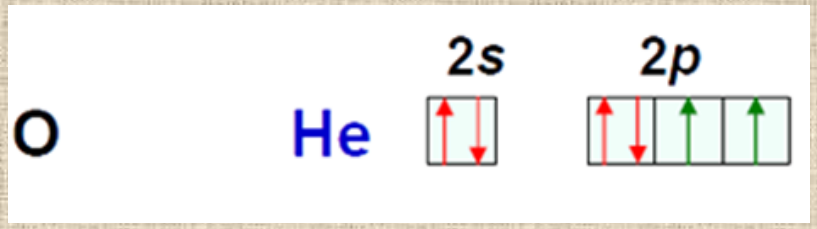
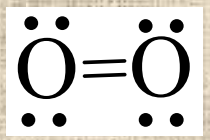
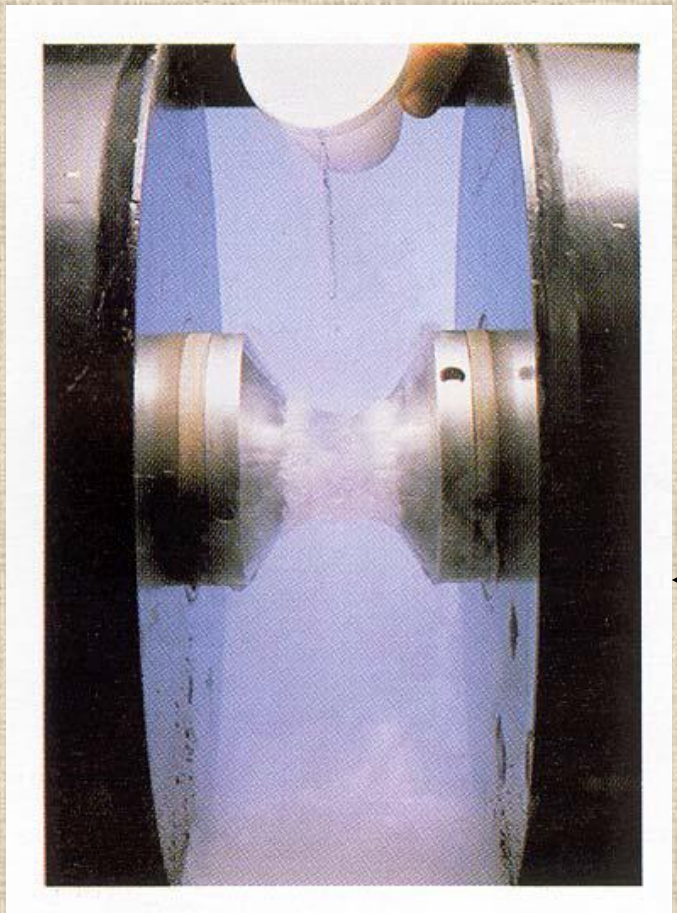
Μοριακή δομή O_2 σύμφωνα με VB



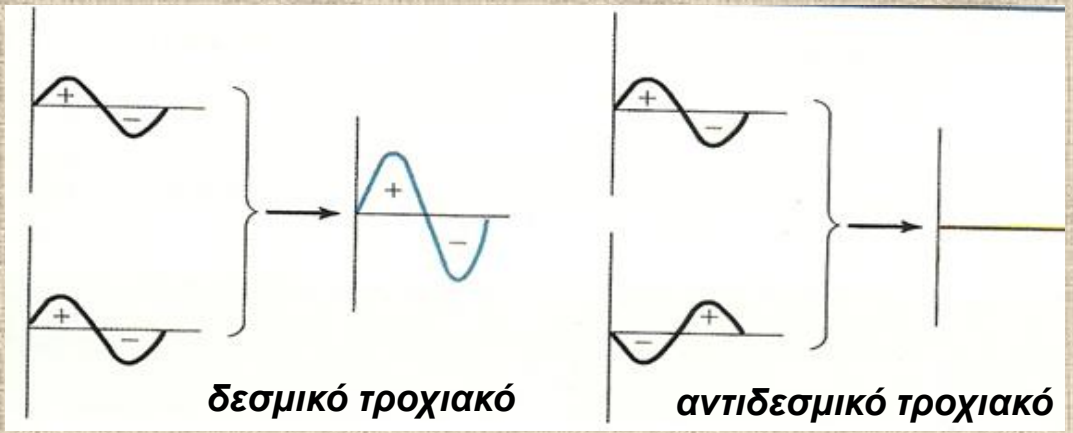


διαμαγνητικό

?



Μοριακά Τροχιακά



Η επικάλυψη (overlapping), σύμφωνα με τη κβαντομηχανική, ισοδυναμεί με τη συμβολή δύο κυμάτων

Μοριακό τροχιακό είναι η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου που κινείται υπό την επίδραση των πυρηνικών έλξεων των πυρήνων και της μέσης άπωσης των άλλων ηλεκτρονίων

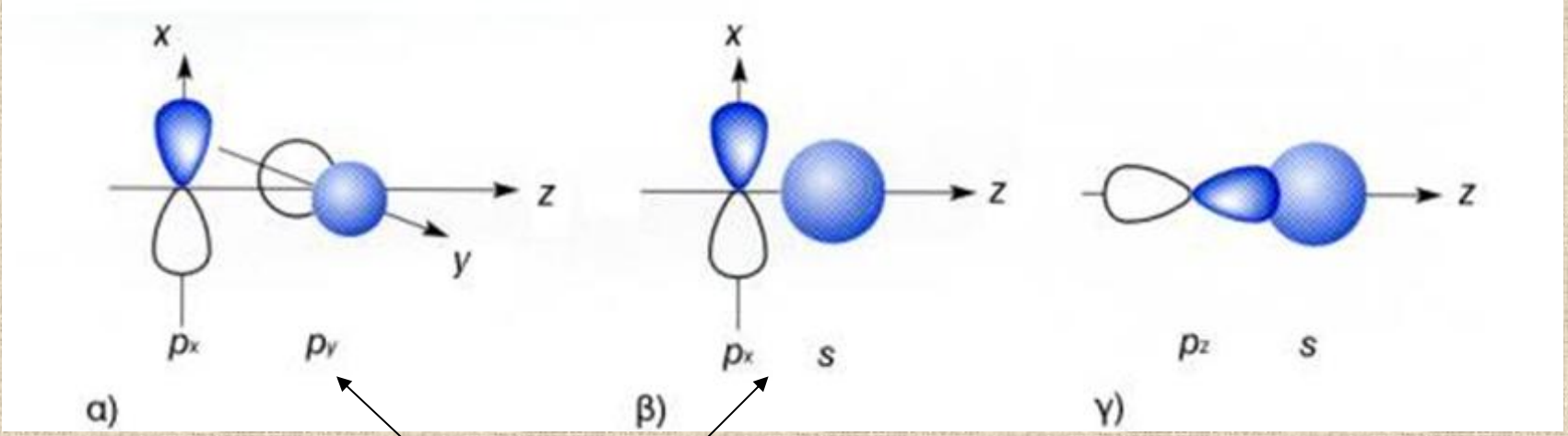
Ακριβής προσδιορισμός των μοριακών τροχιακών είναι δυνατός με επίλυση της εξίσωσης Schrödinger μόνο για το μονοηλεκτρονιακό σύστημα H_2^+.

Στα πολυηλεκτρονιακά συστήματα απαιτούνται κατάλληλες προσεγγίσεις.

Από τις διάφορες προσεγγιστικές μεθόδους ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέθοδος γραμμικού συνδυασμού των ατομικών τροχιακών (Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO).

Πότε σχηματίζονται μοριακά τροχιακά?

- Τα ατομικά τροχιακά που αλληλεπιδρούν έχουν παραπλήσια ενέργεια
- Τα ατομικά τροχιακά έχουν παρόμοια συμμετρία
- Η απόσταση των ατόμων είναι αρκετά μικρή ώστε να επιτρέπει ικανοποιητική αλληλεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών



Δεν σχηματίζεται δεσμός

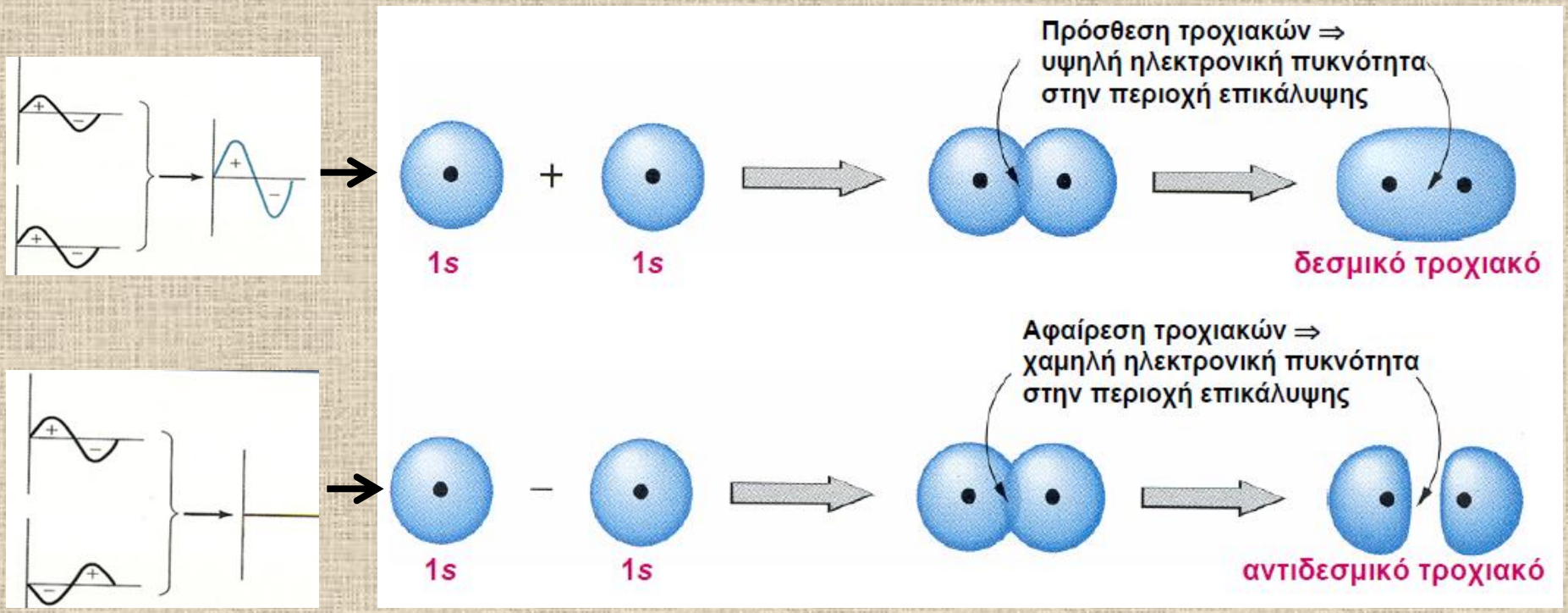
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών – Molecular Orbital Theory (MO)

- Τα μοριακά τροχιακά (molecular orbital) είναι κυματοσυναρτήσεις οι οποίες προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των ΑΟ.
- Τα ΜΟ προκύπτουν από την επικάλυψη ΑΟ παραπλήσιας ενέργειας.
- Όλα τα e^- ανήκουν πλέον σε όλα τα άτομα της ένωσης και κατανέμονται στον κοινό χώρο των ΜΟ.
- Τα μοριακά τροχιακά είναι για τα μόρια ότι τα ατομικά τροχιακά για τα άτομα
- Ο αριθμός των μοριακών τροχιακών είναι ίσος με τον αριθμός των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών από τα οποία προκύπτουν
- Τα μοριακά τροχιακά, όπως τα ατομικά, έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενέργεια.
- Το σύνολο των ηλεκτρονίων των συμβαλλόμενων ατόμων κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά, σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δόμησης (αρχή ελάχιστης ενέργειας, απαγορευτική αρχή του Pauli, κανόνας του Hund).
- Η παρουσία ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά χαμηλής ενέργειας συμβάλλει στη σταθερότητα του συστήματος, δηλαδή, στη δημιουργία δεσμού

Διαφορές της θεωρίας των μοριακών τροχιακών (ΜΟ) από τη θεωρία δεσμού σθένους (VB)

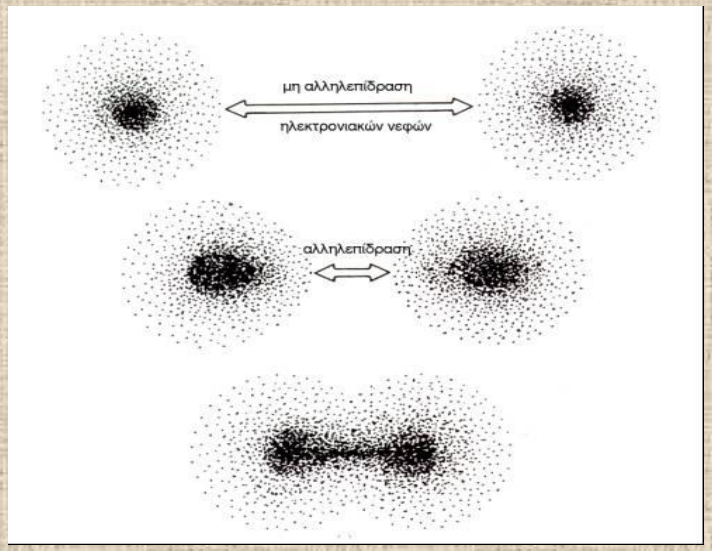
- Στη θεωρία των ΜΟ, όλα τα ηλεκτρόνια ανήκουν από κοινού στα άτομα του μορίου και κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά. Στη θεωρία VB τα άτομα διατηρούν την αυτονομία τους και μόνο τα ηλεκτρόνια σθένους ανήκουν από κοινού στα άτομα.
- Η θεωρία των ΜΟ δεν δίνει ιδιαίτερη σημασία στο θέμα δημιουργίας ζευγών ηλεκτρονίων (δεσμικών ηλεκτρονίων).
- Η θεωρία των ΜΟ δεν χρησιμοποιεί την έννοια του υβριδισμού.
- Η θεωρία των ΜΟ εστιάζει στις ενέργειες των ηλεκτρονίων και τις συμμετρίες των τροχιακών.

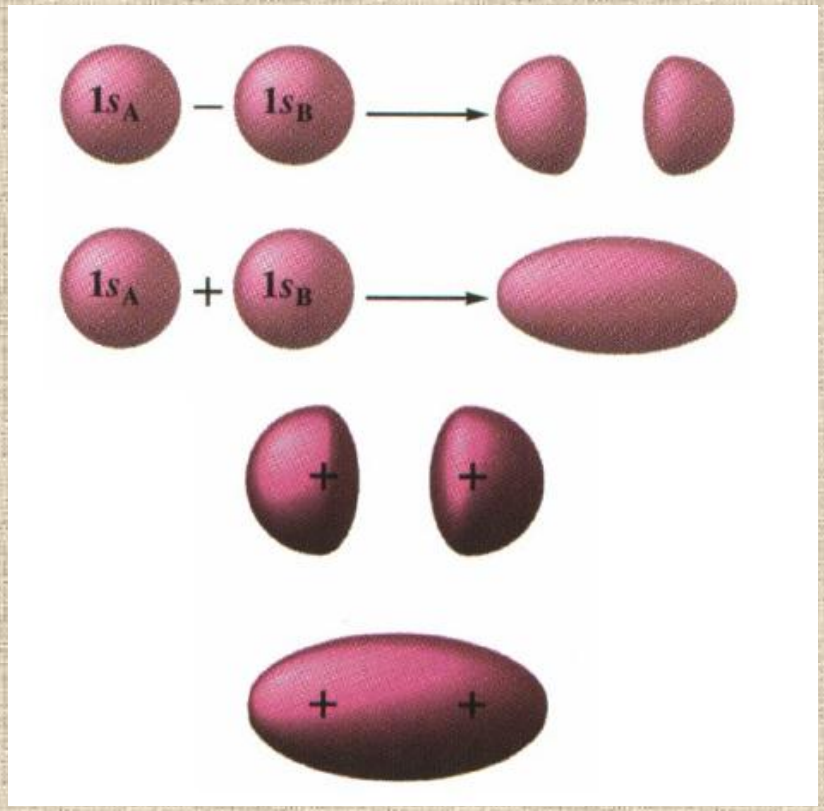
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών
Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO)

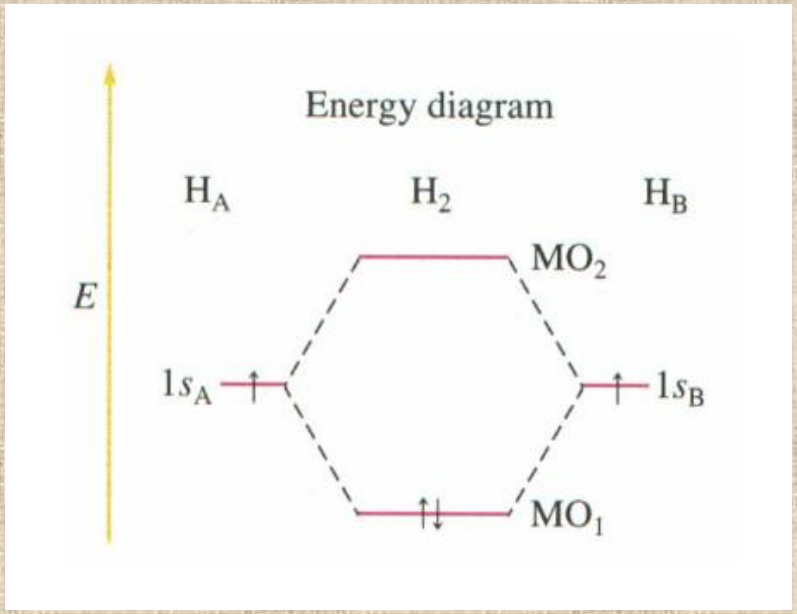


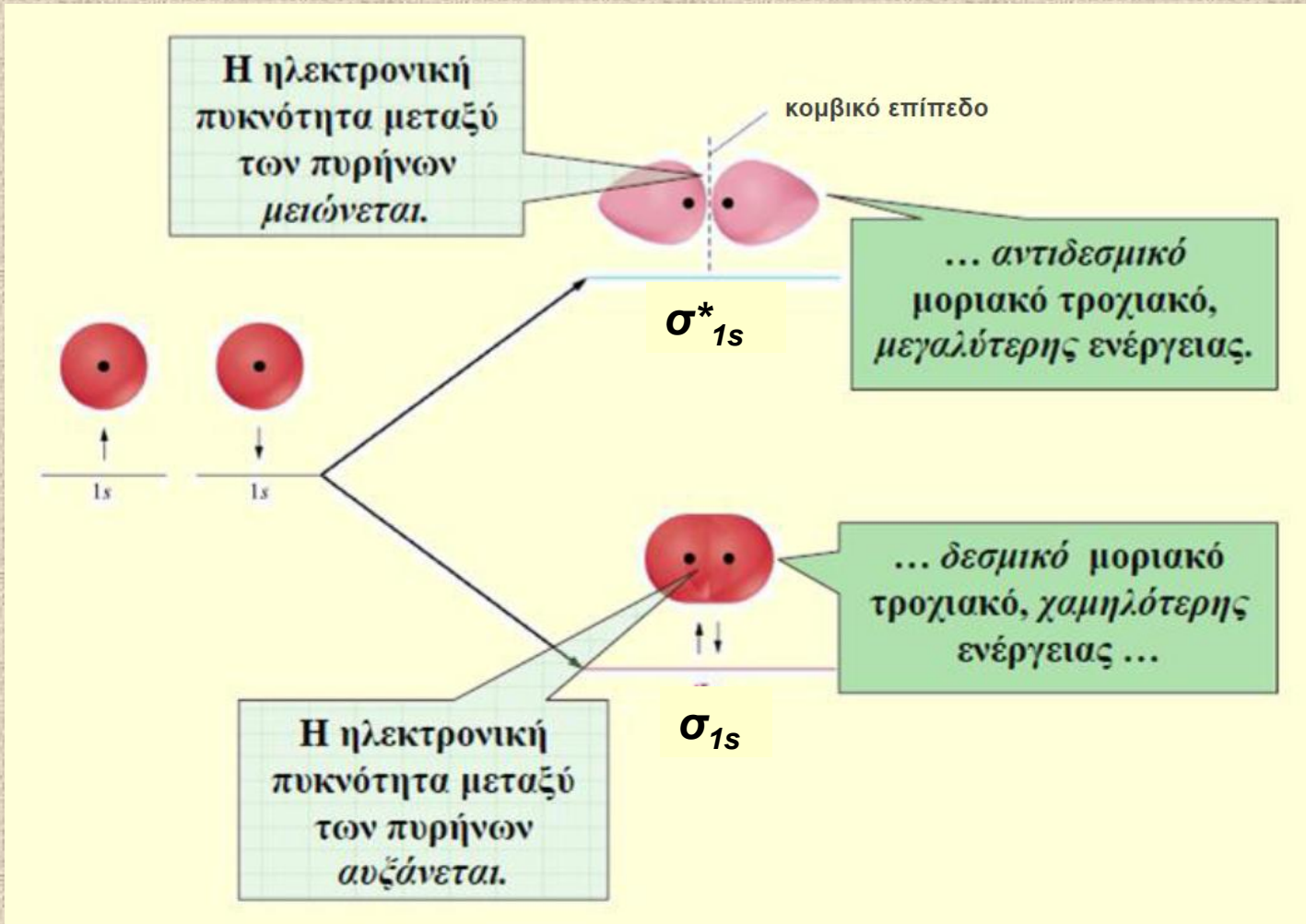
- Δεσμικά MO: η ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται μεταξύ των δύο ατόμων
- Αντιδεσμικά MO: δεν υπάρχουν ηλεκτρόνια μεταξύ των ατόμων (κομβικό επίπεδο)
- Μη δεσμικά μοριακά τροχιακά: δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμού

Εφαρμογή της μεθόδου LCAO για το μόριο H_2





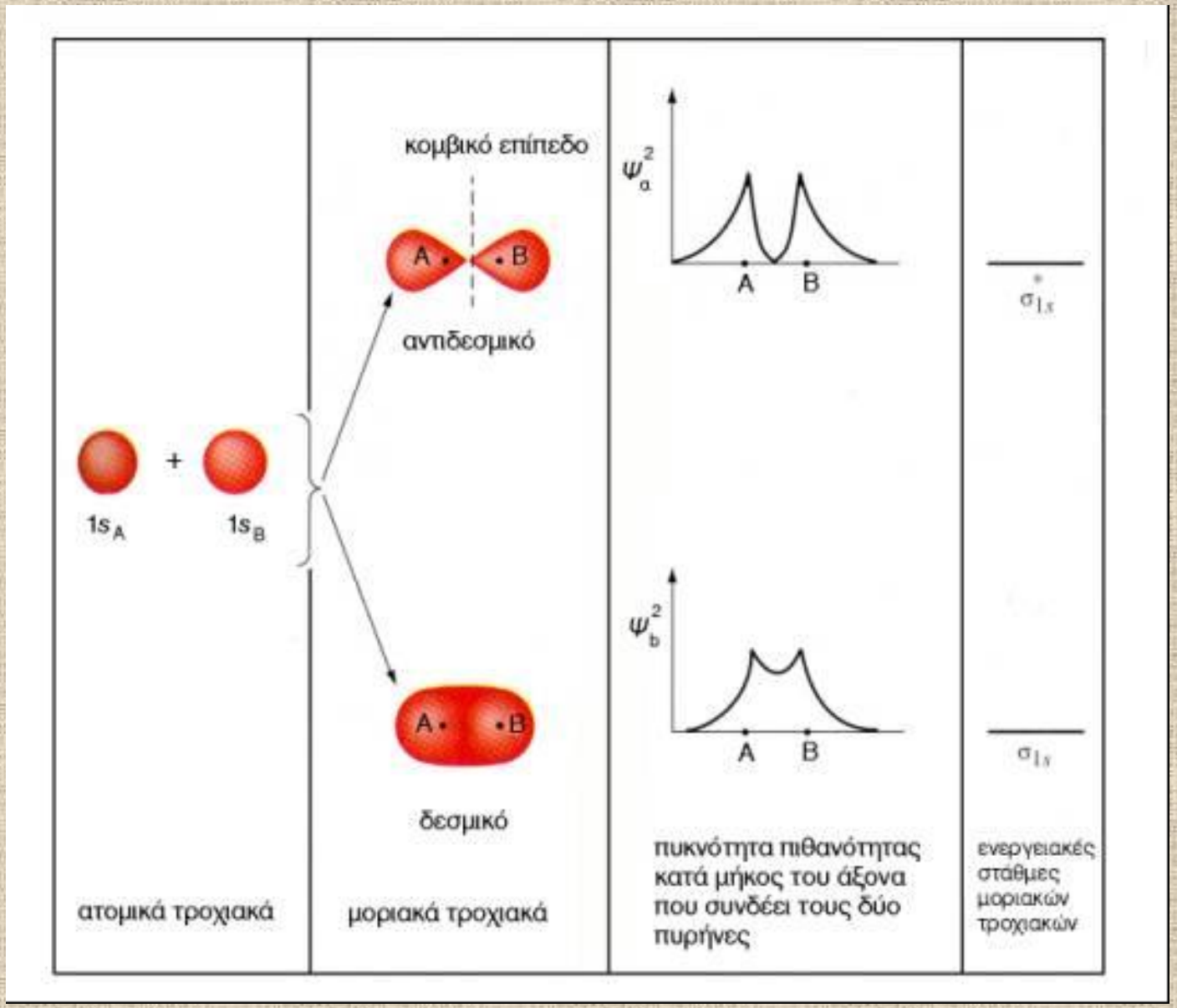




***Δεσμικό μοριακό τροχιακό (bonding molecular orbital, BMO)*:** **μέγιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες των συνδεόμενων ατόμων – ελάχιστη ενέργεια**

***Αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (antibonding molecular orbital, AMO)*:** **ελάχιστη ηλεκτρονιακή πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες του ατόμου - αποσταθεροποίηση του μορίου - αύξηση της ενεργειακής στάθμης του συστήματος**

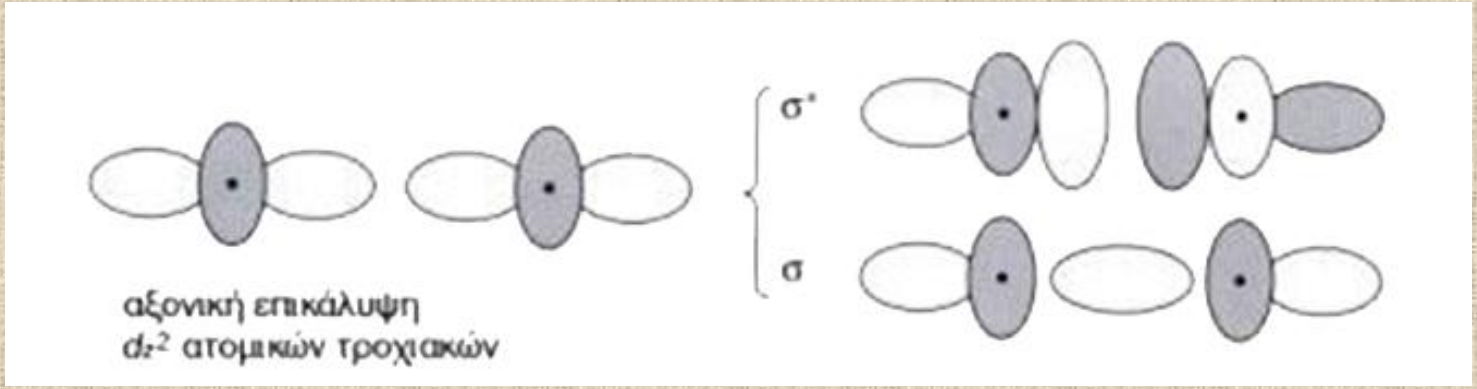
Σχηματισμός σ Μοριακών Τροχιακών



Είδη Μοριακών Τροχιακών

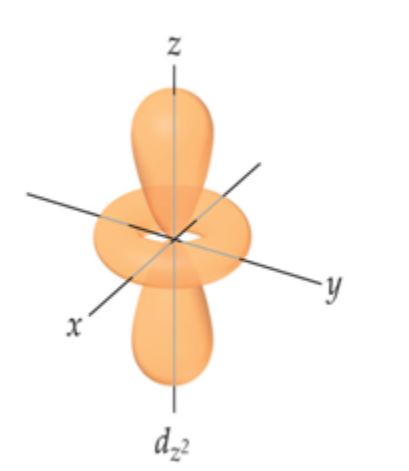
σ μοριακά τροχιακά

προκύπτουν με επικάλυψη ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο πυρήνων



σ δεσμοί προκύπτουν από αλληλεπίδραση :

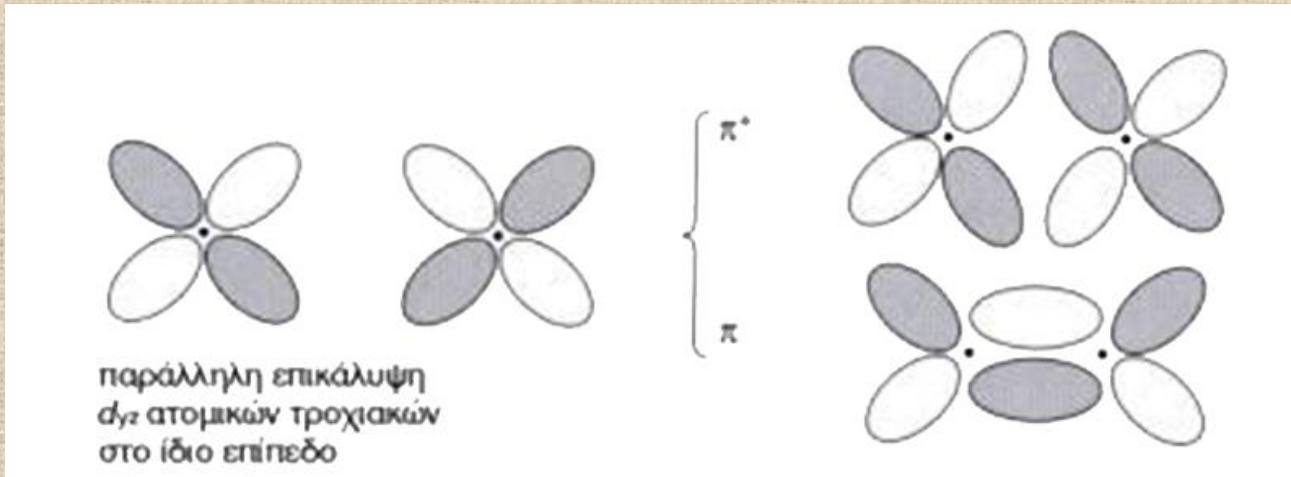
s-s, s-p, s-d, p_z-p_z, d_{z^2}-d_{z^2}



Είδη Μοριακών Τροχιακών

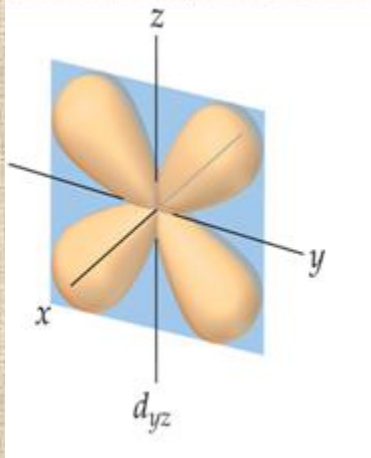
***π* μοριακά τροχιακά**

προκύπτουν με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη ατομικών τροχιακών

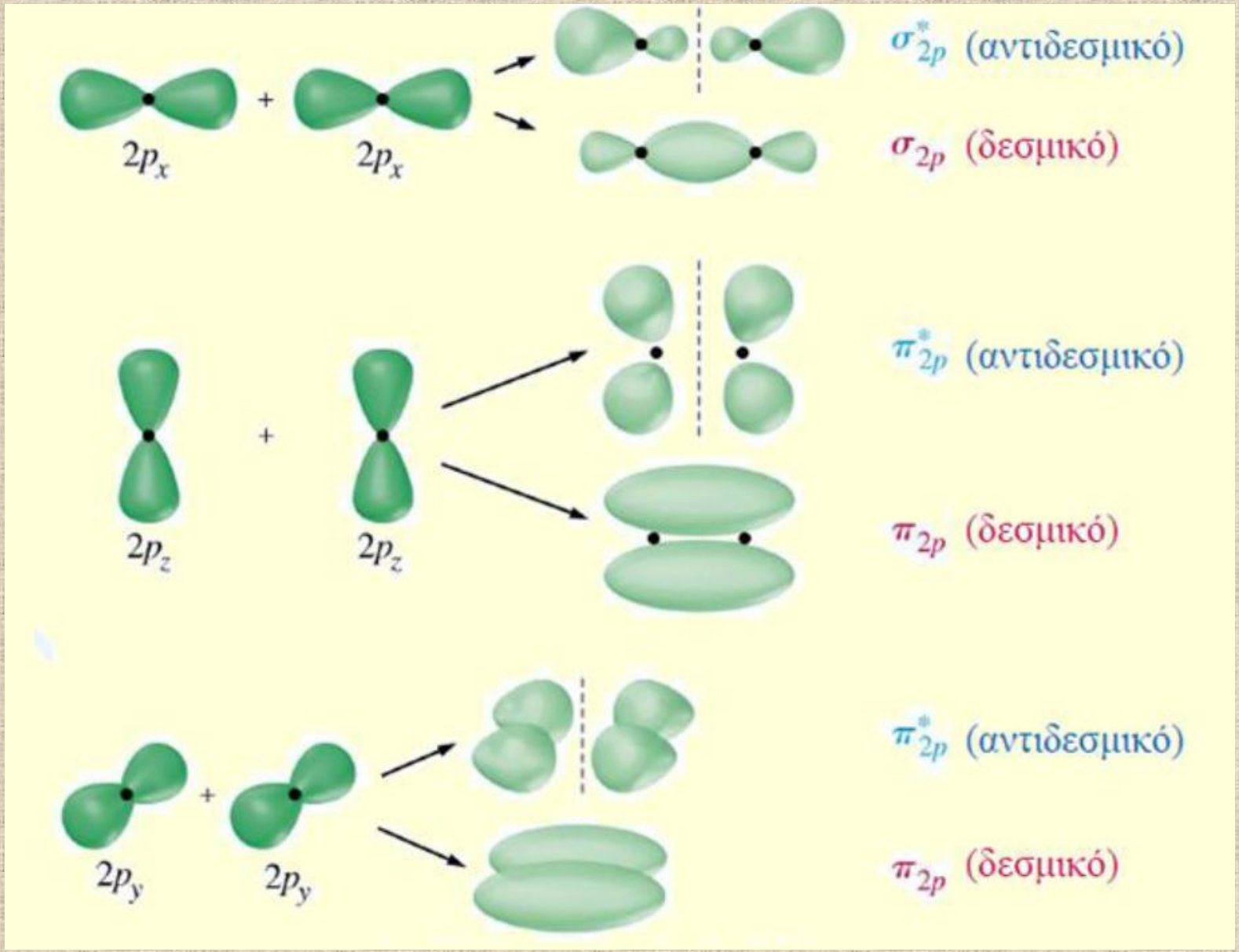


π δεσμοί προκύπτουν από αλληλεπίδραση :

p_y-p_y, p_x-p_x, p_x- d_{xz}, d_{yz} - d_{yz}

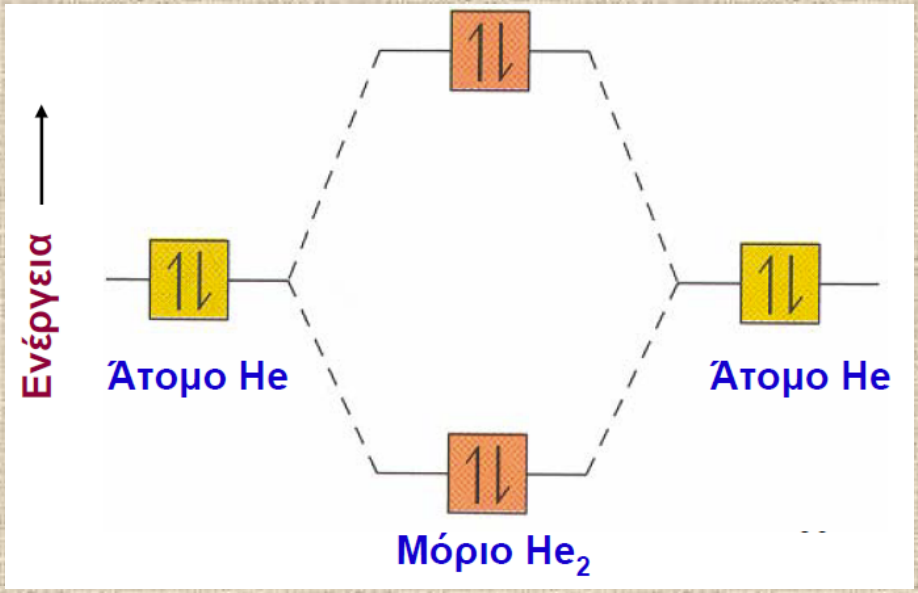


αλληλεπίδραση p ατομικών τροχιακών



Τάξη δεσμού – Bond Order (BO)

Γιατί δεν υπάρχει το μόριο He_2;
Είναι δυνατή η ύπαρξη του ιόντος He_2^+;

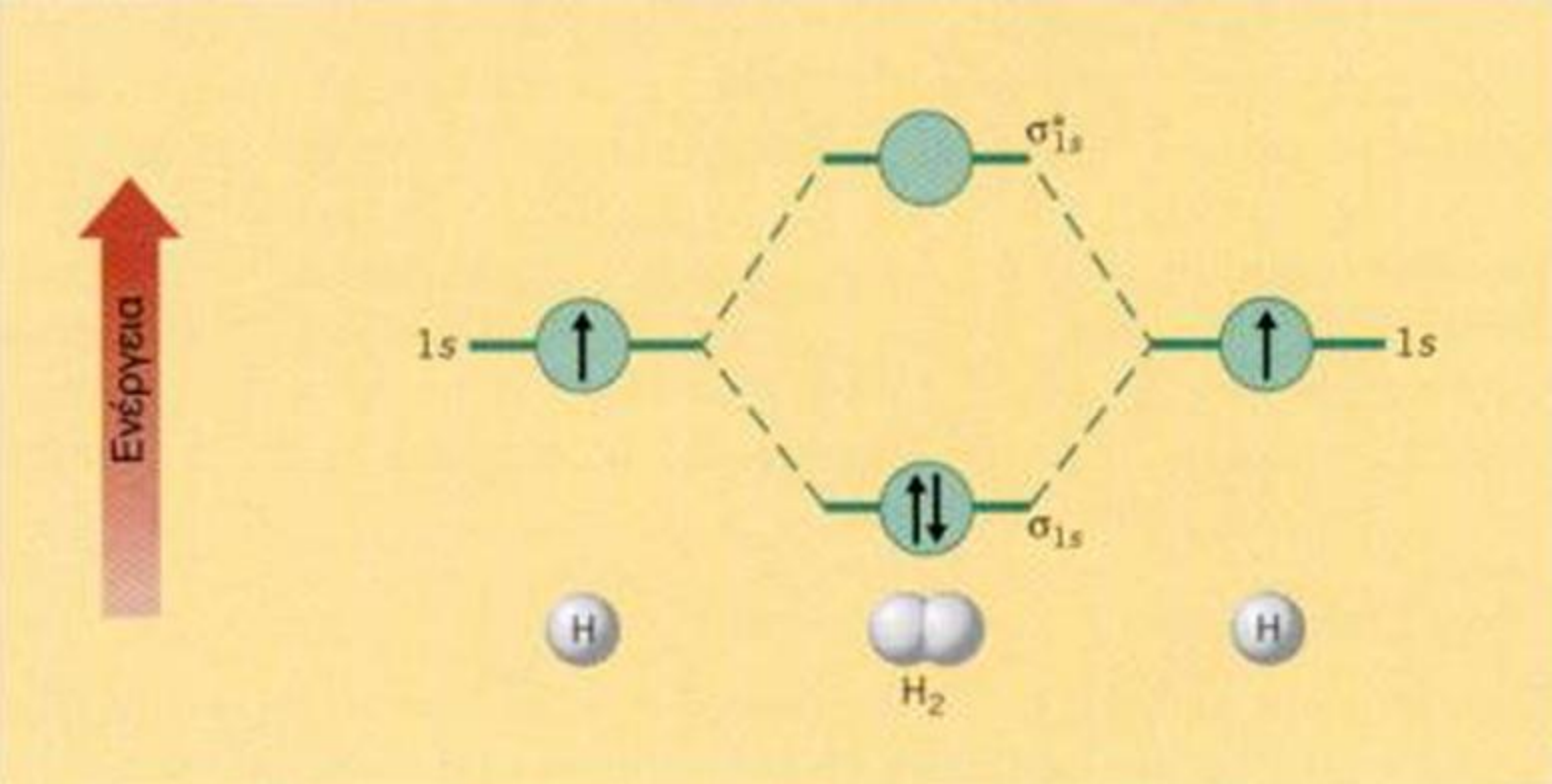


τάξη δεσμού = ½ (n_b – n_a)

n_b: δεσμικά ηλεκτρόνια

n_a: αντιδεσμικά ηλεκτρόνια

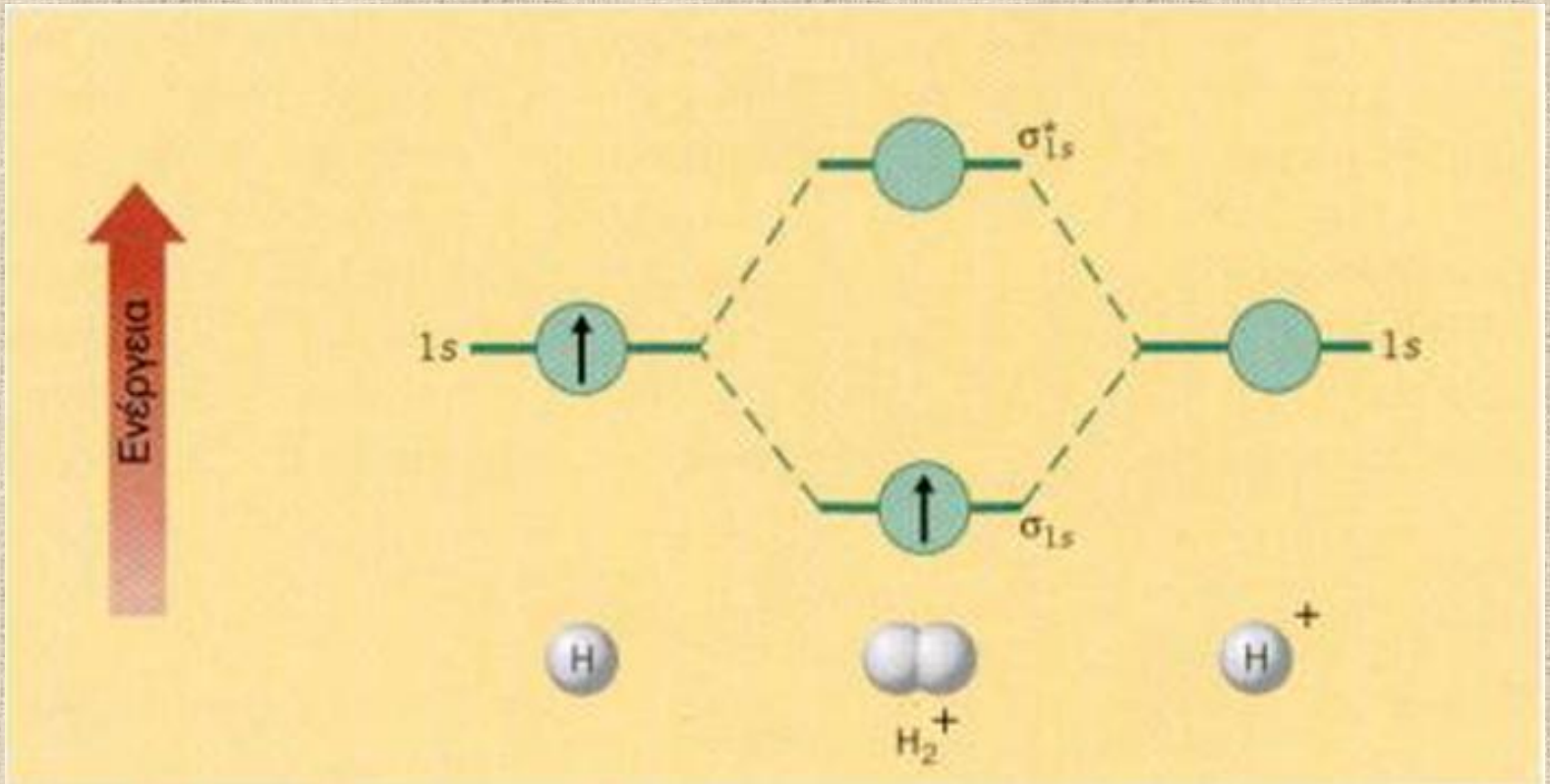
Μοριακή δόμηση H_2



Η ηλεκτρονιακή δομή του H_2 είναι: *$(\sigma 1s)^2$*

Τάξη δεσμού = ½ (2-0) = 1

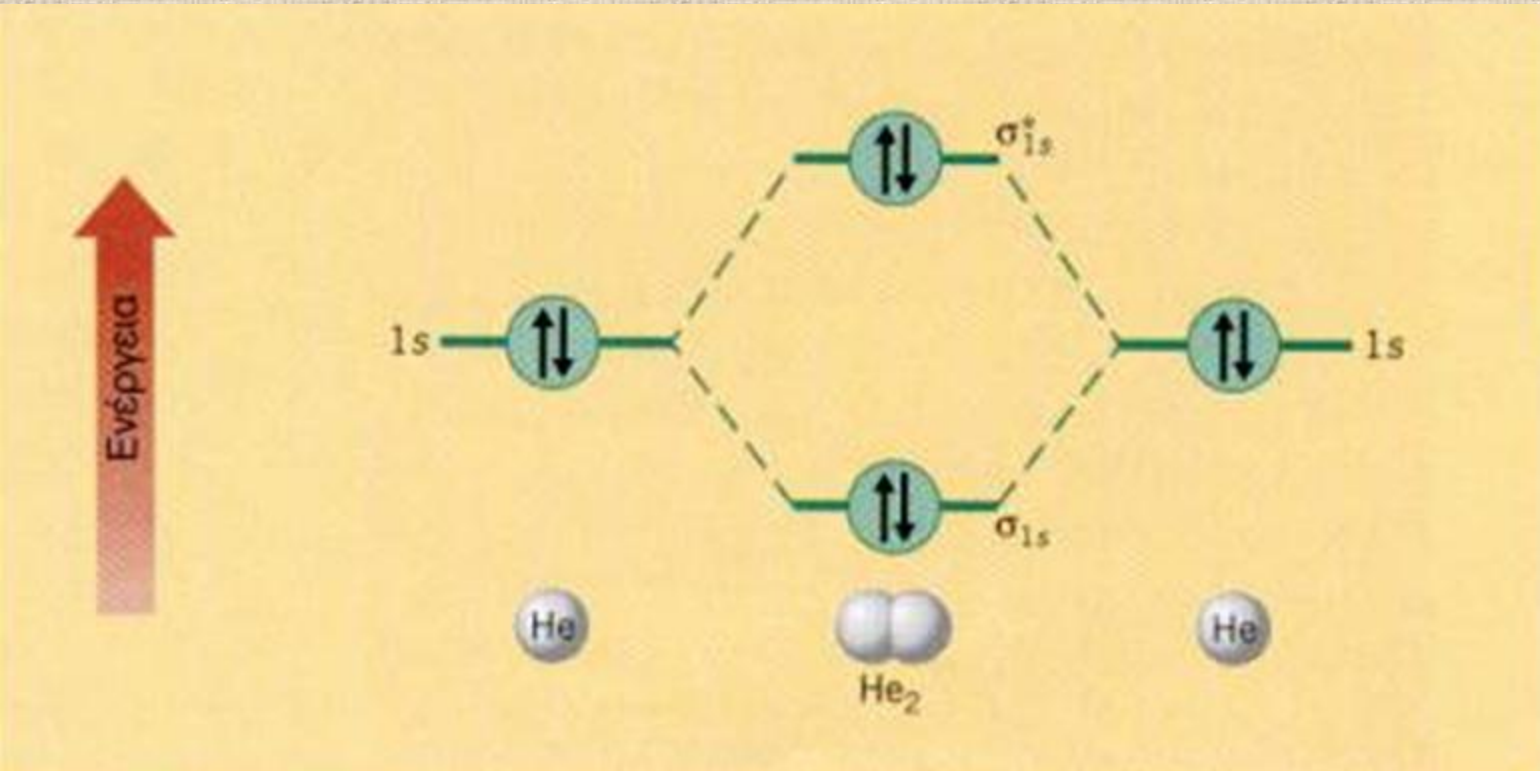
Μοριακή δόμηση H_2^+



Η ηλεκτρονιακή δομή του H_2^+ είναι: *(σ1s)¹*

Τάξη δεσμού = ½ (1-0) = 0,5

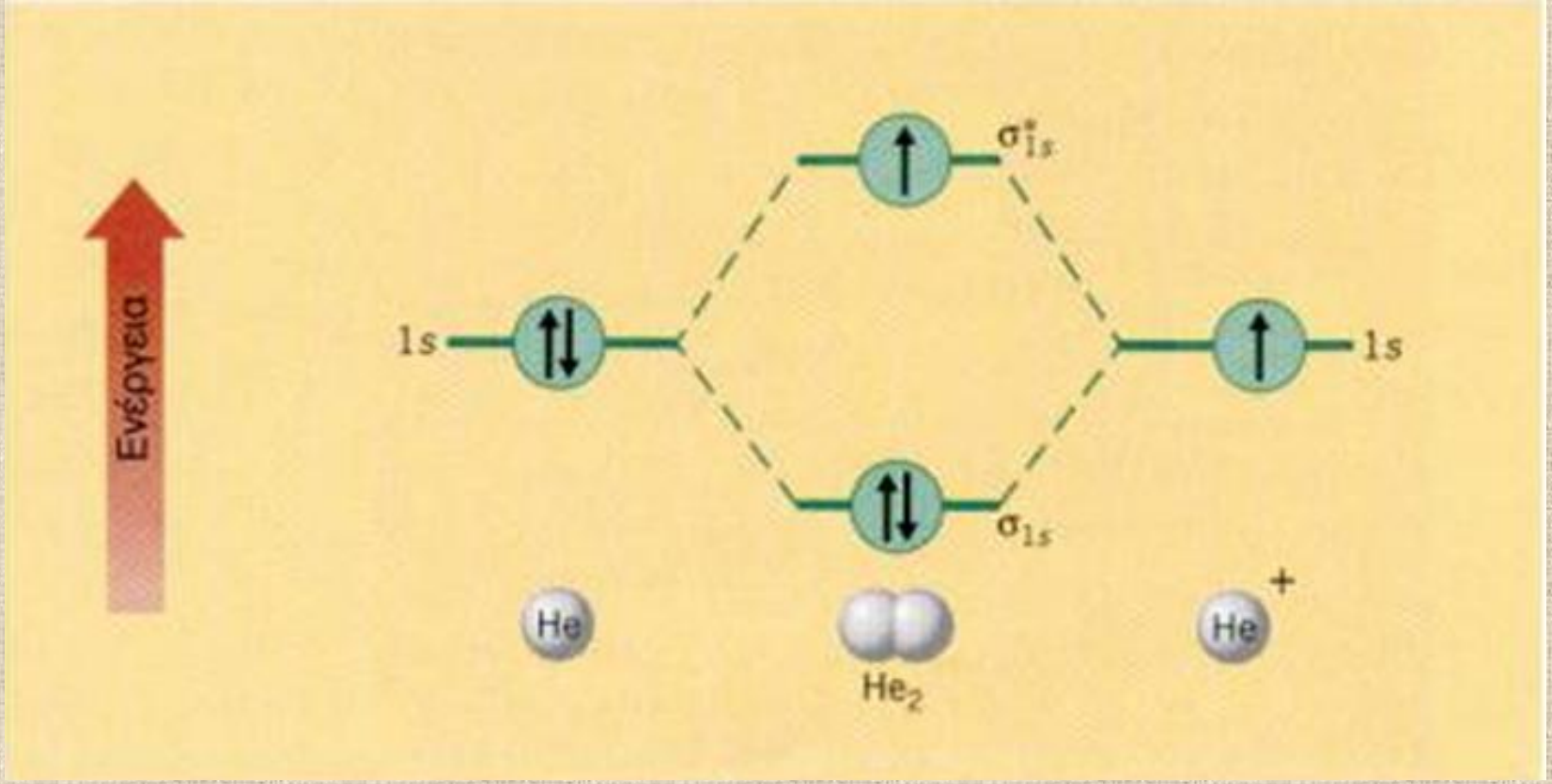
Μοριακή δόμηση He_2



Η ηλεκτρονιακή δομή του He_2 είναι: *$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^2$*

Τάξη δεσμού = ½ (2-2) = 0

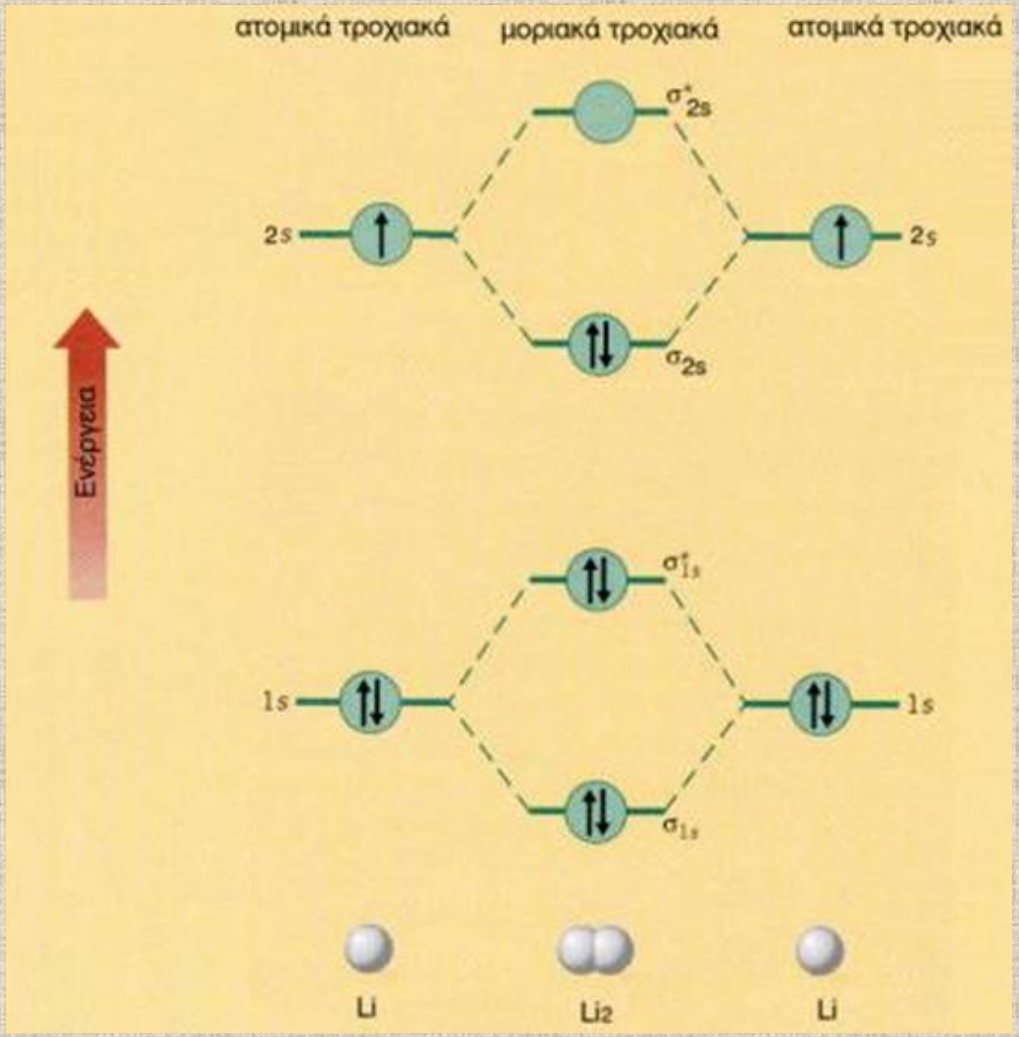
Μοριακή δόμηση He_2^+



Η ηλεκτρονιακή δομή του He^{2+} είναι: ***$(\sigma 1s)^2\ (\sigma^* 1s)^1$***

Τάξη δεσμού = ½ (2-1) = 0.5

Μοριακή δόμηση Li_2



$_3Li$

Μόνο 2 δεσμικά e

↓

χαμηλή ενέργεια δεσμού

E=107 kj/mol

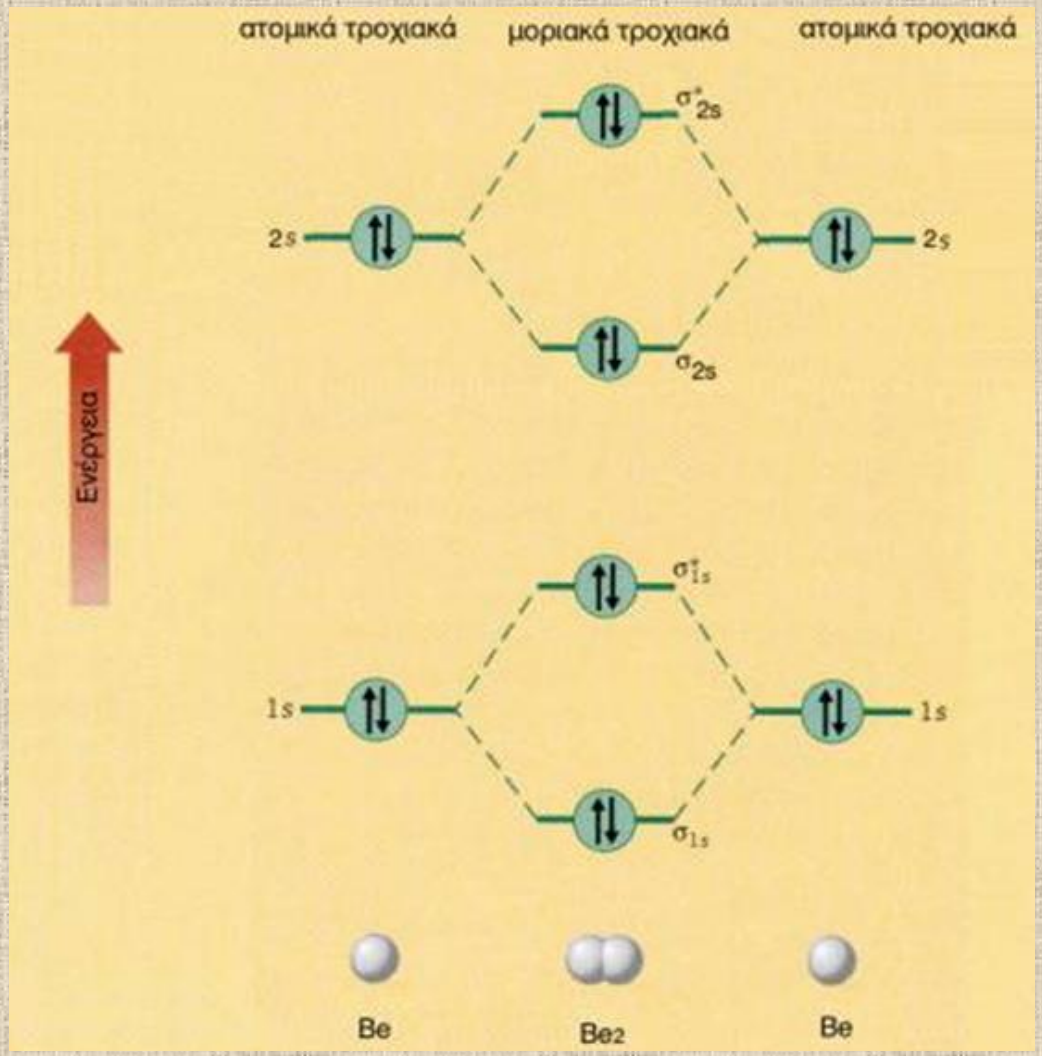
μεγάλο μήκος δεσμού

l=267 pm

Η ηλεκτρονιακή δομή του Li_2 είναι : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2$

Τάξη δεσμού = 1

Μοριακή δόμηση Be_2



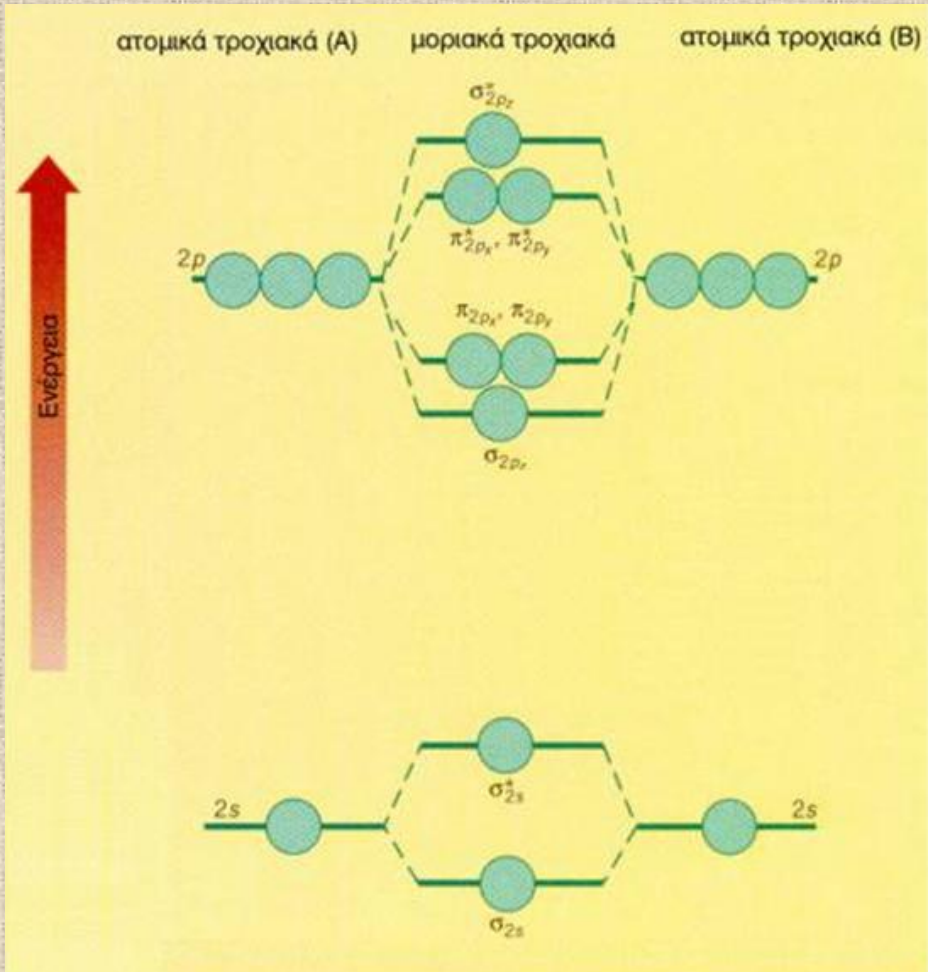
$_4Be$

Η ηλεκτρονιακή δομή του Be_2 είναι : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2$

Τάξη δεσμού = 0

Μοριακή δόμηση ομοιοπυρηνικών διατομικών μορίων της 2ης περιόδου του Π.Π.

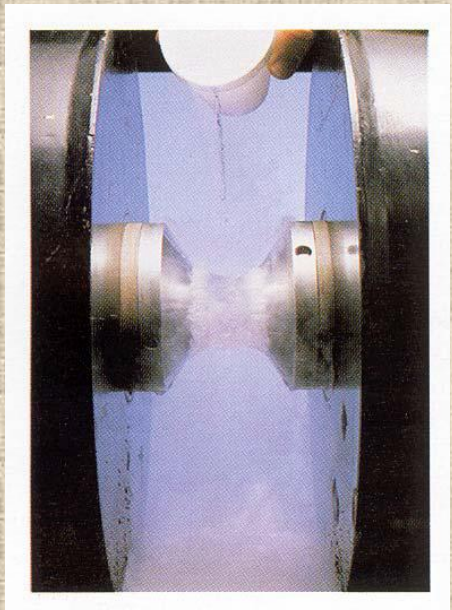
(*με μεγάλη ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ*)

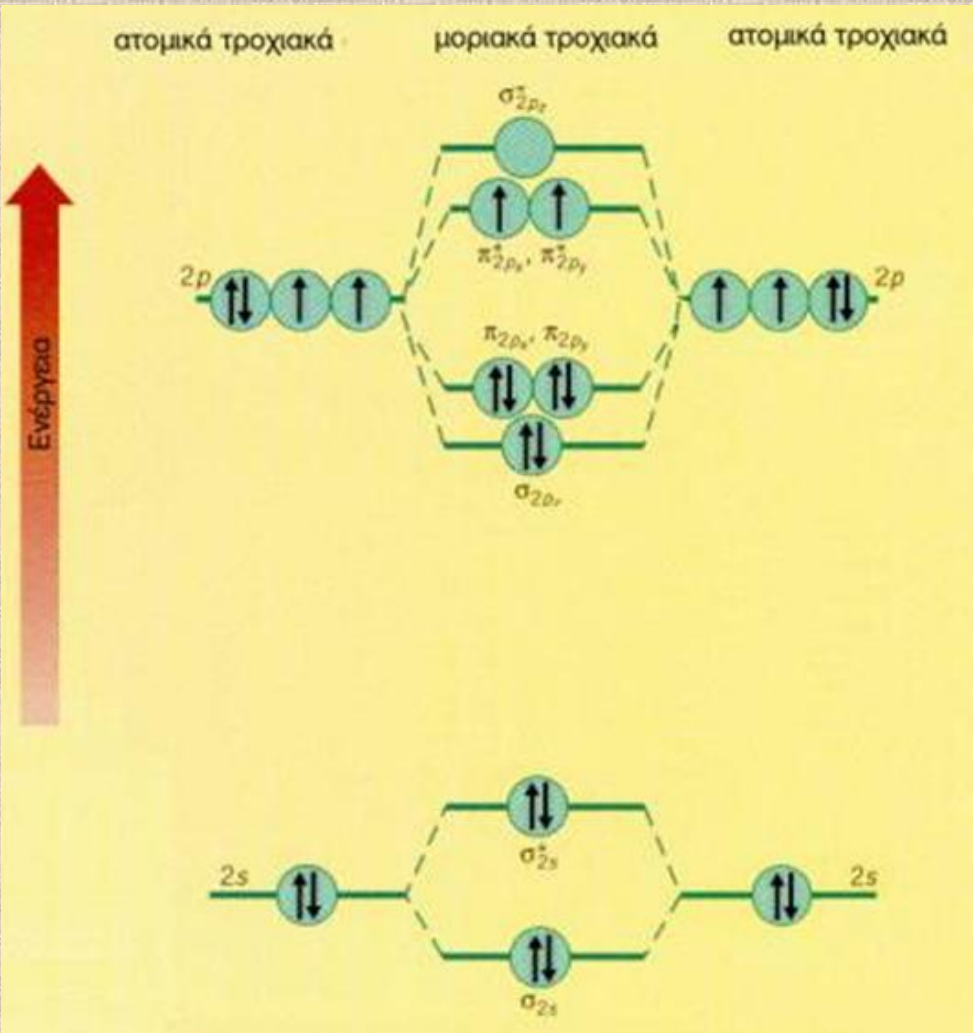


O_2, F_2, Ne_2

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \sigma_{2pz} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

Μοριακή δόμηση O_2



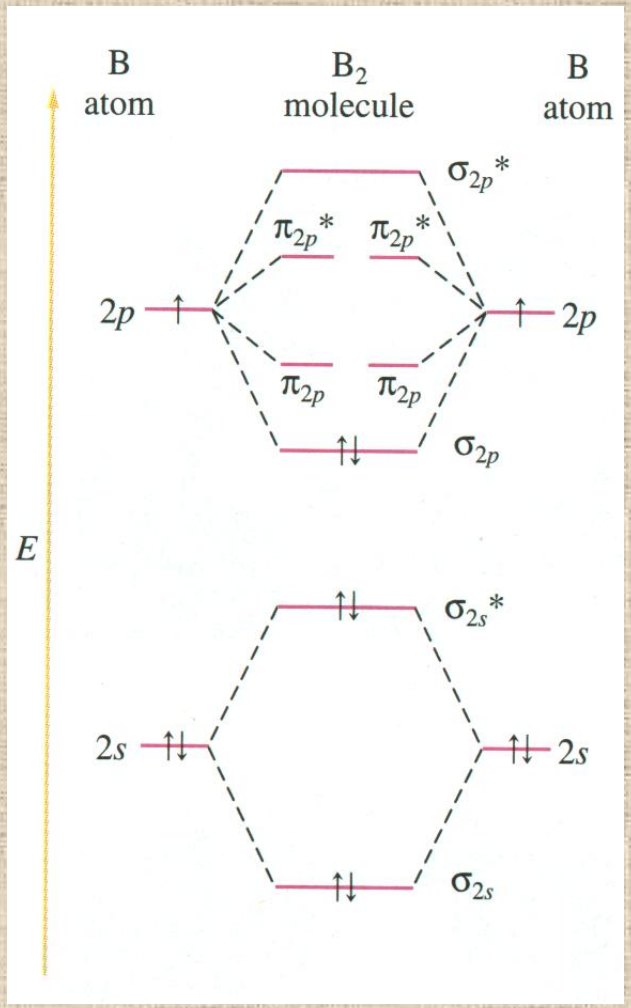


$_8O$

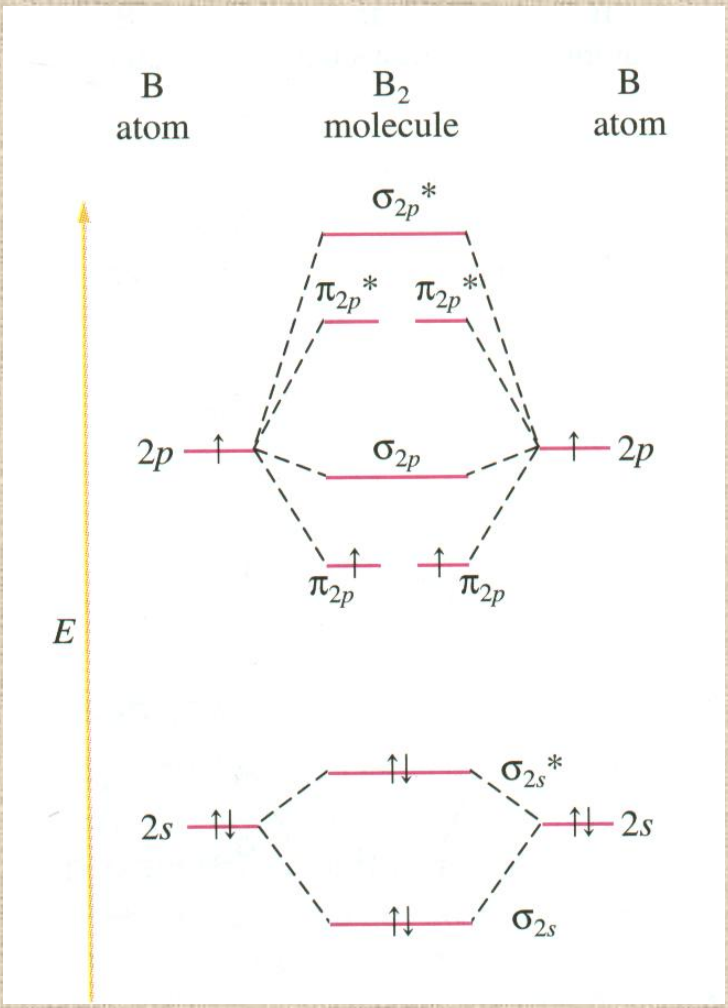
$(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2\,(\sigma 2p_z)^2\,(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2\,(\pi^* 2p_x)^1(\pi^* 2p_y)^1$

Τάξη δεσμού = 2

Ποια είναι η σωστή δόμηση του B_2?

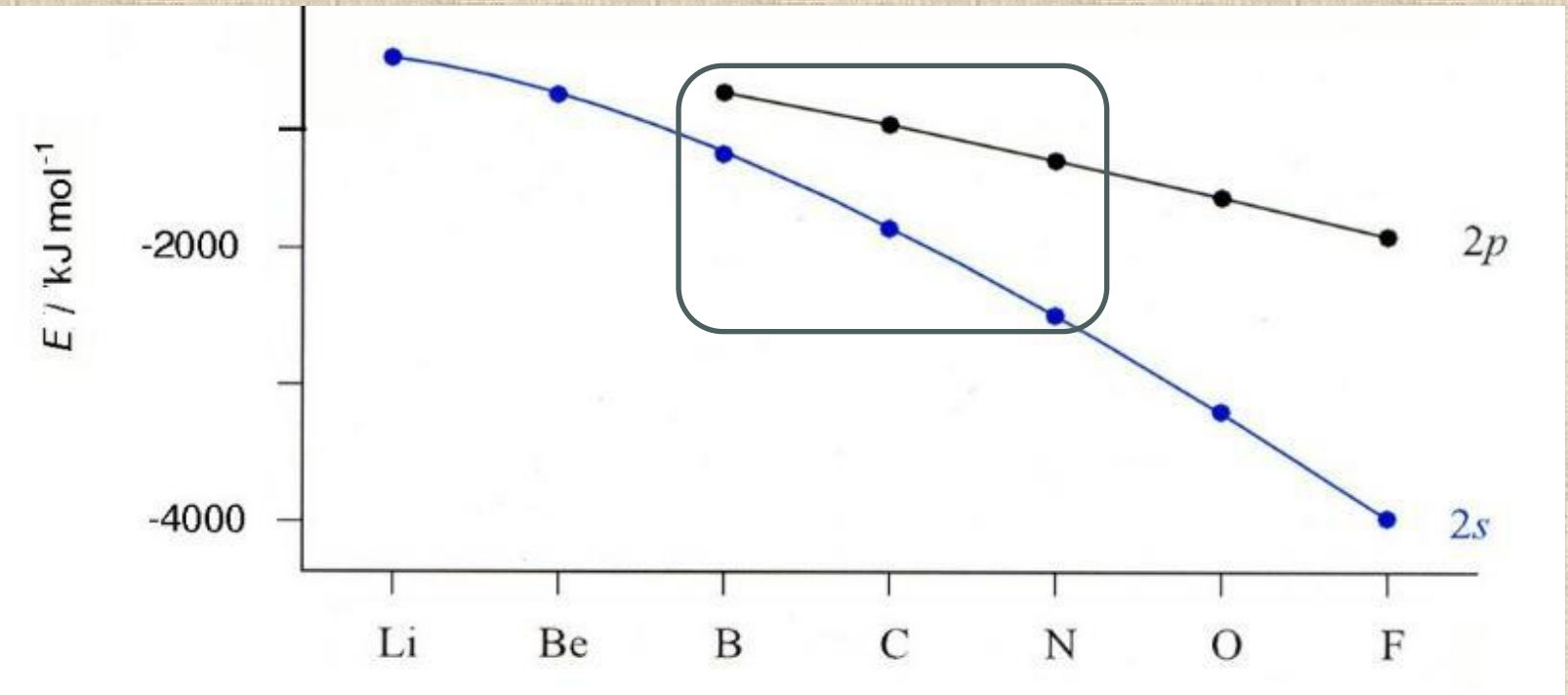


Το B_2 είναι παραμαγνητικό



Η ενέργεια των μοριακών τροχιακών καθορίζεται από

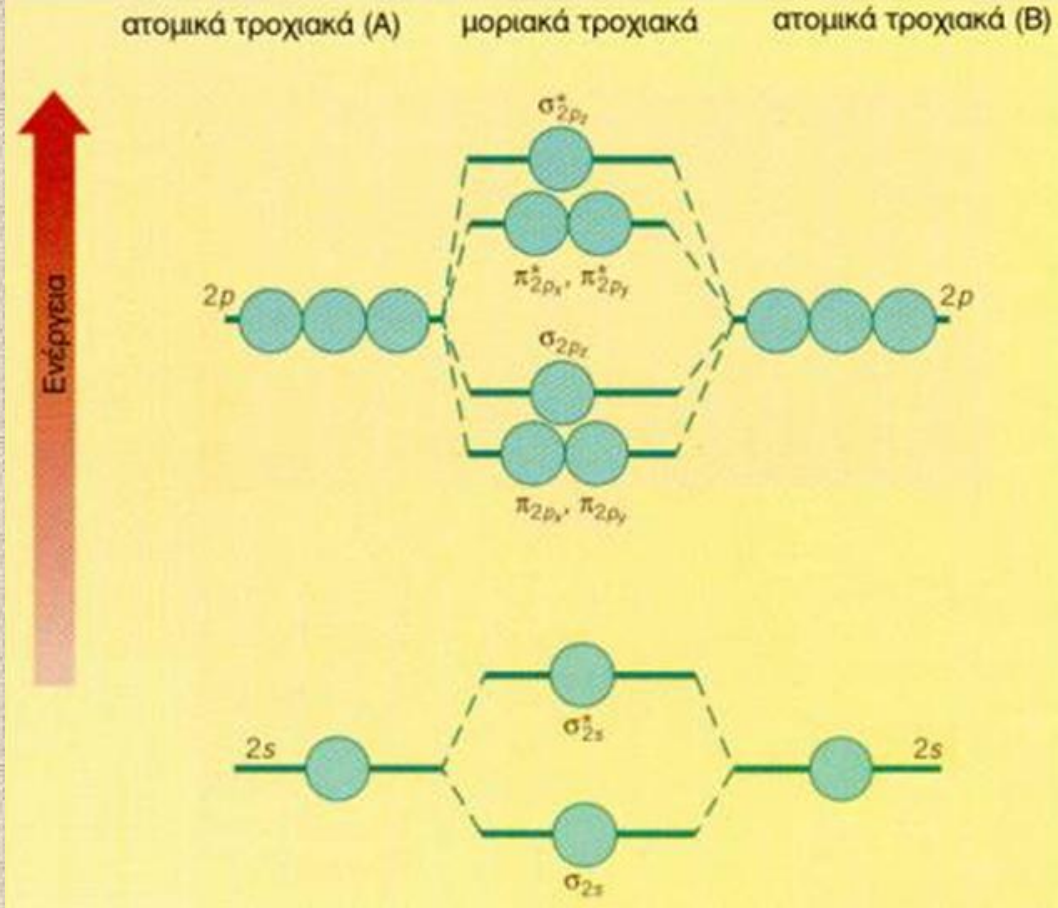
- **το βαθμό επικάλυψης των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών**
- **τις σχετικές ενέργειες των συνδυαζόμενων ατομικών τροχιακών**



Μεταβολή της ενέργειας των ατομικών τροχιακών 2s και 2p κατά μήκος της 2ης περιόδου του Π.Π.

Μοριακή δόμηση ομοιοπυρηνικών διατομικών μορίων της 2ης περιόδου του Π.Π.

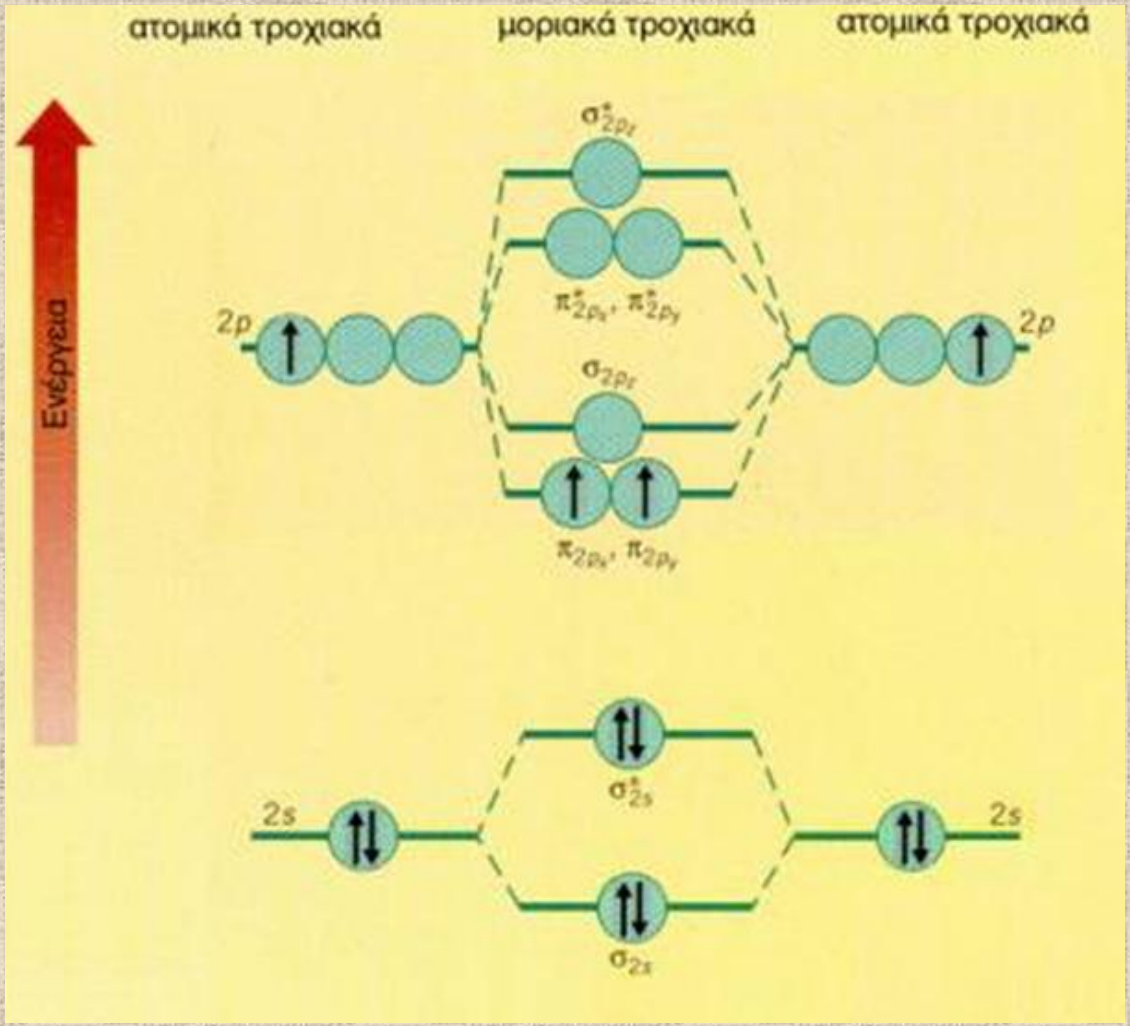
(*με μικρή ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ*)



B_2, C_2, N_2

$$\sigma_{1s} < \sigma^*_{1s} < \sigma_{2s} < \sigma^*_{2s} < \pi_{2px} = \pi_{2py} < \sigma_{2pz} < \pi^*_{2px} = \pi^*_{2py} < \sigma^*_{2pz}$$

Μοριακή δόμηση B_2

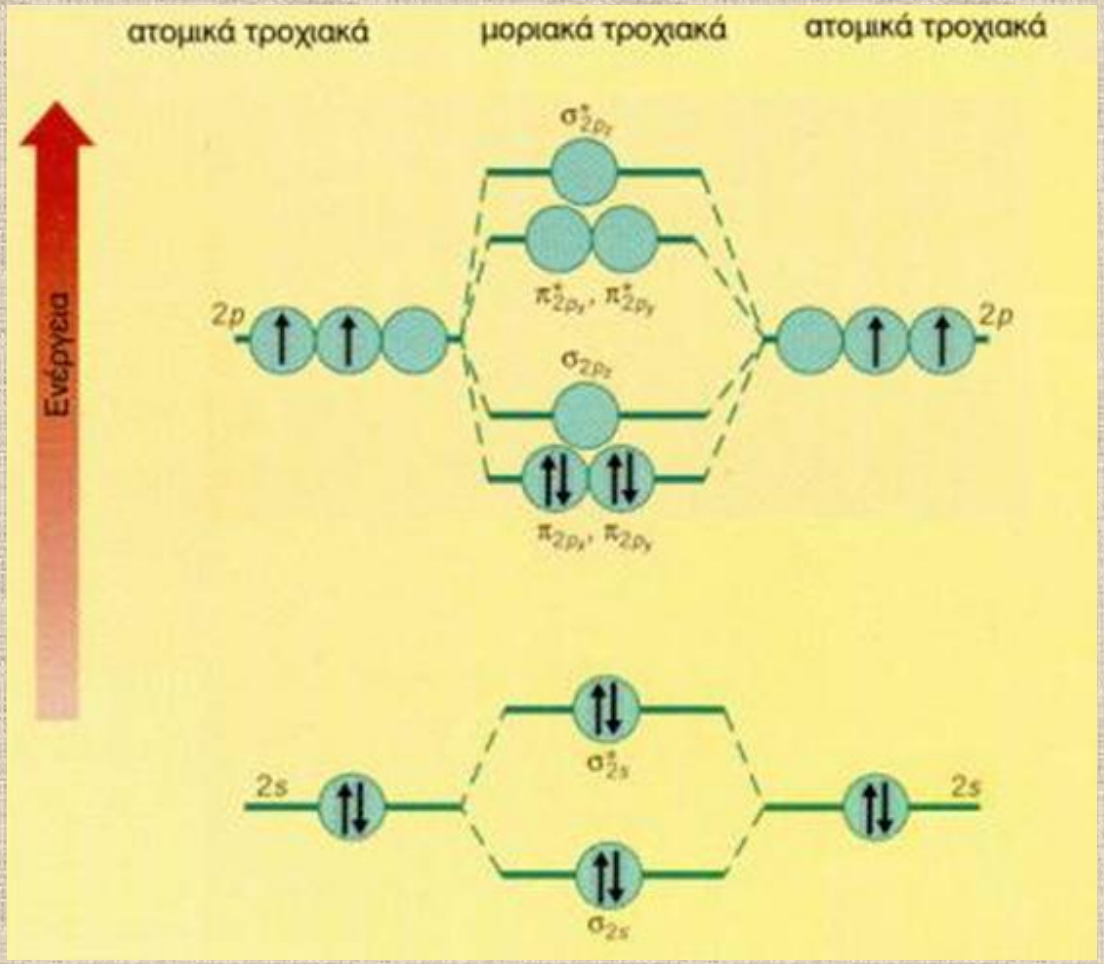


$_5B$

Η ηλεκτρονιακή δομή του B_2 είναι : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^1(\pi 2p_y)^1$

Τάξη δεσμού = 1

Μοριακή δόμηση C_2

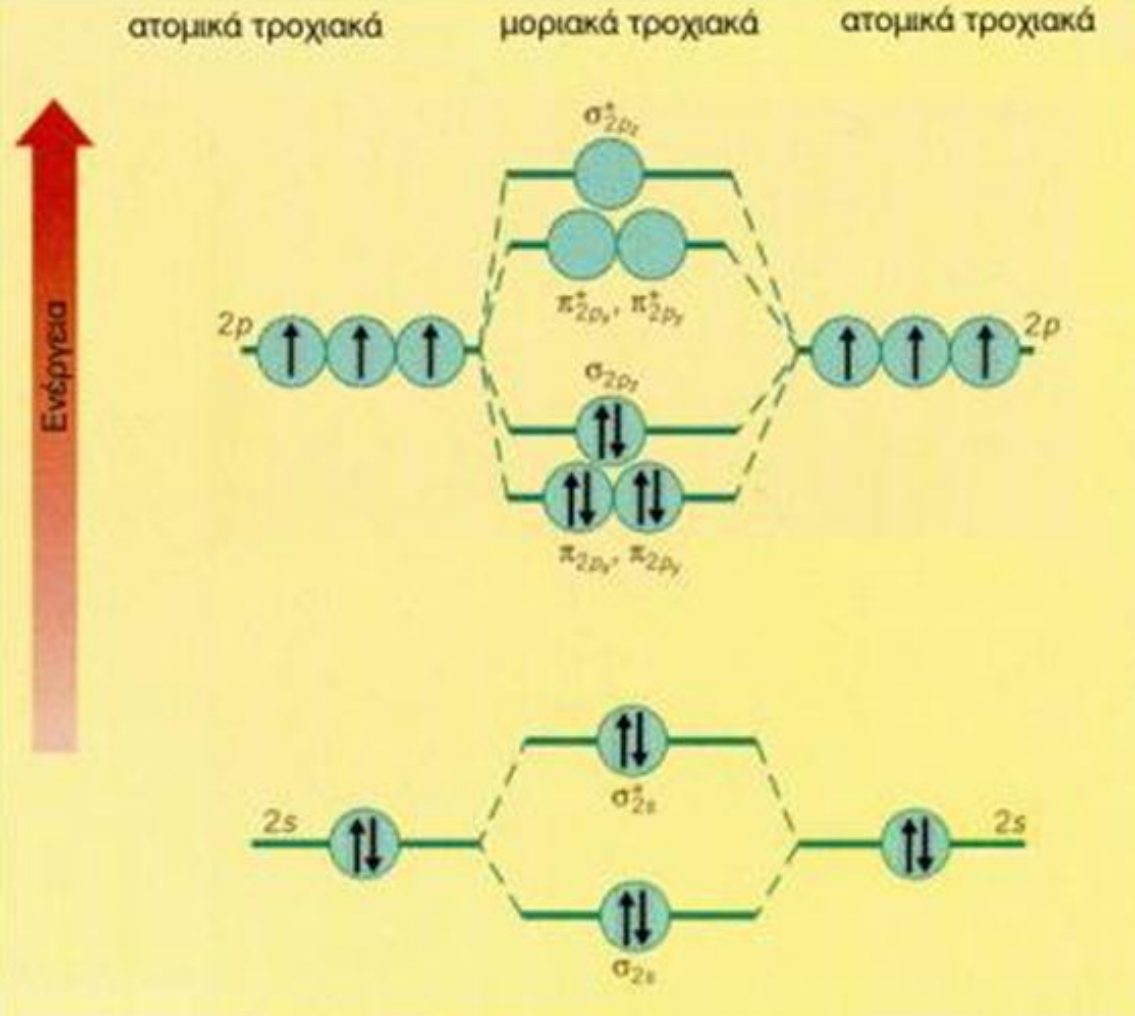


$_6C$

Η ηλεκτρονιακή δομή του C_2 είναι : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2$

Τάξη δεσμού = 2

Μοριακή δόμηση N_2



$_7N$

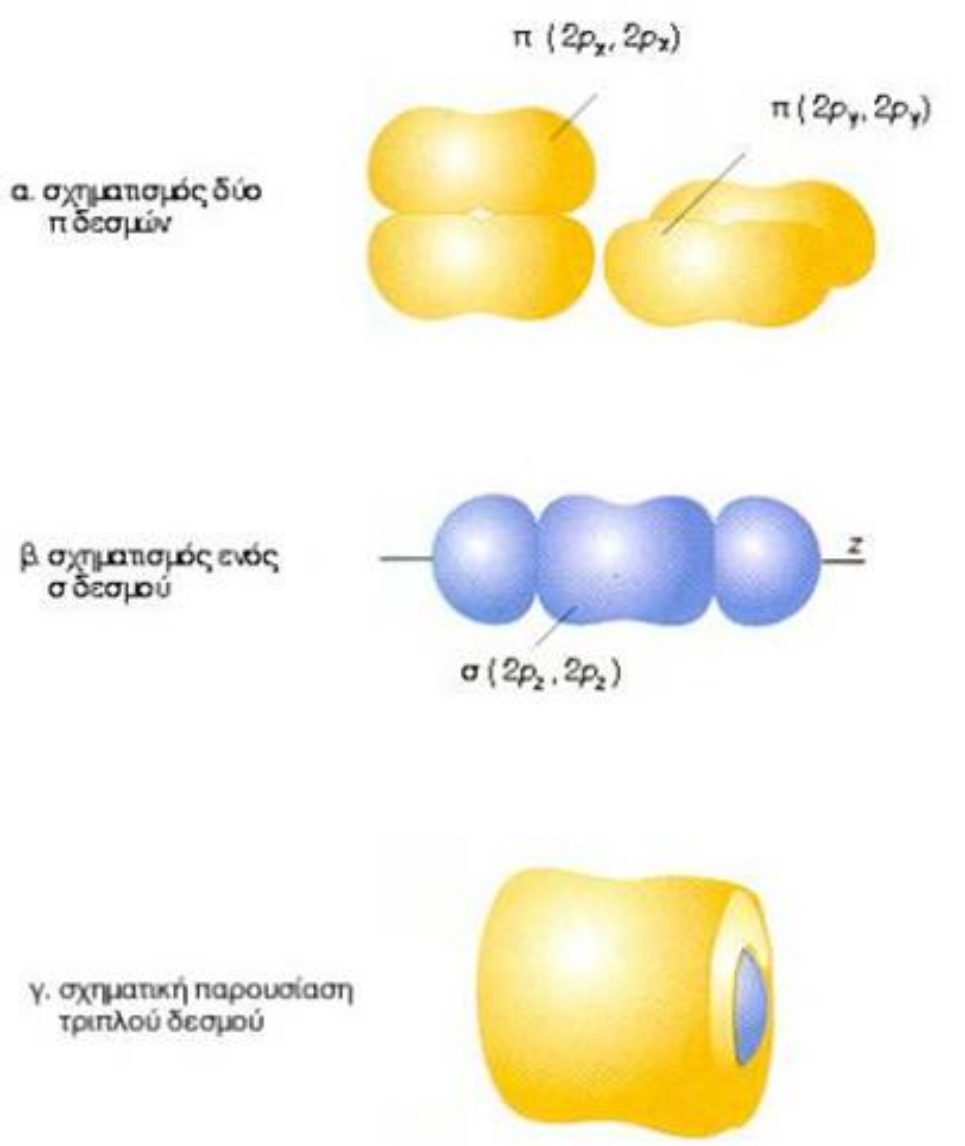
Η ηλεκτρονιακή δομή του N_2 είναι : $(\sigma 1s)^2(\sigma^* 1s)^2(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p_x)^2(\pi 2p_y)^2(\sigma 2p_z)^2$

Τάξη δεσμού = 3

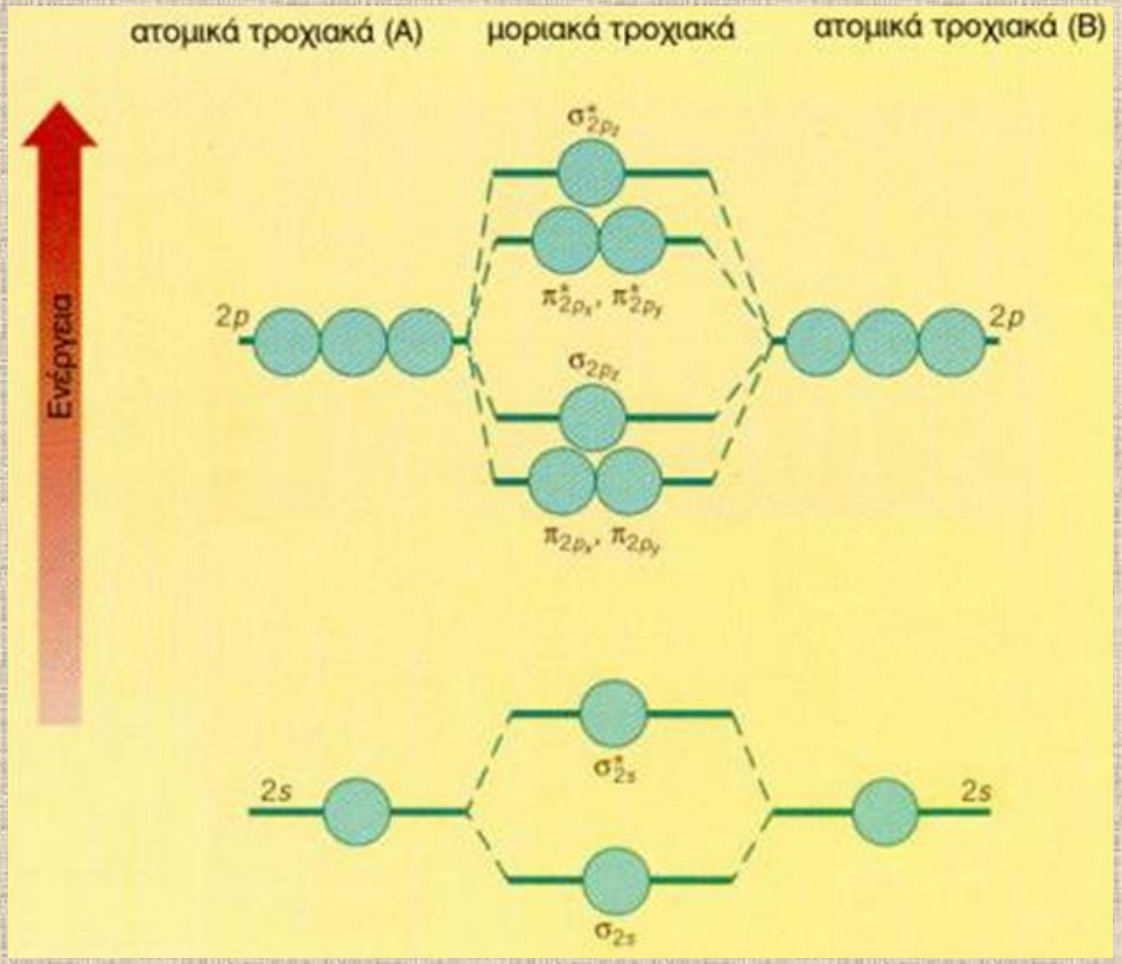
Μοριακή δόμηση N_2 – VB theory

	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$_7N$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$_7N$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑



Μοριακή δόμηση ομοιοπυρηνικών διατομικών μορίων της 3ης περιόδου του Π.Π.



Παρόμοιο ενεργειακό διάγραμμα με C_2, B_2 και το N_2

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		

Δεσμός

Αύξηση τάξης → ελάττωση μήκους → αύξηση ενέργειας

Ο μαγνητικός χαρακτήρας των μορίων που προβλέπει η θεωρία ΜΟ, επιβεβαιώνεται πειραματικά.

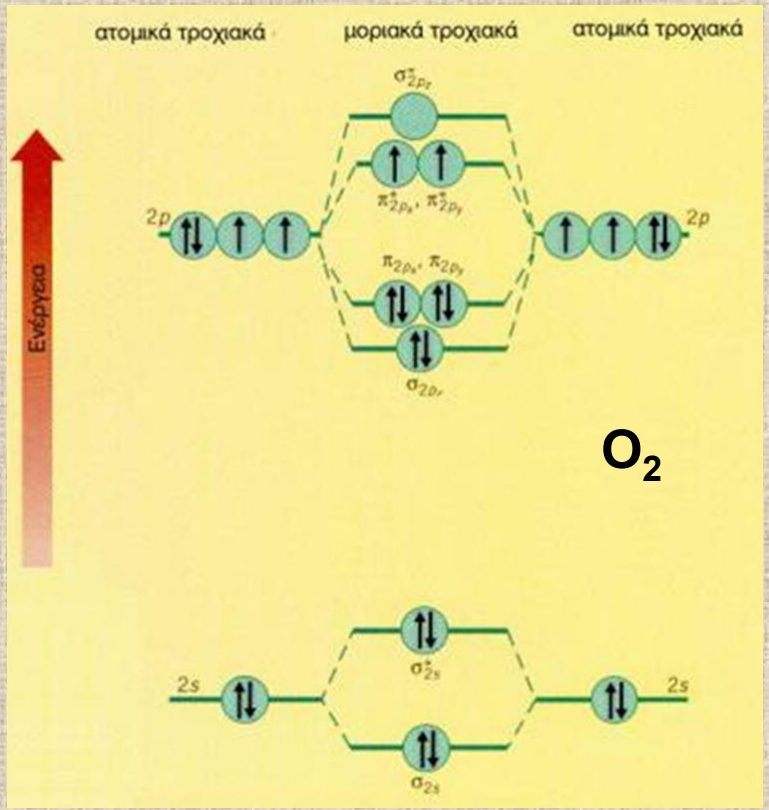
Με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών να σχολιάσετε τις ιδιότητες δεσμού (μήκος και ισχύς) του Cl_2 και του Cl_2^+ ($_{17}Cl$).

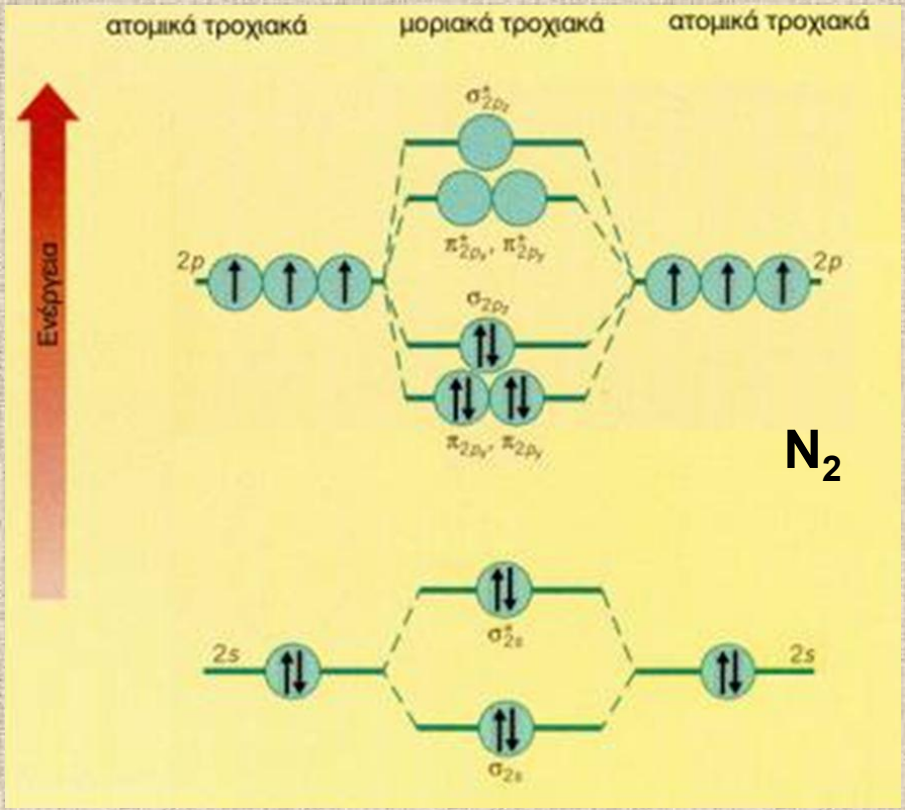
Με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών να σχολιάσετε τις ιδιότητες δεσμού (μήκος και ισχύ) των O_2, O_2^+, O_2^-, O_2^{2-}. Που εμφανίζεται παραμαγνητισμός; ($_8O$).

Ποια από τα ακόλουθα μοριακά ιόντα είναι παραμαγνητικά; O_2^+, N_2^-, Li_2^+ O_2^{2-}. Για τα ιόντα που είναι παραμαγνητικά να προσδιορίσετε τον αριθμό των ασύζευκτων e. Επίσης, να βρείτε την τάξη δεσμού σε κάθε μοριακό ιόν. Δίνονται $_7N$, $_8O$, $_3Li$.

Το μόριο του N_2 έχει εξαιρετικά μεγάλη σταθερότητα επειδή η ενέργεια δεσμού N-N είναι πολύ μεγάλη. Περιμένετε να ισχύει το ίδιο και για μοριακά ιόντα N_2^- και N_2^{2-}; Η εξήγηση να δοθεί με βάση τη θεωρία των Μοριακών Τροχιακών. Ποια είναι η τάξη δεσμού σε κάθε ένα από τα παραπάνω μόρια ή μοριακά ιόντα; Να τα κατατάξετε κατά αυξανόμενο μήκος δεσμού. Σε ποια από τα παραπάνω μόρια ή μοριακά ιόντα εμφανίζεται παραμαγνητισμός; Δίνεται ο ατομικός αριθμός: N: 7.

Η ενέργεια ιοντισμού του O_2 είναι μικρότερη από την ενέργεια ιοντισμού του ατομικού Ο. Το αντίθετο αληθεύει για τις ενέργειες ιοντισμού του N_2 και του ατομικού Ν. Εξηγήστε τη συμπεριφορά αυτή βάσει των ενεργειακών διαγραμμάτων μοριακών τροχιακών των O_2 και N_2.





Ταυτοποιήστε το στοιχείο Χ, Υ, Ζ της δεύτερης περιόδου του Π.Π. Το οποίο, ως

i) X_2 $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^2$

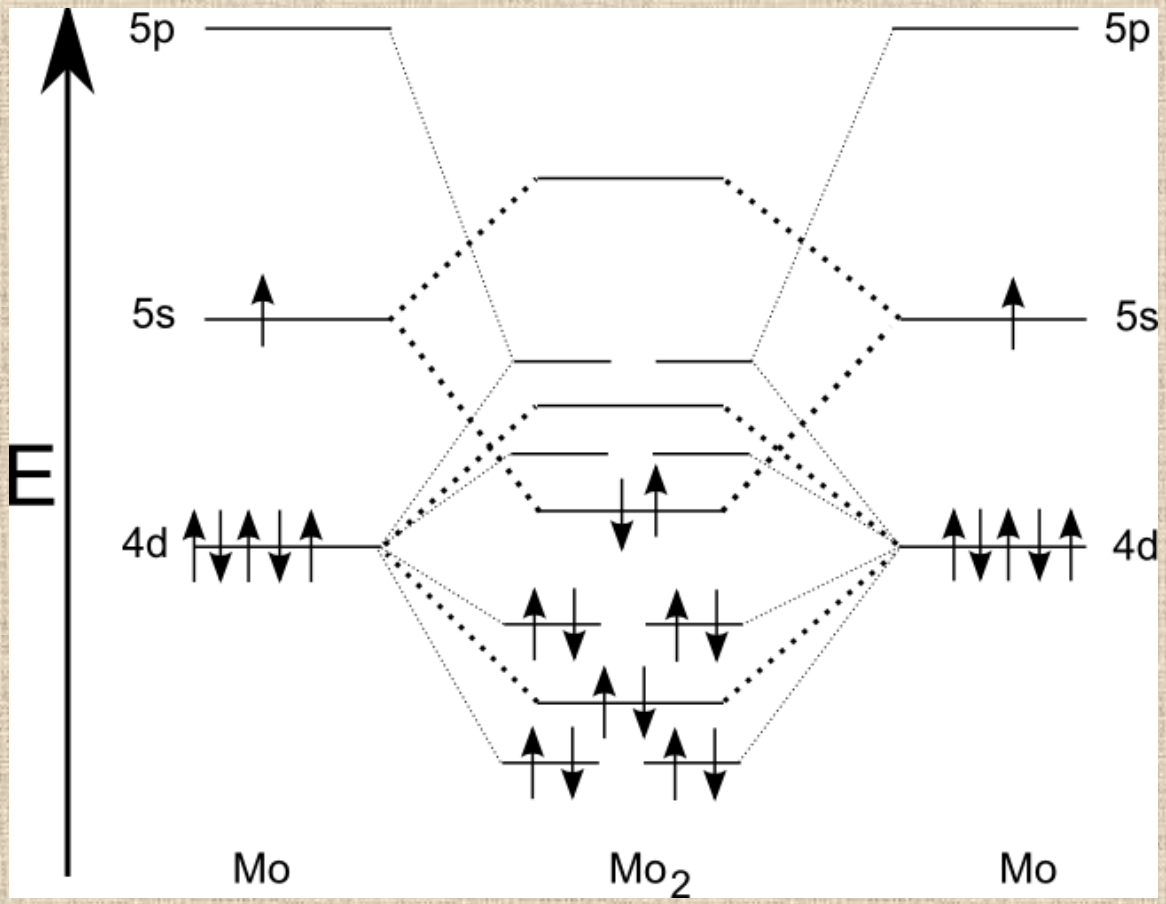
ii) Y_2^+ $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\sigma_{2pz})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\pi^*_{2px})^1$

iii) Z_2^- $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2px})^2(\pi_{2py})^2(\sigma_{2pz})^1$

β)Πόση είναι η τάξη δεσμού στο (ii).

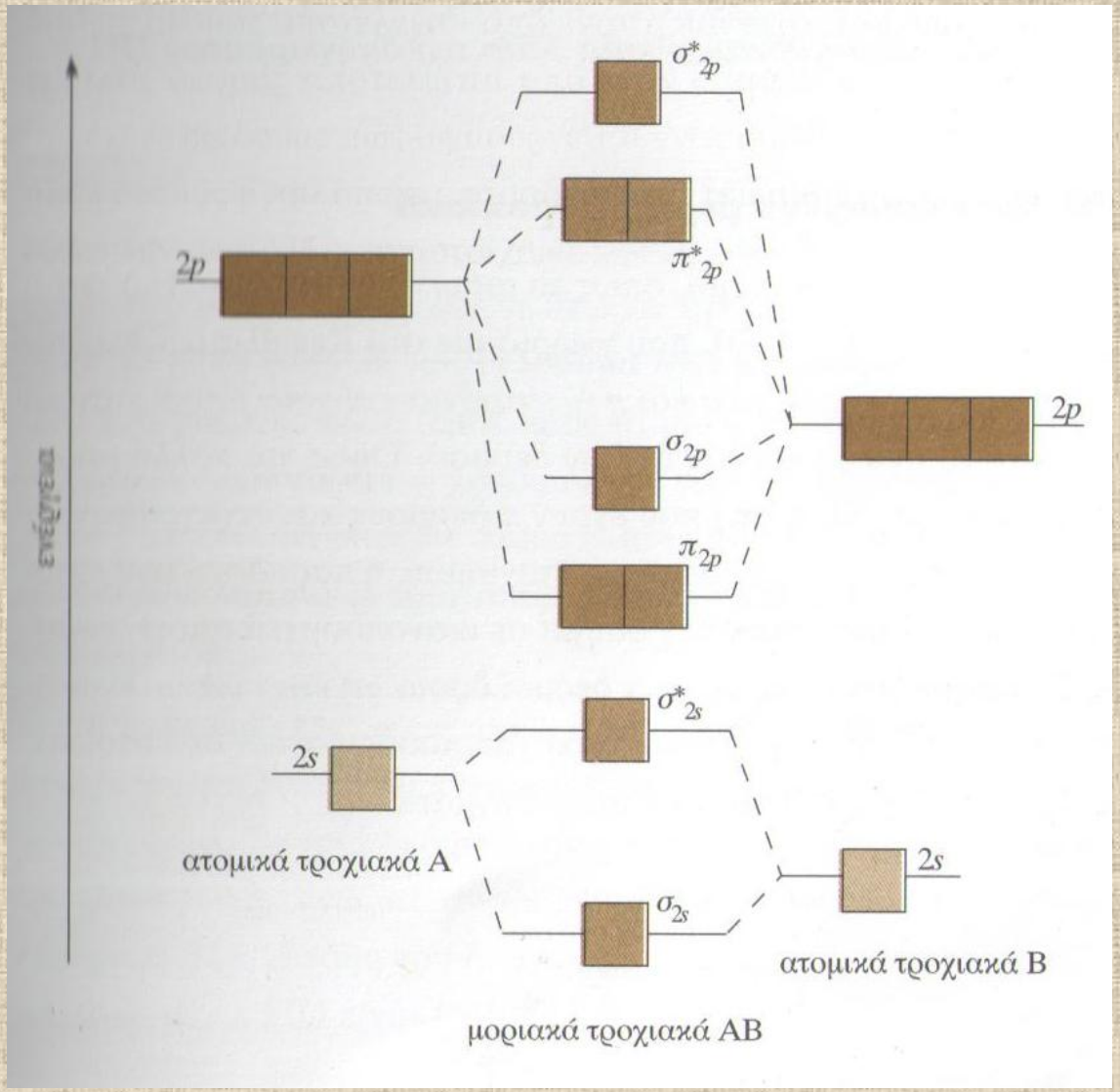
Να περιγραφεί ο σχηματισμός του διατομικού μορίου C_2: α) με τη θεωρία Lewis και β) με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών. Υπάρχει συμφωνία των δύο θεωριών ως προς τον προσδιορισμό της τάξης του δεσμού του C_2; Αν όχι ποια από τις δύο θεωρίες προσεγγίζει καλύτερα τον προσδιορισμό αυτό; ($_6C$).

Γιατί με βάση την θεωρία των μοριακών τροχιακών δεν προβλέπεται ο σχηματισμός τετραπλού δεσμού?



Μοριακή δόμηση ετεροπυρηνικών μορίων/ιόντων

- Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο (με ατομικά τροχιακά χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης) συνεισφέρει περισσότερο στο δεσμικό μοριακό.
- Το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο (με ατομικά τροχιακά υψηλότερης ενεργειακής στάθμης) συνεισφέρει περισσότερο στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό.



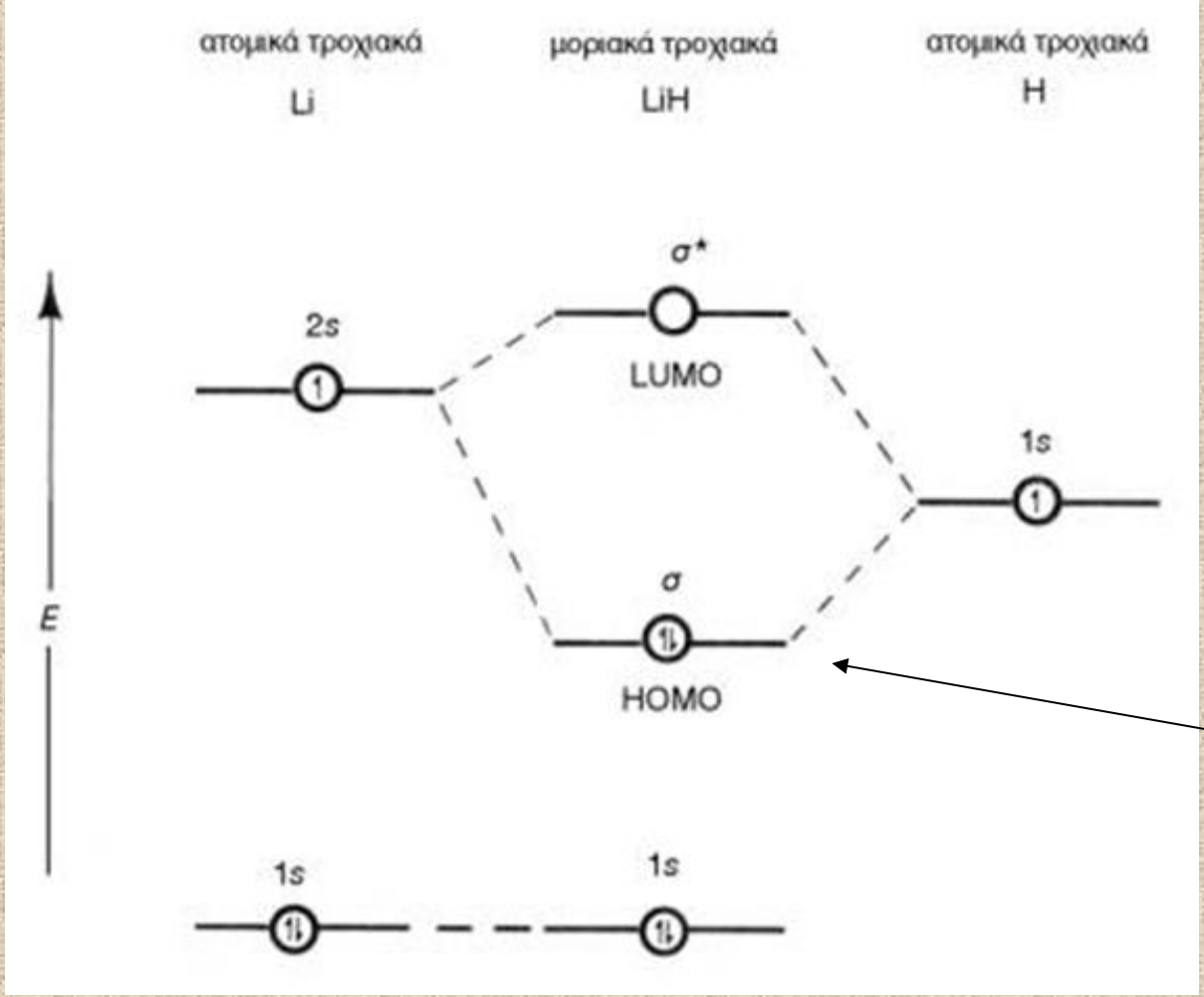
Διάγραμμα ΜΟ για ετεροπυρηνικά μόρια ΑΒ

(μικρή διαφορά ηλεκτραρνητικότητας)

όπως

B_2, C_2, N_2

Μοριακή δόμηση LiH



HOMO:
highest occupied molecular orbital

LUMO:
lowest unoccupied molecular orbital

Ενεργειακά πλησιέστερα με 1s H

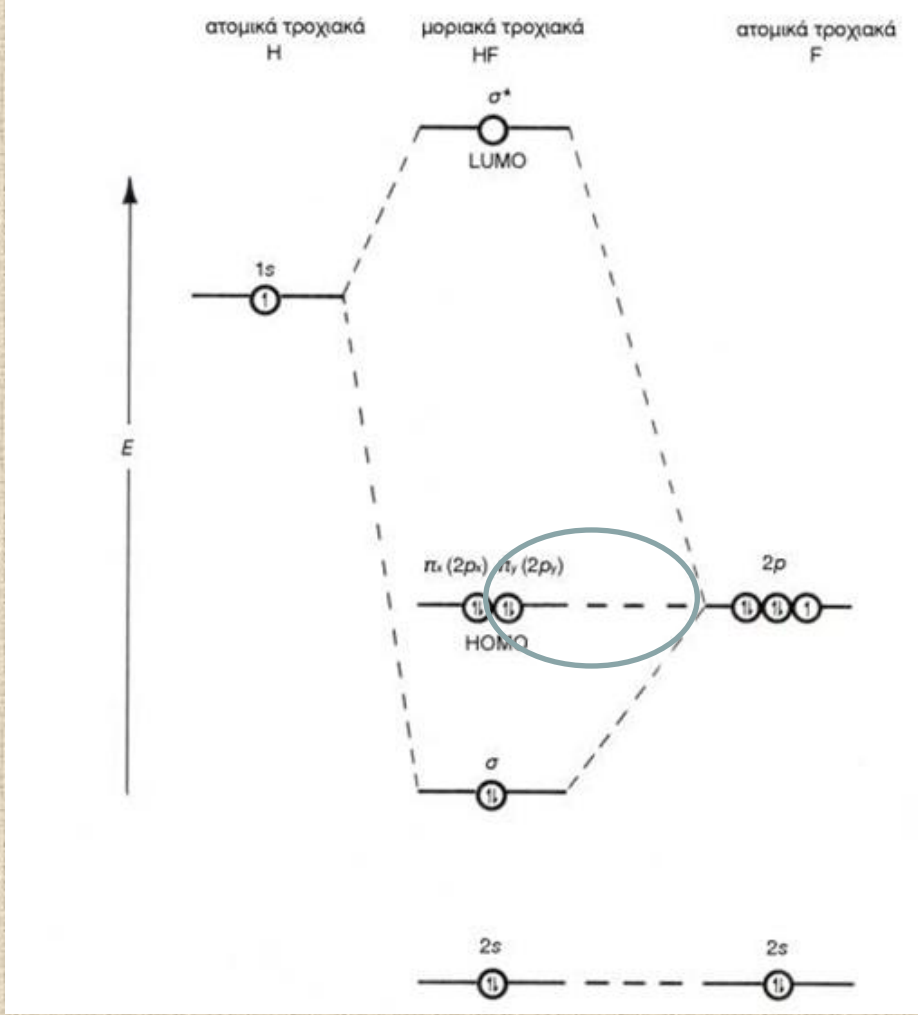
Η ηλεκτρονιακή δομή του LiH είναι : $(1s)^2(\sigma)^2$

τάξη δεσμού = 1

Μοριακή δόμηση HF

H: $1s^1$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$



Η ηλεκτρονιακή δομή του HF είναι: $(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$

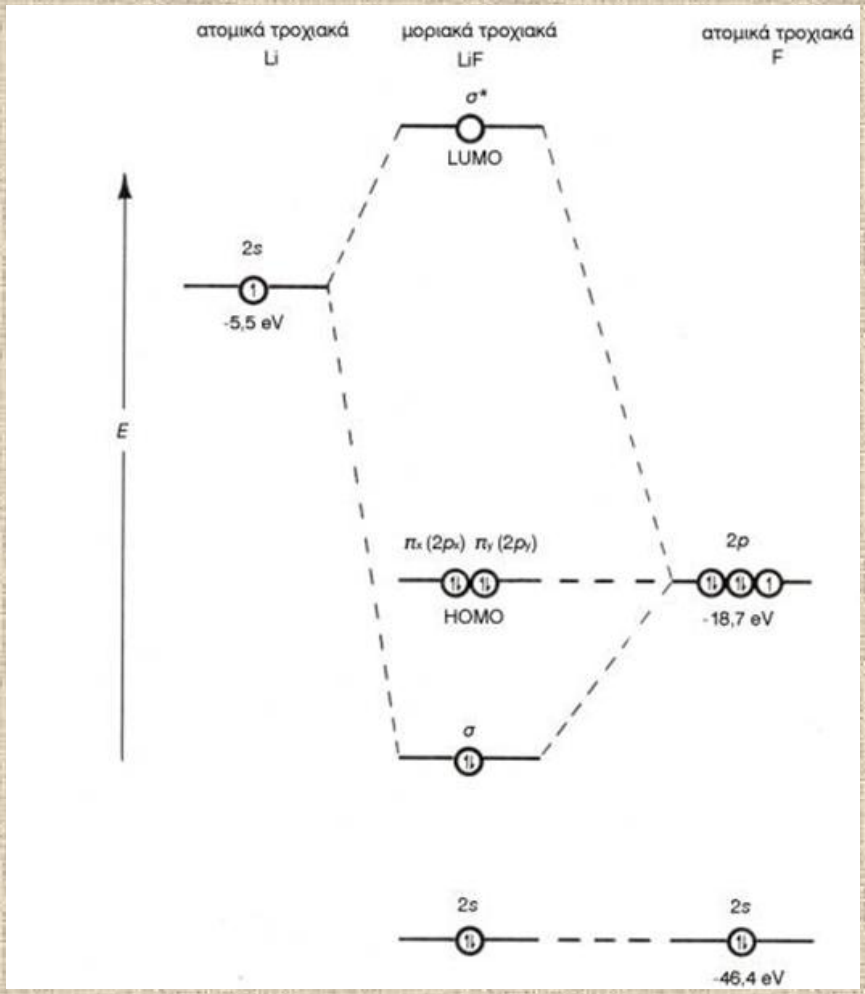
τάξη δεσμού = 1

(μεγάλη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας)

Μοριακή δόμηση LiF

Li: $1s^2 2s^1$

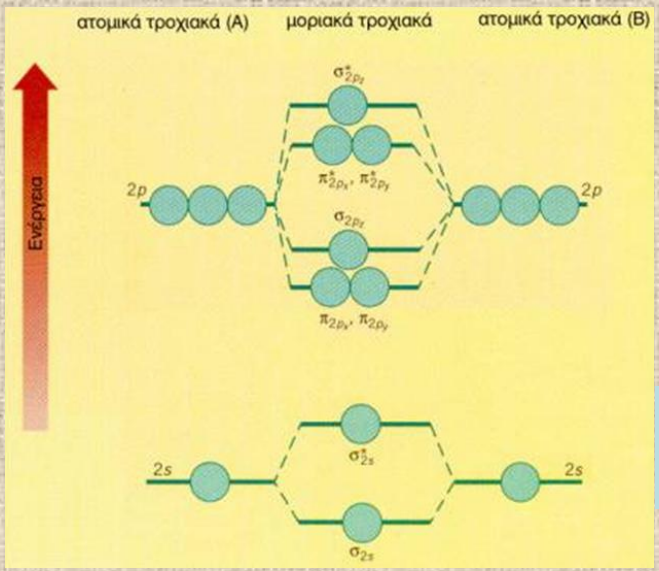
F: $1s^2 2s^2 2p^5$



Η ηλεκτρονιακή δομή του LiF είναι: $(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$

τάξη δεσμού = 1

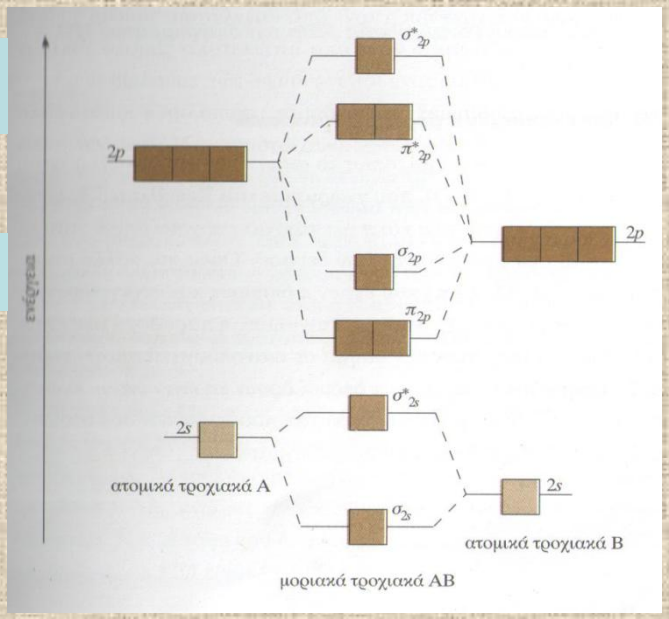
τι πρέπει να θυμόμαστε:



B_2, C_2, N_2

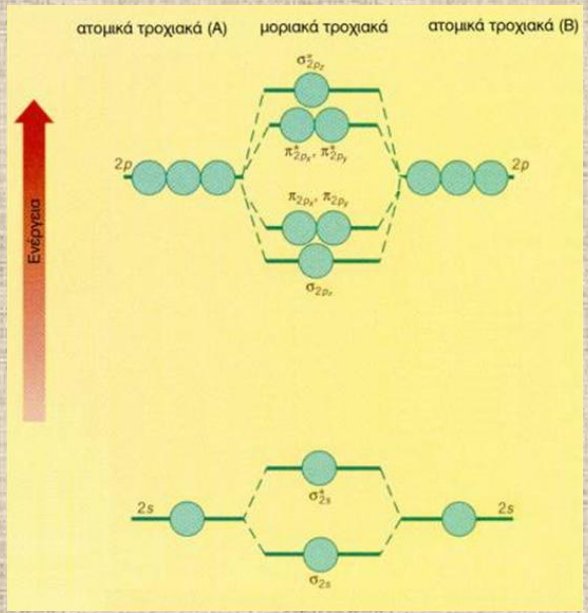
3η περίοδος

Ετεροπυρηνικά
Δχ μικρή



O_2, F_2, Ne_2

Ετεροπυρηνικά
Δχ μεγάλη



Ποιο από τα ακόλουθα μόρια ή μορια και ιόντα περιμένετε να είναι παραμαγνητικά; (α) NO, (β) NF^-, (γ) O_2^{2-}, (δ) Ne_2^{2+}, (ε) CN, (στ) C_2^{+2}.

Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματο MO για τα CF και CF^- και με βάση αυτά να δικαιολογήσετε τα αντίστοιχα μήκη δεσμών 128 pm και 139 pm.