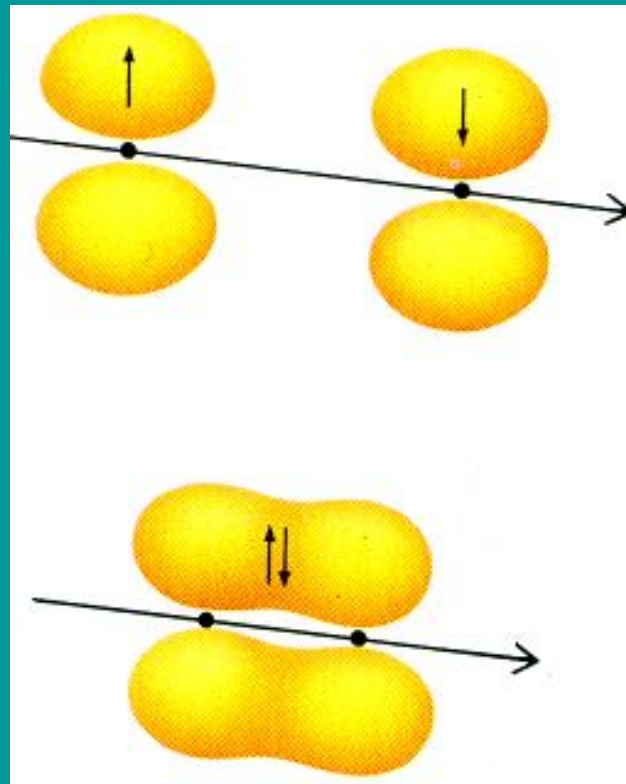
Το μόριο του H_2



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Βασικά είδη επικάλυψης

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

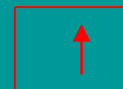
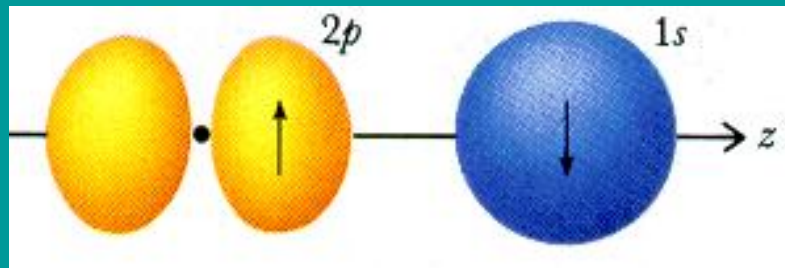


Επικάλυψη p-p

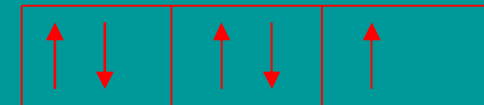
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Σχηματισμός HF

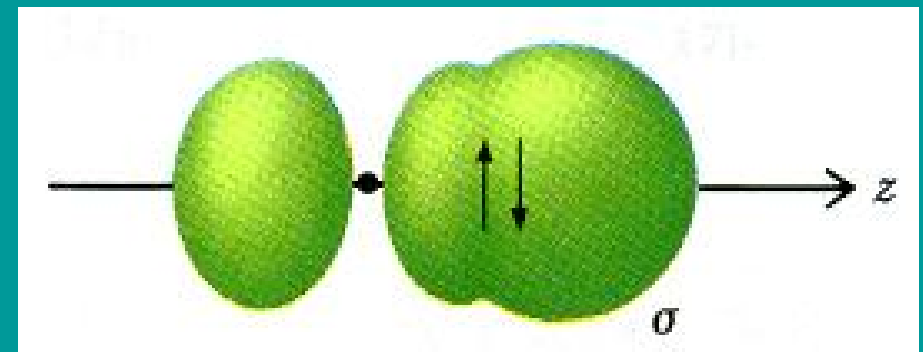
Η ηλεκτρονική δομή του H είναι $1s^1$ ενώ του F $1s^2 2s^2 2p^5$



1s



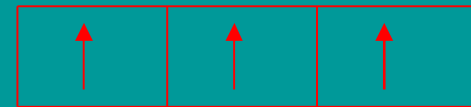
2p



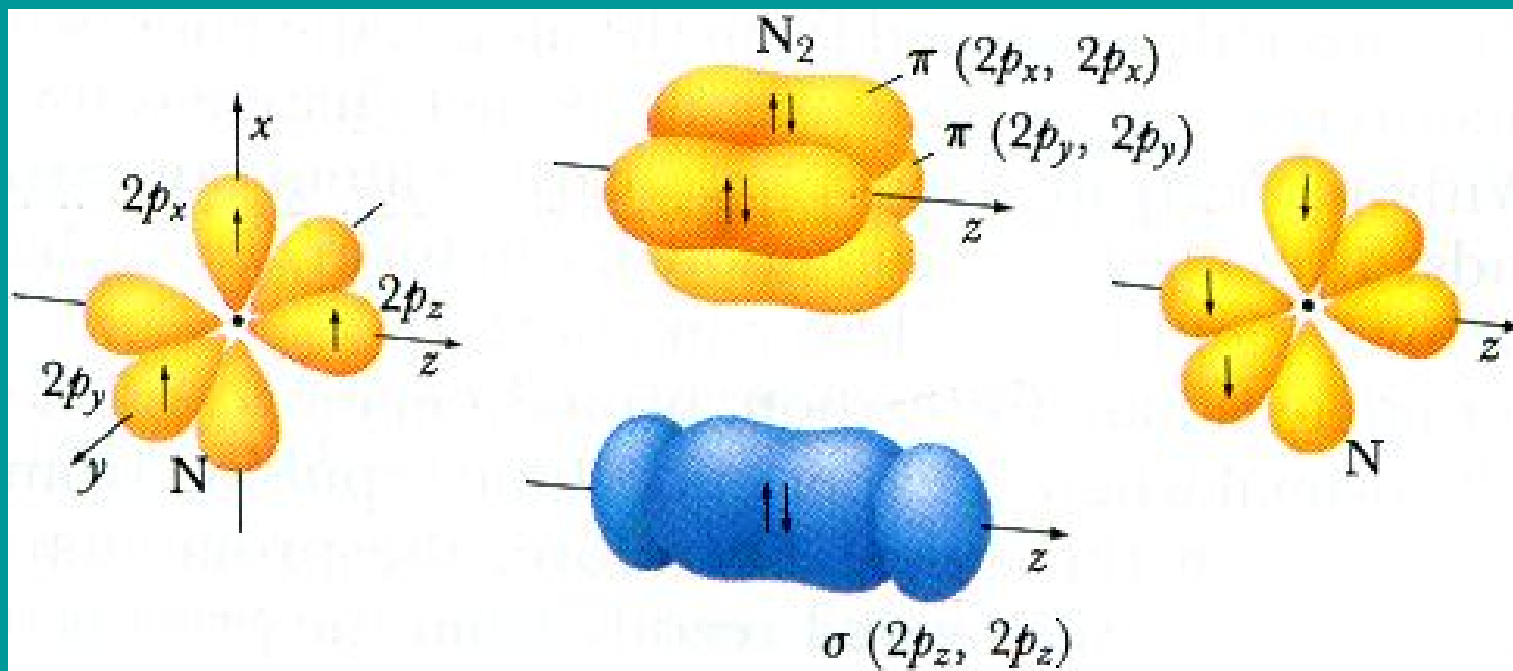
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Σχηματισμός N_2

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



2p



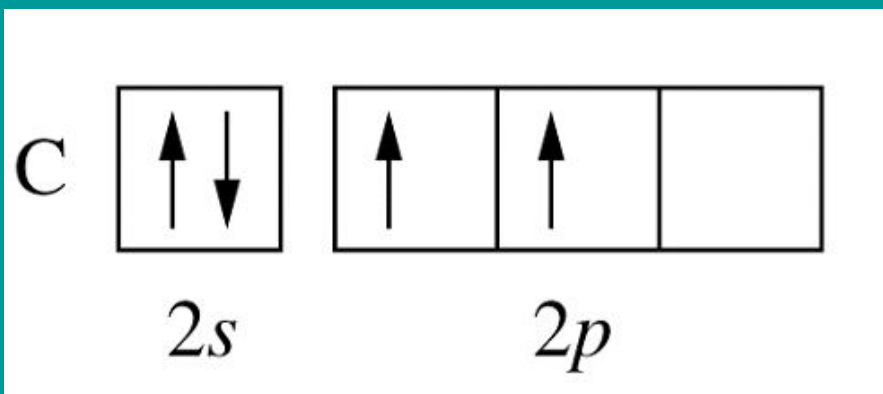
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του CH_4 ;

Έχει αποδειχτεί ότι το μόριο του CH_4 είναι τετραεδρικό και ότι οι τέσσερις δεσμοί C-H είναι ισότιμοι.

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



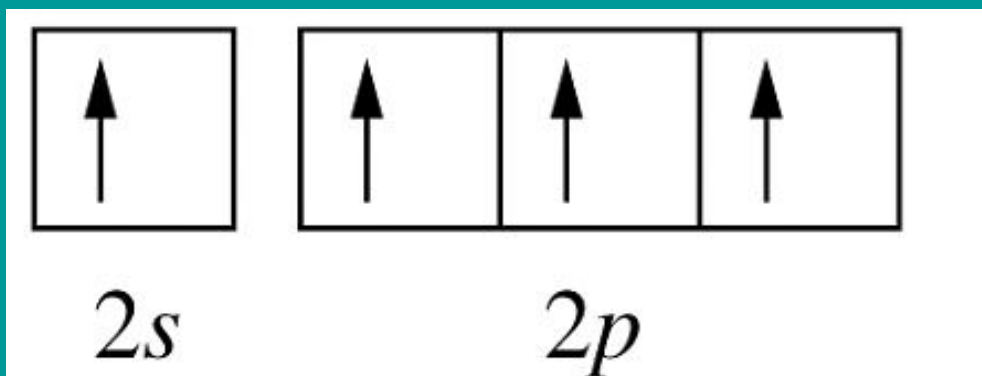
Ο C έχει δύο μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως μπορεί να σχηματίσει δύο ομοιοπολικούς (ομοσθενείς) δεσμούς και όχι τέσσερις

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του CH_4 ;

Αν ένα ηλεκτρόνιο του προωθηθεί από το $2s$ στο $2p$ τροχιακό τότε η νέα ηλεκτρονική δομή του C θα είναι $1s^2 2s^1 2p^3$ (προωθημένη)



Ο C έχει τώρα 4 μονήρη ηλεκτρόνια και επομένως μπορεί να σχηματίσει 4 ομοιοπολικούς (ομοσθενείς) δεσμούς.

Οι δεσμοί τότε στο μόριο του CH_4 θα σχηματιζόταν 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 CH_4 ;

Για το λόγο αυτό το 1931 ο Pauling εισήγαγε την έννοια του υβριδισμού.

Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός των αμιγών τροχιακών ενός ατόμου. Έτσι προκύπτουν νέα ατομικά τροχιακά, ίσα σε αριθμό με τα ατομικά τροχιακά που συνδυάστηκαν, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό.

Στη περίπτωση του 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 CH_4 ;

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

Με τον τρόπο αυτό οι 4 δεσμοί στο μόριο του CH_4 σχηματίζονται με επικάλυψη του $1s$ τροχιακού των ατόμων του H και των τεσσάρων sp^3 τροχιακών του ατόμου του C.

Άρα οι 4 δεσμοί είναι ισότιμοι και το μόριο του CH_4 είναι τετράεδρο.

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του CH_4 ;

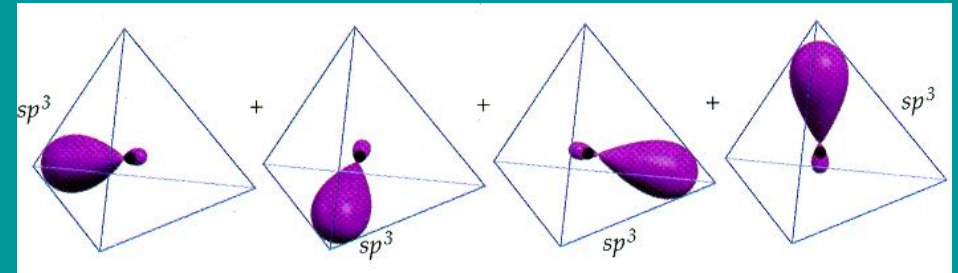
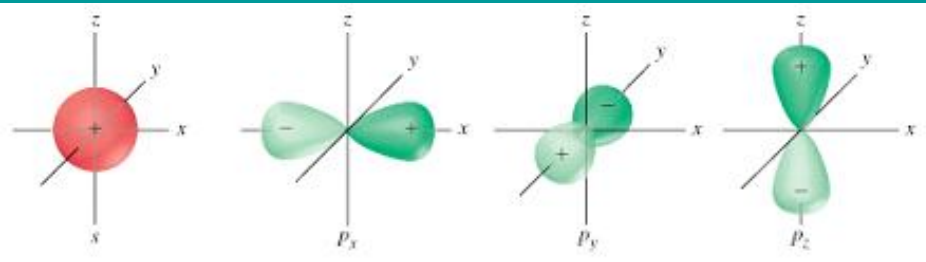
Δηλαδή συνοπτικά έχουμε



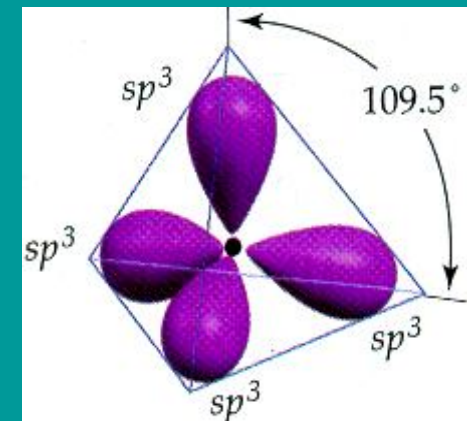
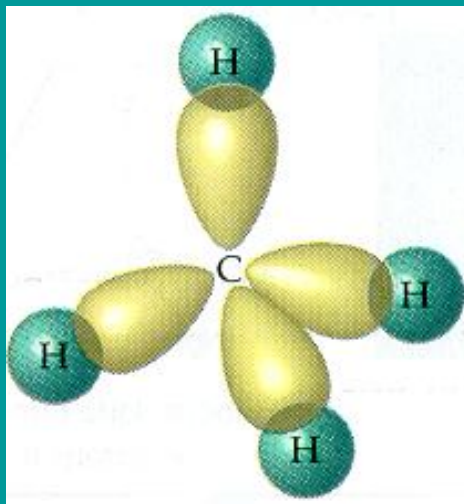
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του CH₄;



Τα ατομικά τροχιακά 2s και 2p του C



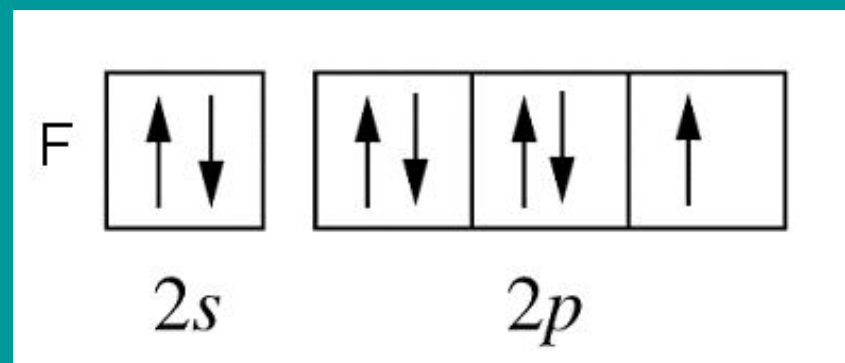
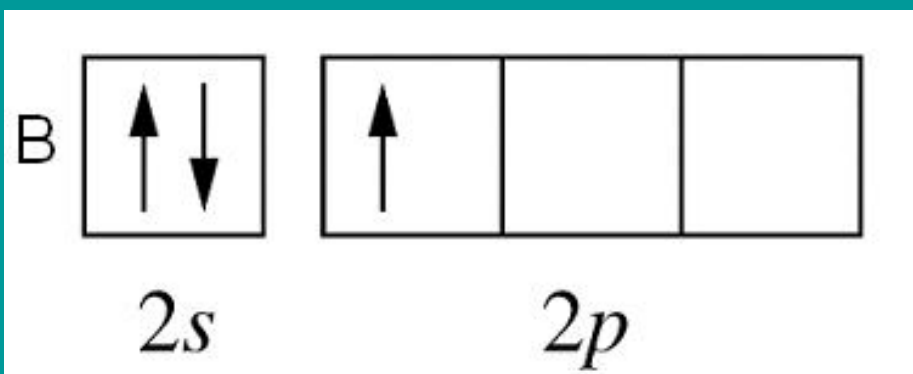
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BF_3 ;

Το μόριο είναι επίπεδο τριγωνικό με τρεις ισότιμους δεσμούς που σχηματίζουν, ανά δύο, γωνία 120° .

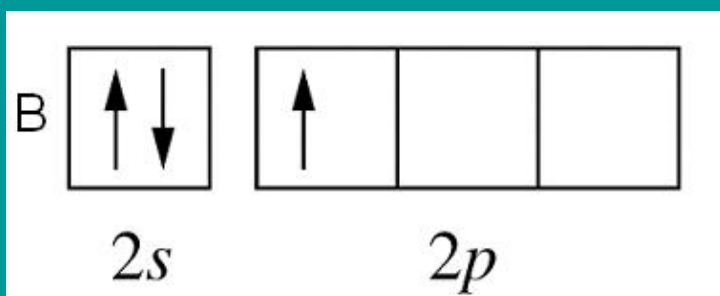
Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του B είναι $1s^2 2s^2 2p^1$ και του F $1s^2 2s^2 2p^5$



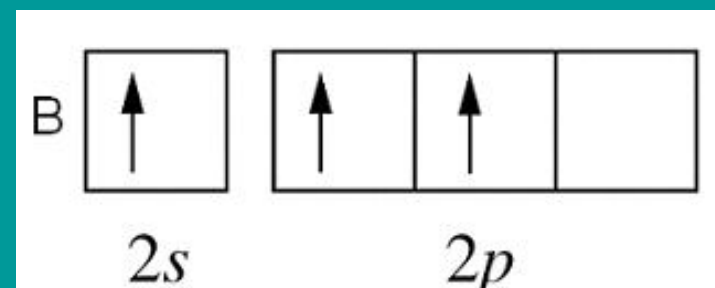
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BF_3 ;



Θεμελιώδης



Πρωθημένη

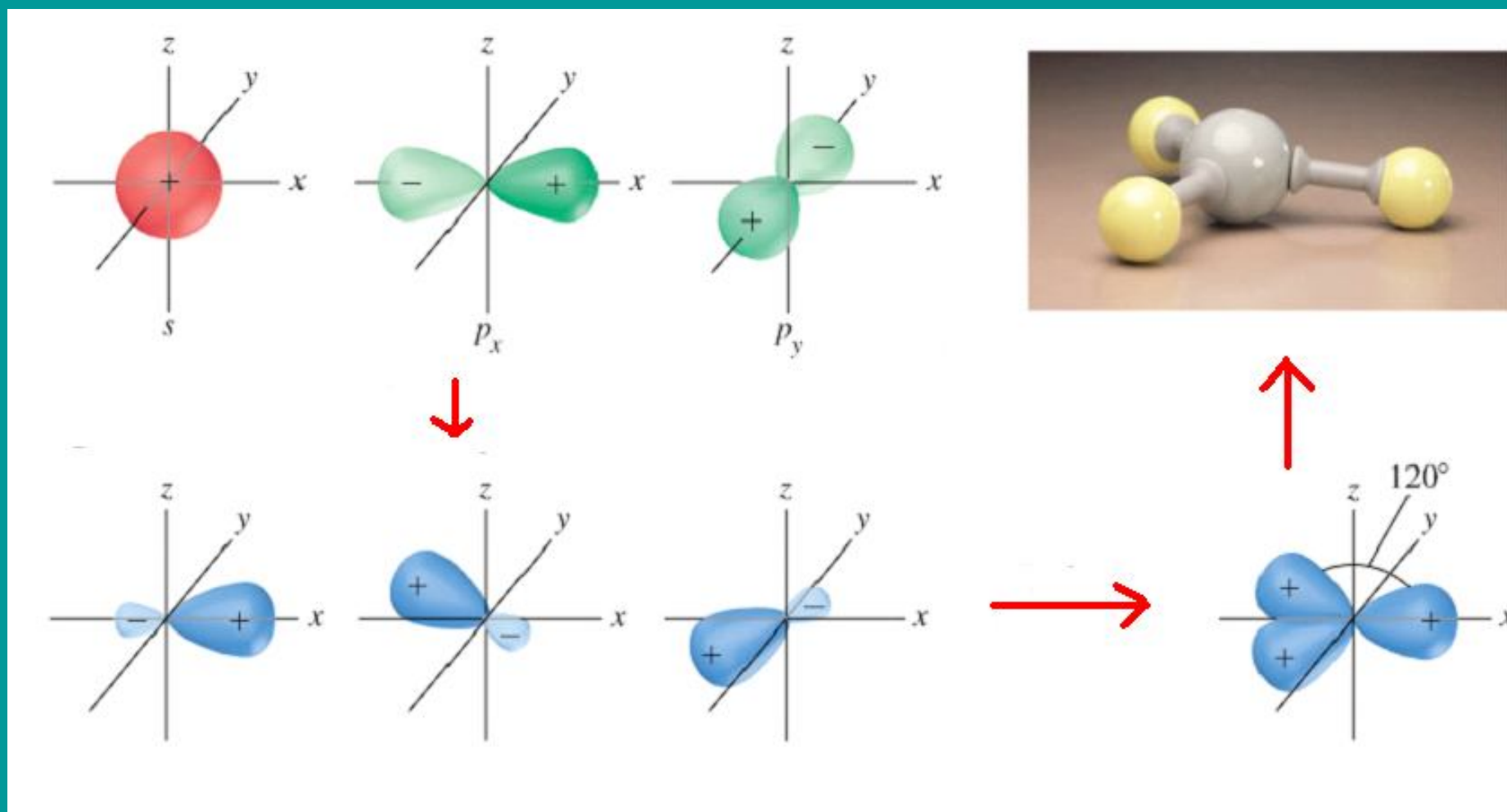
Γίνεται γραμμικός συνδυασμός του $2s$ και των $2p$ τροχιακών και προκύπτουν **τρία υβριδισμένα** τροχιακά sp^2



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BF_3 ;



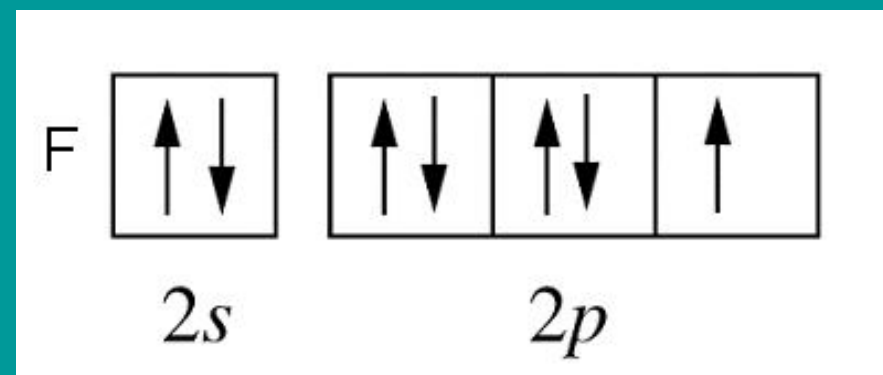
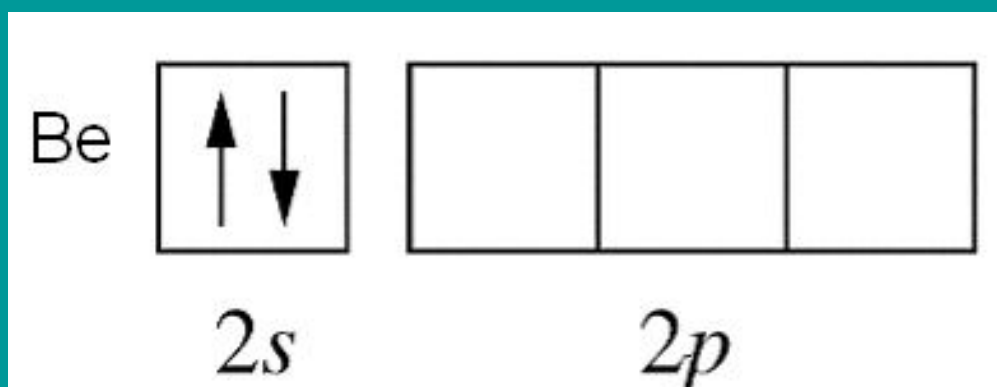
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BeF_2 ;

Το μόριο είναι ευθύγραμμο με δύο ισότιμους δεσμούς που σχηματίζουν μεταξύ τους γωνία 180° .

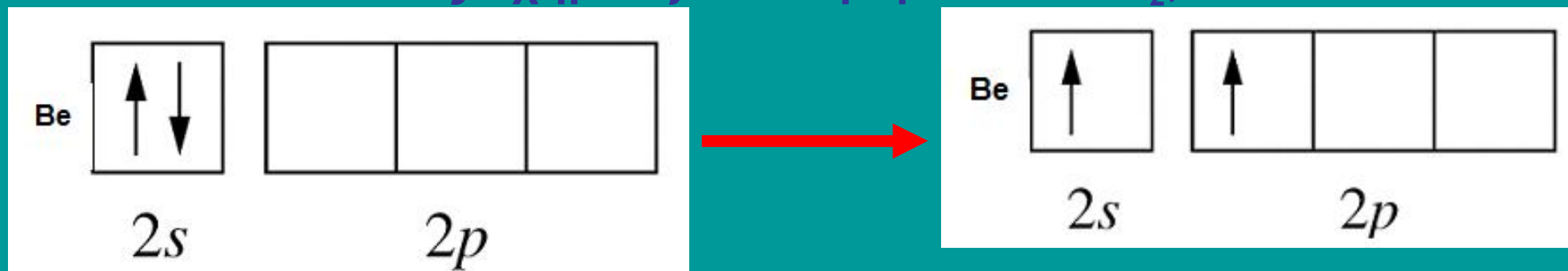
Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του Be είναι $1s^2 2s^2$ και του F $1s^2 2s^2 2p^5$



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BeF_2 ;



Θεμελιώδης

Πρωθημένη

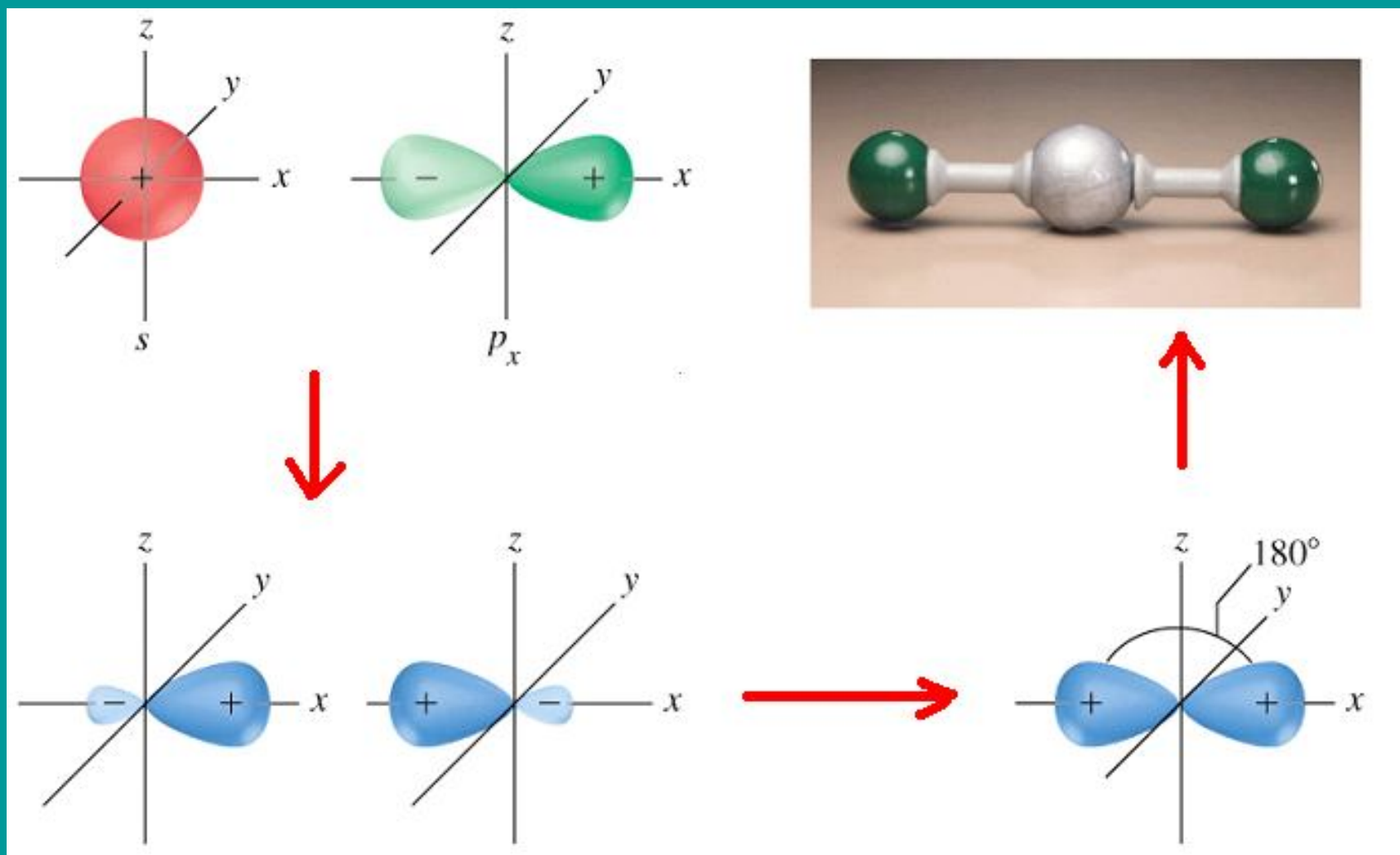
Γίνεται γραμμικός συνδυασμός του $2s$ και του $2p$ τροχιακού οπότε προκύπτουν δύο υβριδισμένα τροχιακά sp



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του BeF_2 ;



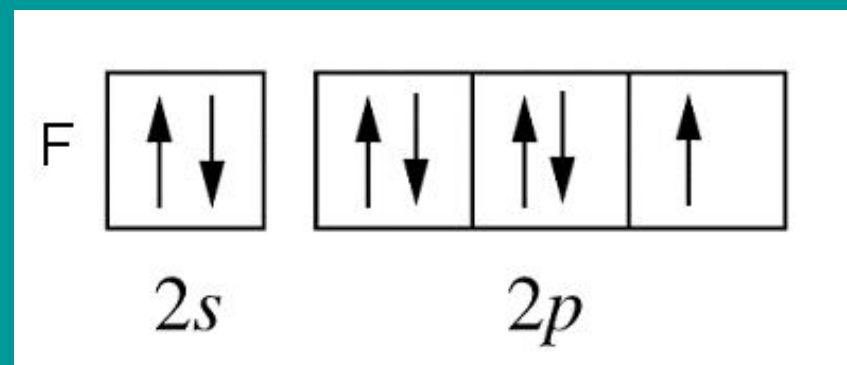
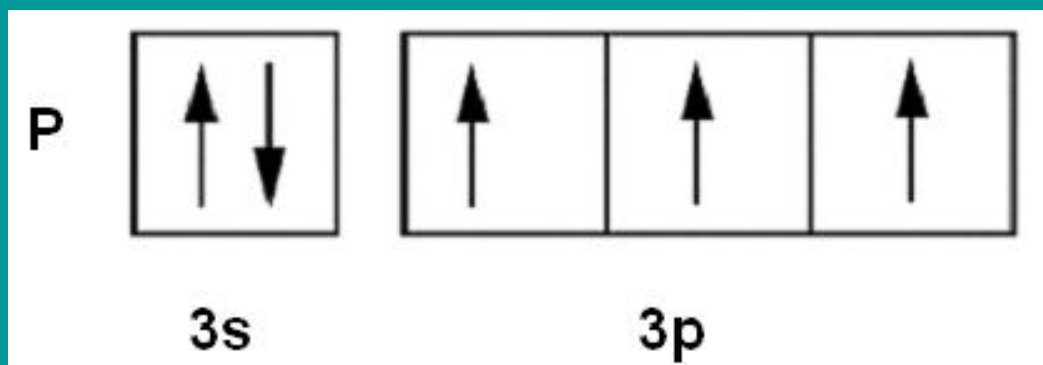
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του PF_5 ;

Το μόριο είναι τριγωνικό διπυραμιδικό με πέντε ισότιμους δεσμούς.

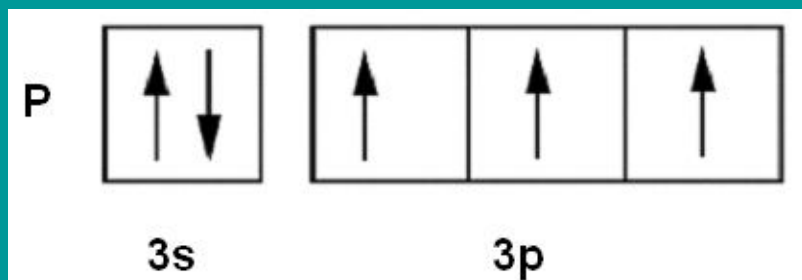
Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του P είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ και του F $1s^2 2s^2 2p^5$



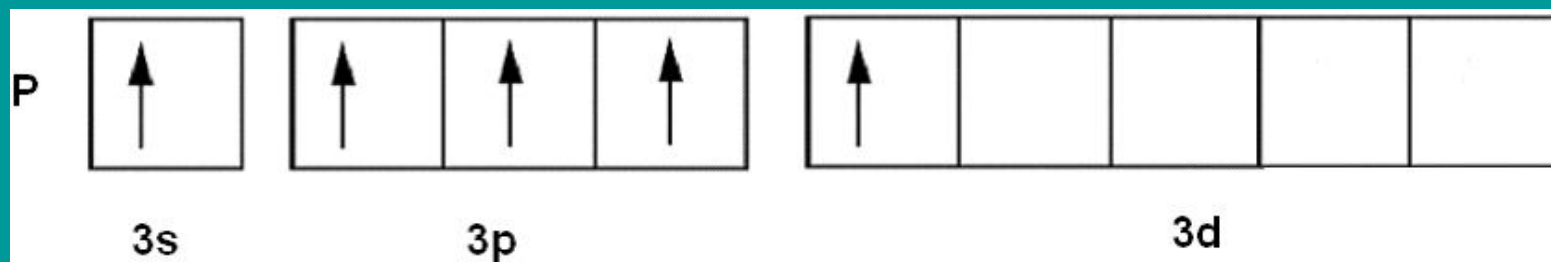
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του PF_5 ;



Θεμελιώδης



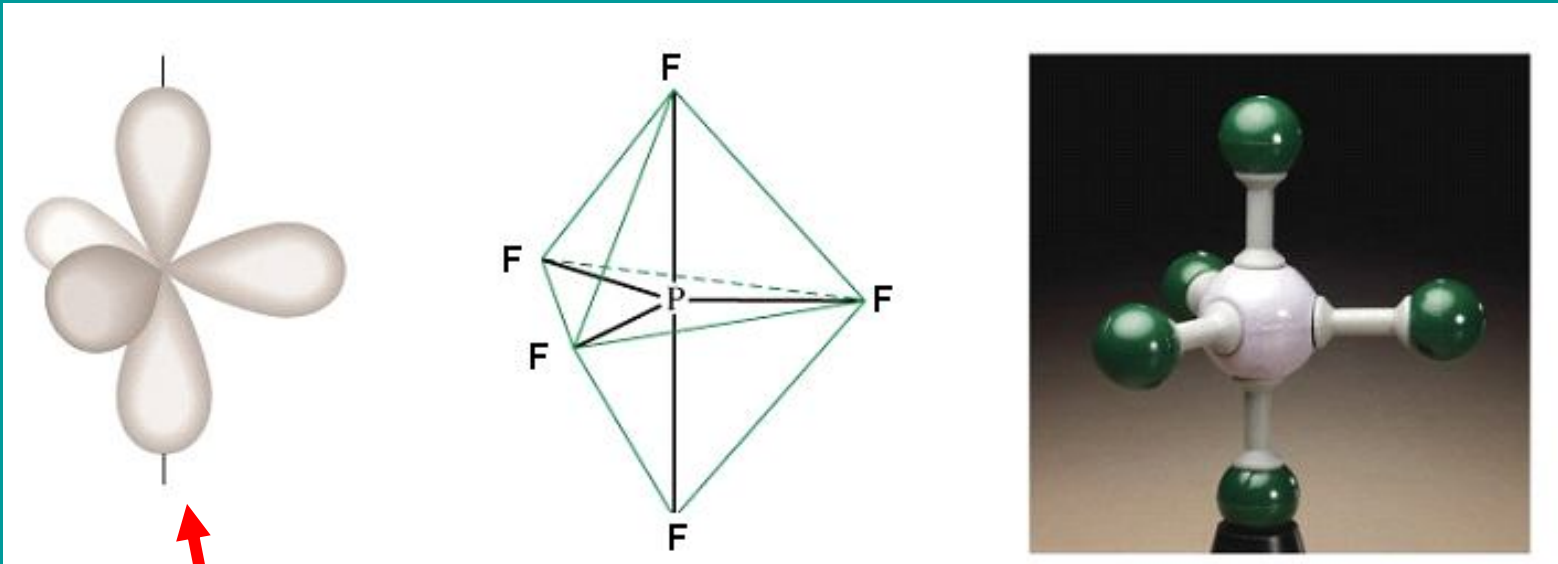
Πρωθημένη

Γίνεται γραμμικός συνδυασμός του 3s, των 3p και του 3d τροχιακών προκύπτουν πέντε υβριδισμένα τροχιακά sp^3d

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του PF_5 ;



sp^3d τροχιακό

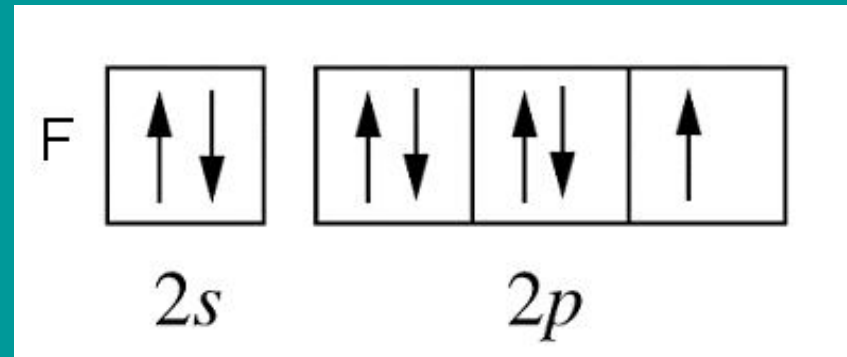
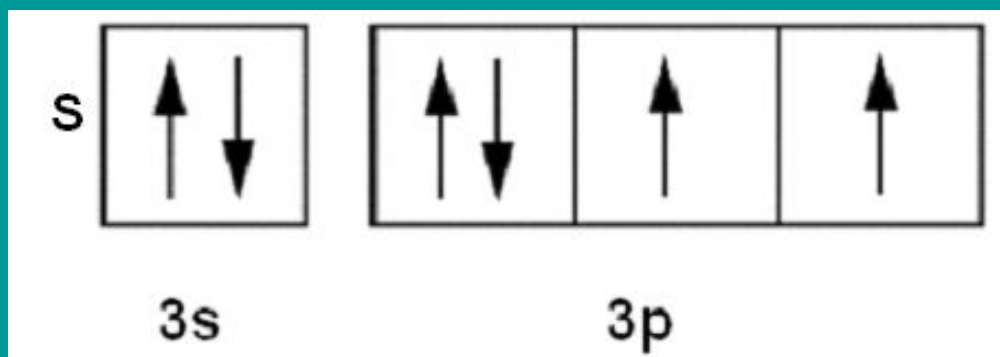
ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του SF₆;

Το μόριο είναι οκταεδρικό με έξι ισότιμους δεσμούς.

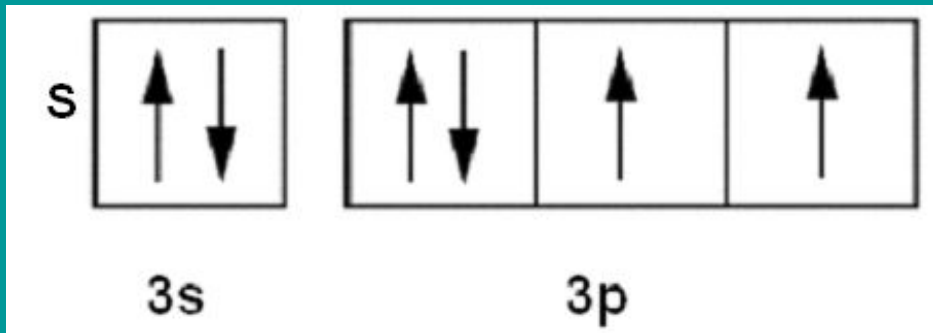
Η θεμελιώδης ηλεκτρονική δομή του S είναι $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ και του F $1s^2 2s^2 2p^5$



ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

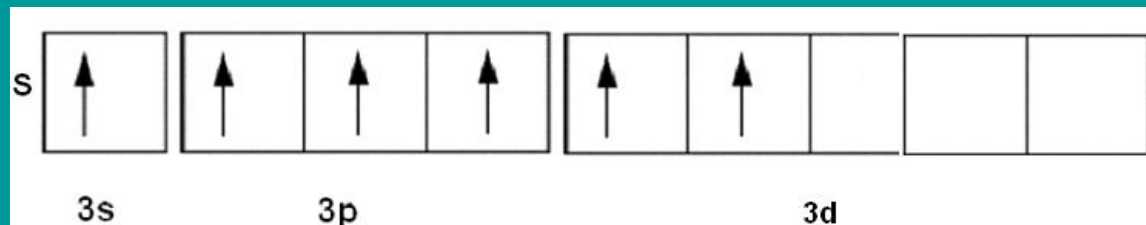
Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του SF₆;



Θεμελιώδης

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

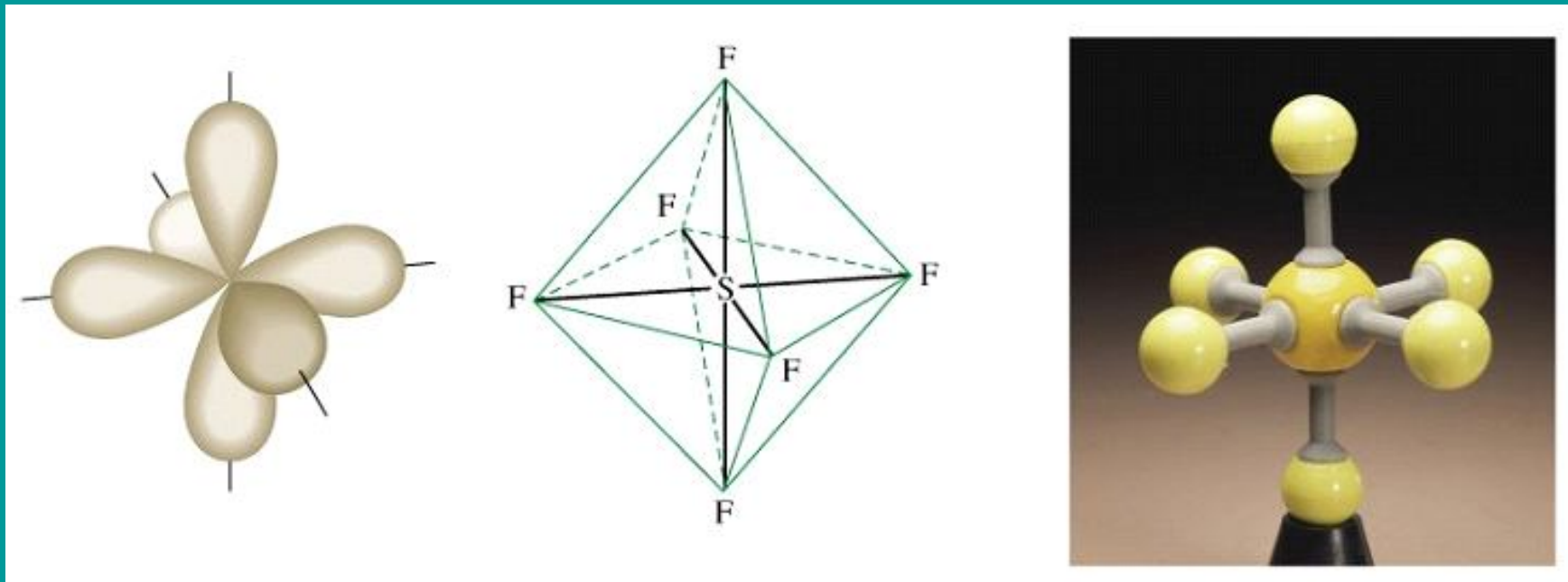


Πρωθημένη

ΘΕΩΡΙΑ ΤΟΥ ΔΕΣΜΟΥ ΣΘΕΝΟΥΣ

Υβριδισμός

Πως σχηματίζεται το μόριο του SF_6 ;



sp^3d^2 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 σχηματίζεται ισχυρότερος δεσμός.

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.

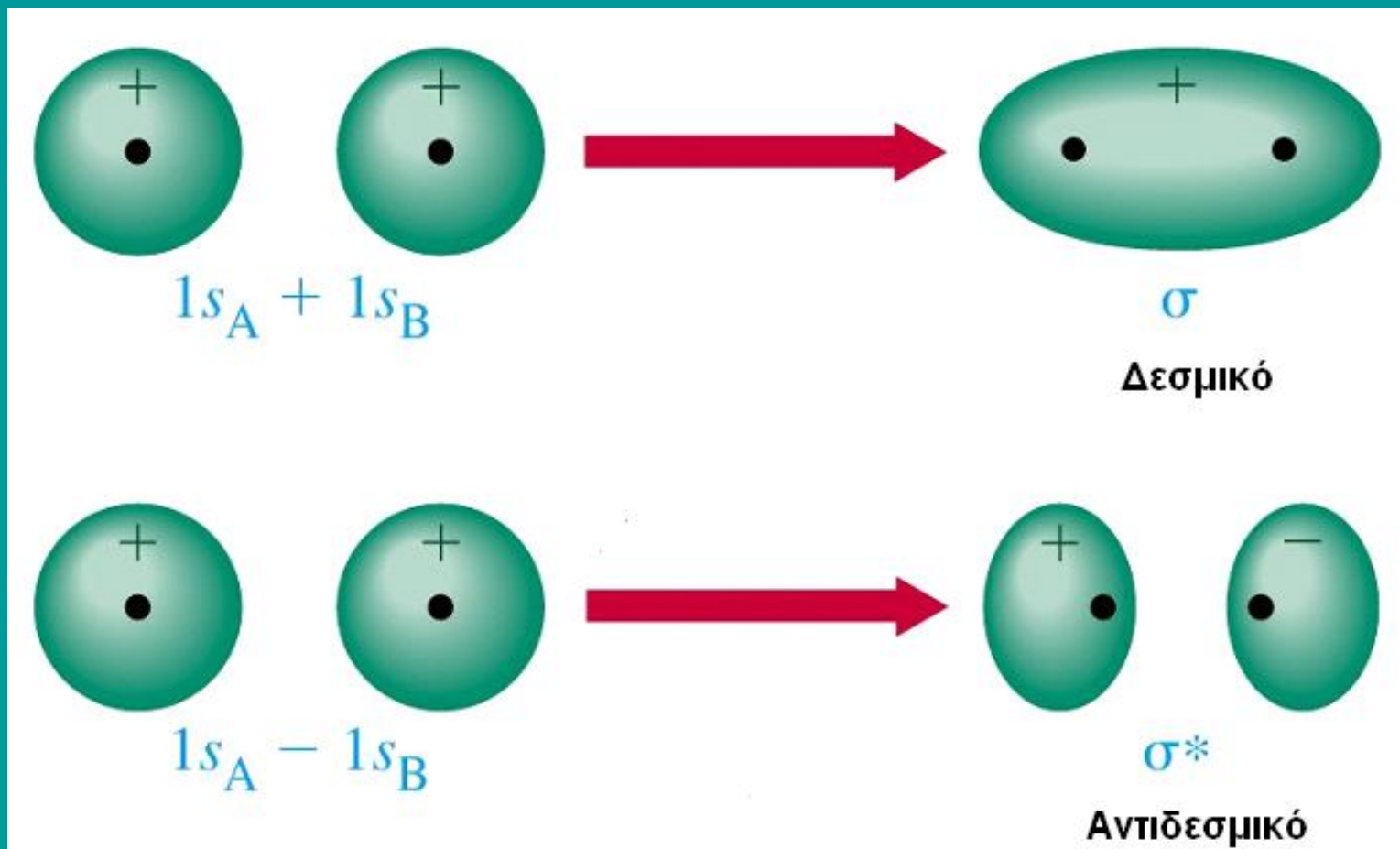
ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Βασική αρχή

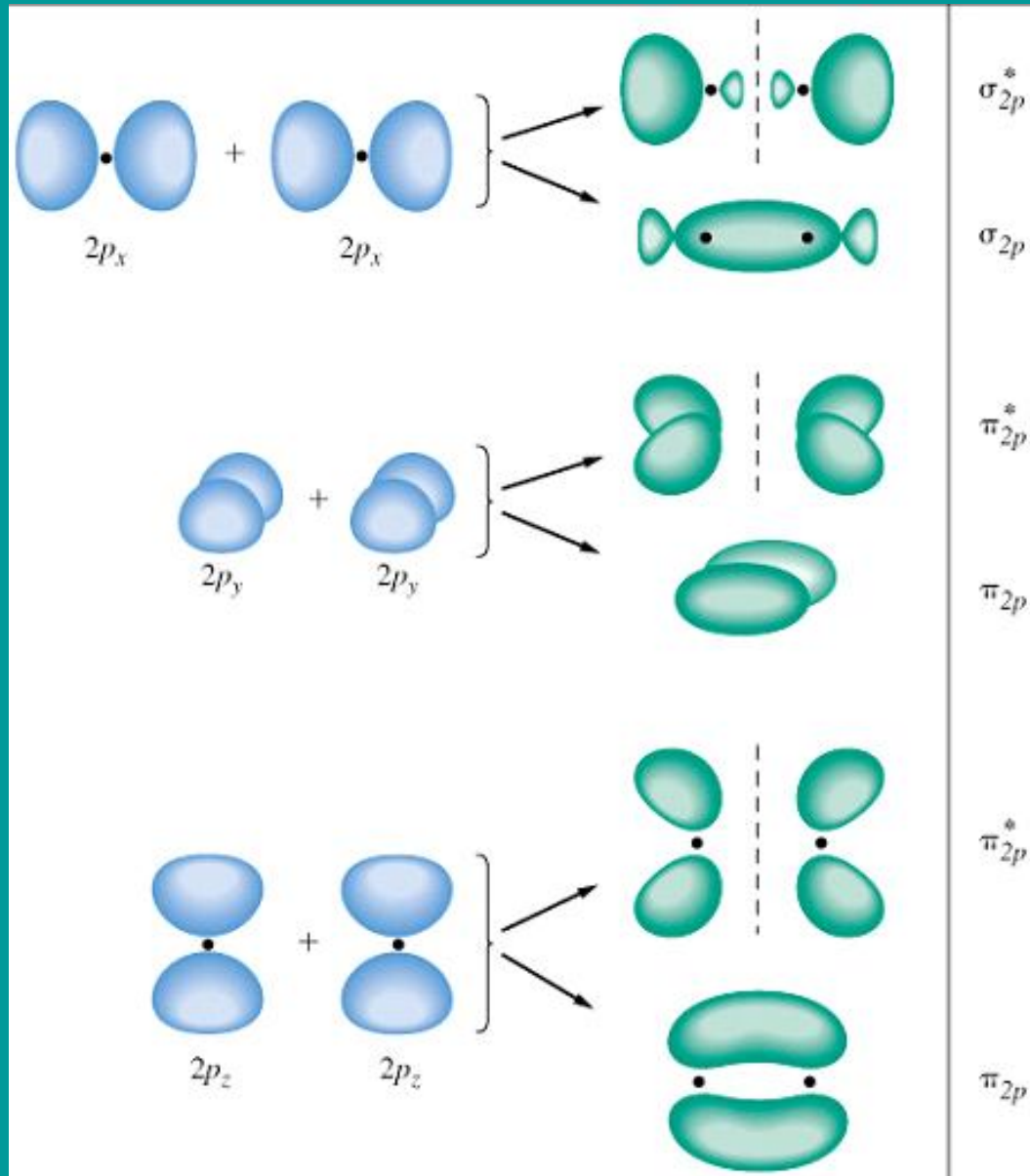
- Τα ΜΟ προκύπτουν με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών.
- Όταν δύο ατομικά τροχιακά συνδυάζονται γραμμικά μεταξύ τους, δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά διαφορετικής ενέργειας.
- Το μοριακό τροχιακό **χαμηλής ενέργειας** ονομάζεται **δεσμικό (bonding)** (οδηγεί σε δεσμό) ενώ αυτό με την **υψηλότερη 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 π_{2p} τροχιακά είναι
εκφυλισμένα καθώς
και τα π_{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

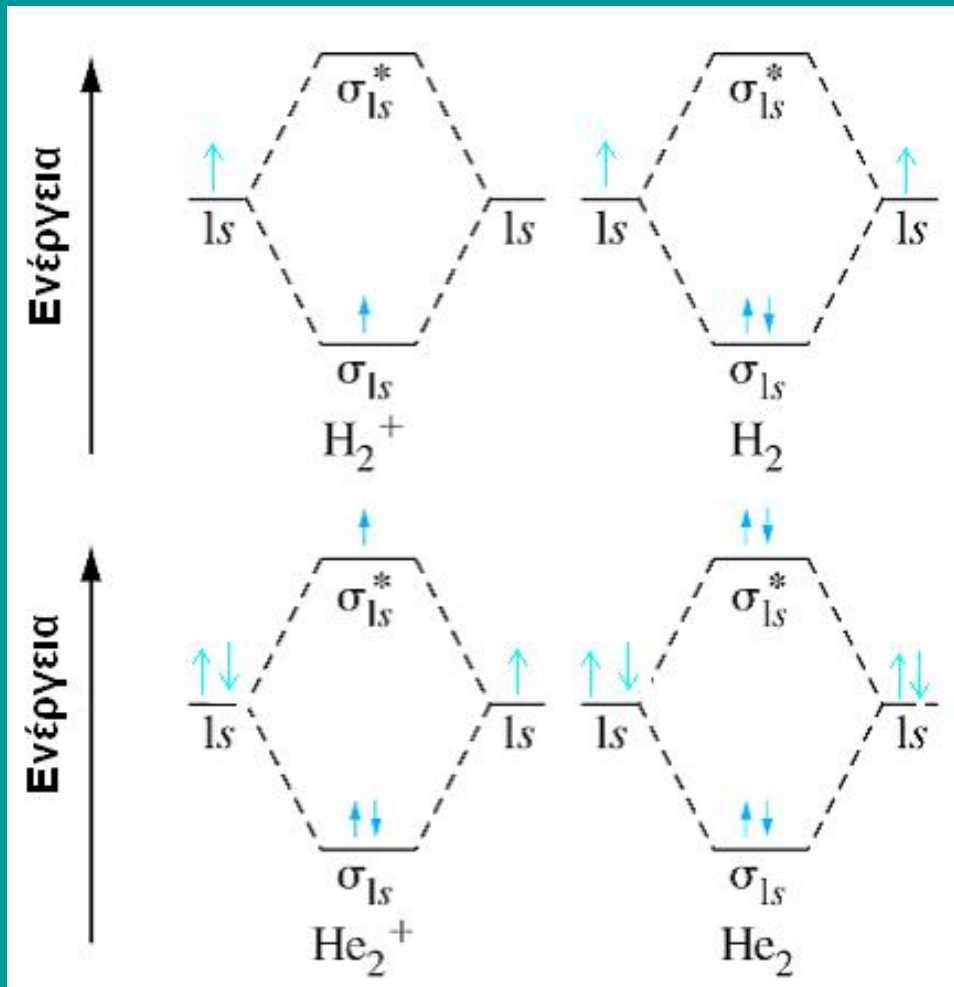
$$BO = (e_{\text{bond}} - e_{\text{antibond}}) / 2$$

e_{bond} = αριθμός δεσμικών ηλεκτρονίων

e_{antibond} = αριθμός αντιδεσμικών ηλεκτρονίων

ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Διατομικά μόρια και ιόντα της 1ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα



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

(παραμαγνητικό)

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

(διαμαγνητικό)

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

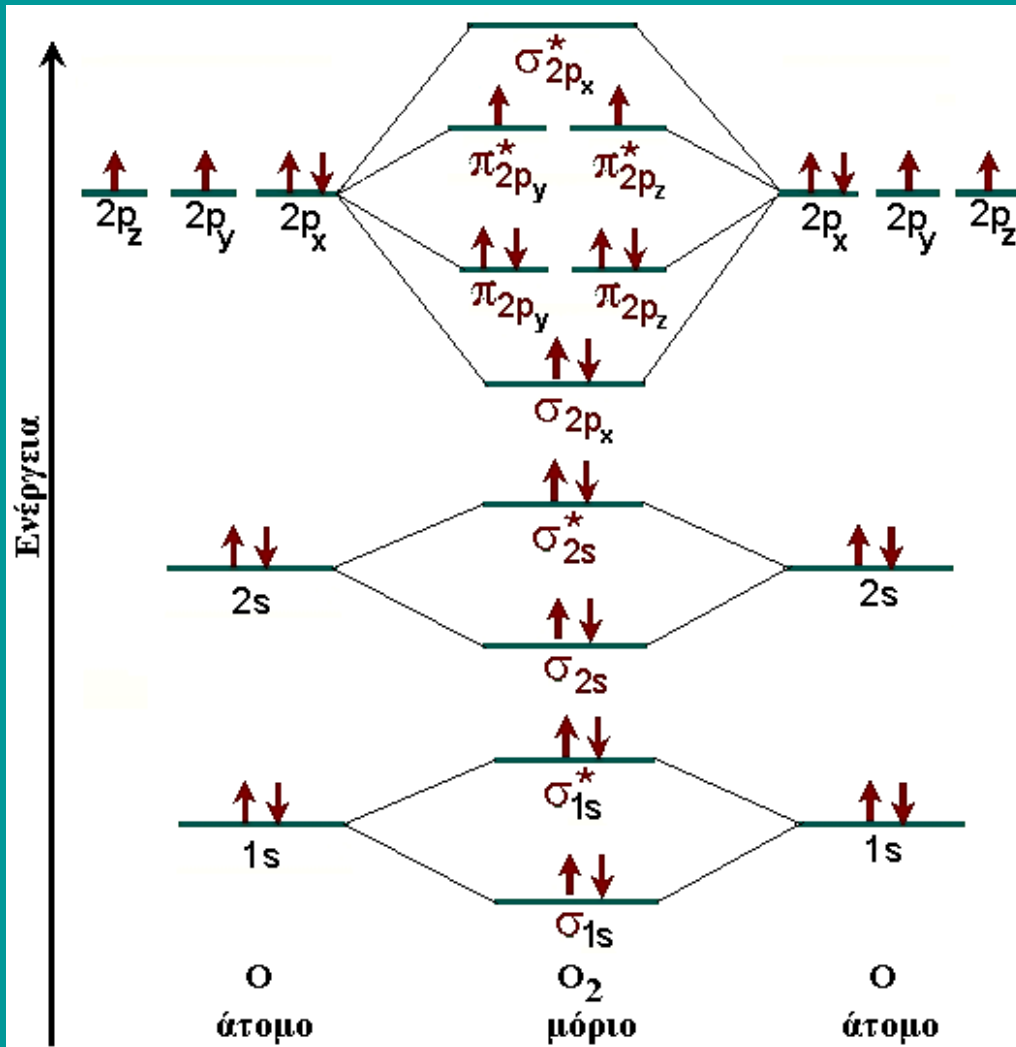
(παραμαγνητικό)

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

(ανύπαρκτο)

ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια και ιόντα της 2ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα



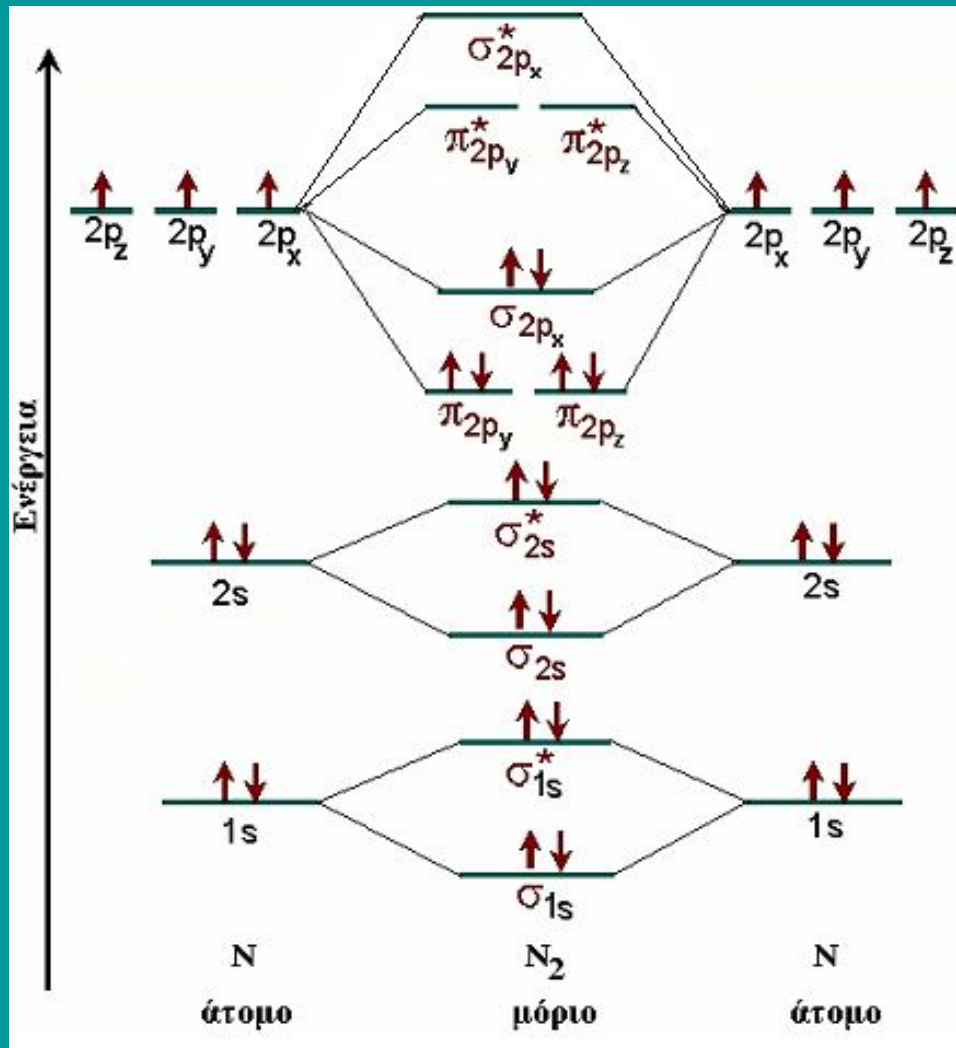
$$BO_{O_2} = (10-6)/2 = 2$$

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

ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια και ιόντα της 2ης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα



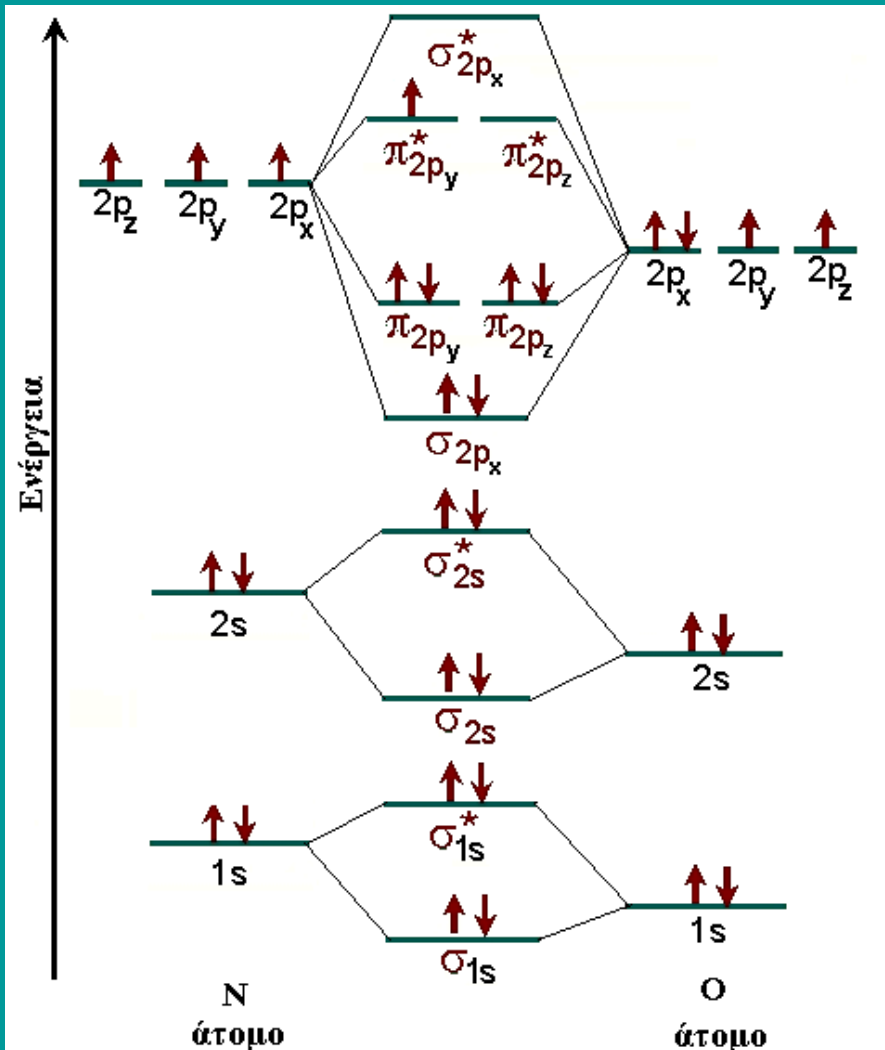
$$BO_{N_2} = (10-4)/2 = 3$$

διαμαγνητικό

Αντιστροφή ενεργειών μεταξύ σ_{2p} και π_{2p} , διότι η διαφορά ενέργειας μεταξύ $2s$ και $2p$ είναι μικρή

ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΤΡΟΧΙΑΚΩΝ

Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια



Επειδή το O είναι ηλεκτραρνητικότερο του N, τα ατομικά τροχιακά του βρίσκονται ενεργειακά χαμηλότερα

$$BO_{NO} = (10-5)/2 = 2,5$$

παραμαγνητικό

Μοριακή ηλεκτρονική δομή NO

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΕΣ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξανόμενης γωνίας δεσμών και εξηγήστε την απάντησή σας.

α) AsH_3 , NH_3 , PH_3 , β) H_2O , OCl_2

2. Ποια η πραγματική γεωμετρία των παρακάτω μορίων και ιόντων;

SnCl_2 , PF_3 , CO_3^{2-} , ClF_3 , ICl_4^- .

Να εξηγήσετε τις απαντήσεις σας.

3. Δίνονται οι ενώσεις H_2O και H_2S . Σε ποια από τις ενώσεις παρατηρούνται μεγαλύτερα μήκη δεσμών και σε ποια μεγαλύτερη ενέργεια δεσμών; Να εξηγηθούν οι απαντήσεις.

4. Ποια υβριδικά τροχιακά χρησιμοποιούνται από τα κεντρικά άτομα στα παρακάτω μόρια και ιόντα: CO_2 , SO_3 , NH_4^+ , BrF_3 , SiF_6^{2-} . Εξηγήστε τον τρόπο σχηματισμού των παραπάνω μορίων και ιόντων.

5. Ποια από τα παρακάτω ιόντα έλκονται από το μαγνητικό πεδίο; O_2^- , Cl_2^+ .

6. Εξηγήστε γιατί δεν υπάρχει το Ne_2 ενώ υπάρχει το Ne_2^+ .

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Αρχές της Χημείας

P. Atkins - L. Jones – L. Laverman

(Μεταφρασμένο)

Εκδόσεις «Υτορία», Αθήνα 2018

ΚΕΦ. 2

2. Βασική Ανόργανη Χημεία

N. Δ. Κλούρας

Εκδόσεις «Π.Τραυλός», Αθήνα 2002

ΚΕΦ.6, 7