# Πολικότητα Μορίων

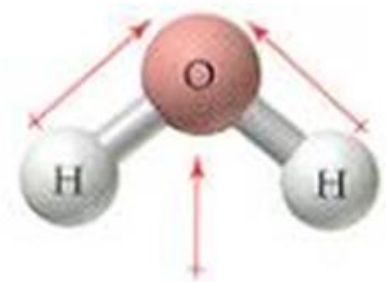
- Πολικά είναι τα μόρια τα οποία παρουσιάζουν θετικό και αρνητικό πόλο και η πολικότητά τους έχει άμεση σχέση με την ισχύ των διαμορικών δυνάμεων.
- Μέτρο της πολικότητας είναι η διπολική ροπή, μ

$$\mu = \delta \cdot r, \text{ όπου}$$

- δ: το στοιχειώδες φορτίο του πόλου ($q=1,61 \times 10^{-19}$ C)
- r: η απόσταση των πόλων
- Η διπολική ροπή μετράται συνήθως σε μονάδες debye (D). Στο διεθνές σύστημα μονάδων (SI) η μονάδα διπολικής ροπής είναι το coulomb x meter (C·m) και ισχύει:

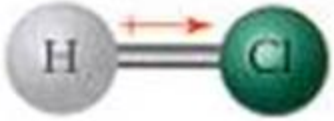
  **$1D=3,34 \times 10^{-30}$ C·m.**

α. $CO_2$ - μη πολικό μόριο

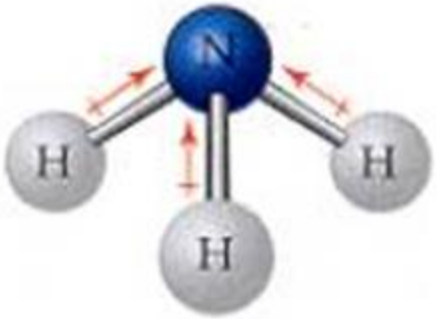



β. $H_2O$ - πολικό

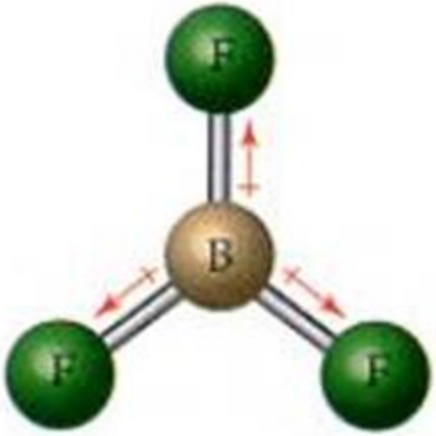
# Πολικότητα Μορίων



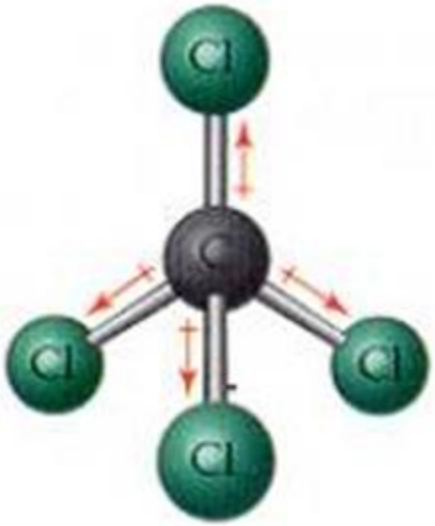

γ. HCl - πολικό μόριο



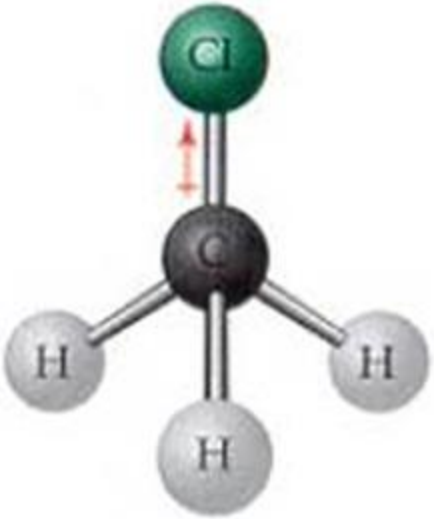

δ. $NH_3$ - πολικό




ε. $BF_3$ - μη πολικό




στ. $CCl_4$ - μη πολικό




ζ. $CH_3Cl$- πολικό

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Η ηλεκτρονιακή θεωρία σθένους (θεωρία Lewis) αποτελεί την πληρέστερη προ-κβαντική θεωρία για την περιγραφή του χημικού δεσμού.

- Όμως, αδυνατεί σε πολλές περιπτώσεις να ερμηνεύσει τη μοριακή δόμηση:

- Υπερσθενή μόρια
- Μόρια ελλιπή ηλεκτρονίων
- Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων
- Αδυναμία ερμηνείας των ενώσεων των στοιχείων που βρίσκονται στις 4 τελευταίες περιόδους του Π.Π.

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής η ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού βελτιώθηκε με τη διατύπωση δύο νέων θεωριών:

- Θεωρία δεσμού σθένους (Valence Bond theory, VBT)

- Θεωρία μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital theory, MOT)

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Βασικότερα σημεία της VBT:

➢ Όπως και στη θεωρία Lewis (κανόνας οκτάδας), η δημιουργία δεσμών οφείλεται σε κοινά ζεύγη e- τα οποία όμως πλέον υπεισέρχονται με την έννοια των τροχιακών

➢ Τα άτομα σε ένα μόριο δεν θεωρούνται μέρος του μορίου αλλά διατηρούν τον αρχικό τους χαρακτήρα. Μόνο τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην δημιουργία δεσμών (δεσμικά) κινούνται στον ενδιάμεσο χώρο και ανήκουν από κοινού στο μόριο.

➢ Ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού: τροχιακά στιβάδας σθένους ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου. Η επικάλυψη αυτή αφορά ένα ή περισσότερα ζεύγη τροχιακών των δύο ατόμων.

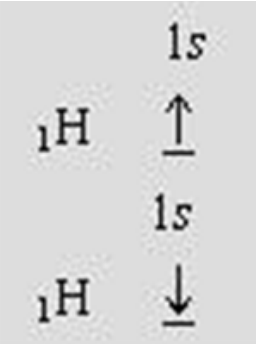
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Αν σε κάθε τροχιακό, που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης, περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων (δημιουργία δεσμού).

- Ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων στα δύο τροχιακά που επικαλύπτονται δεν μπορεί να υπερβαίνει τον αριθμό 2 και αυτά θα πρέπει να έχουν αντιπαράλληλο spin.

- Η ισχύς του δεσμού που προκύπτει εξαρτάται από την επικάλυψη των τροχιακών. Όσο πιο μεγάλος ο βαθμός επικάλυψης τόσο μεγαλύτερη η ισχύ δεσμού.

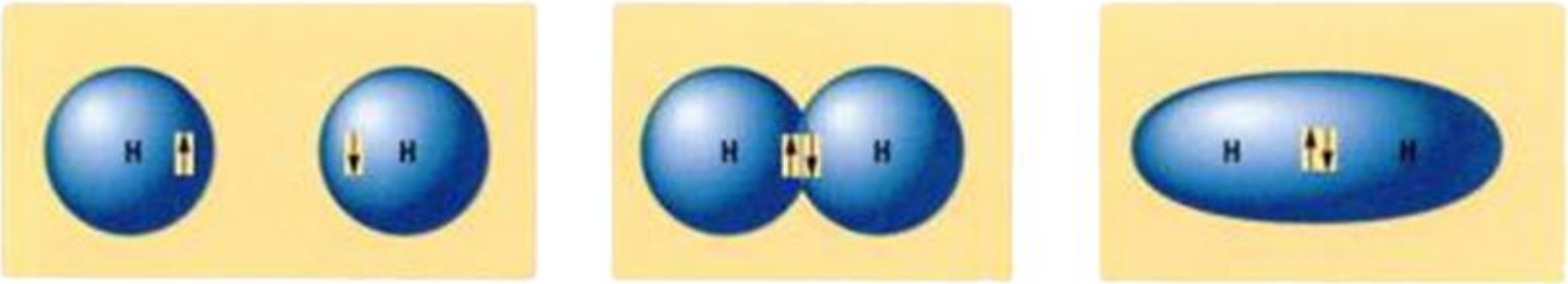
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT




- π.χ. σχηματισμός του $H_2$ σύμφωνα με τη VBT

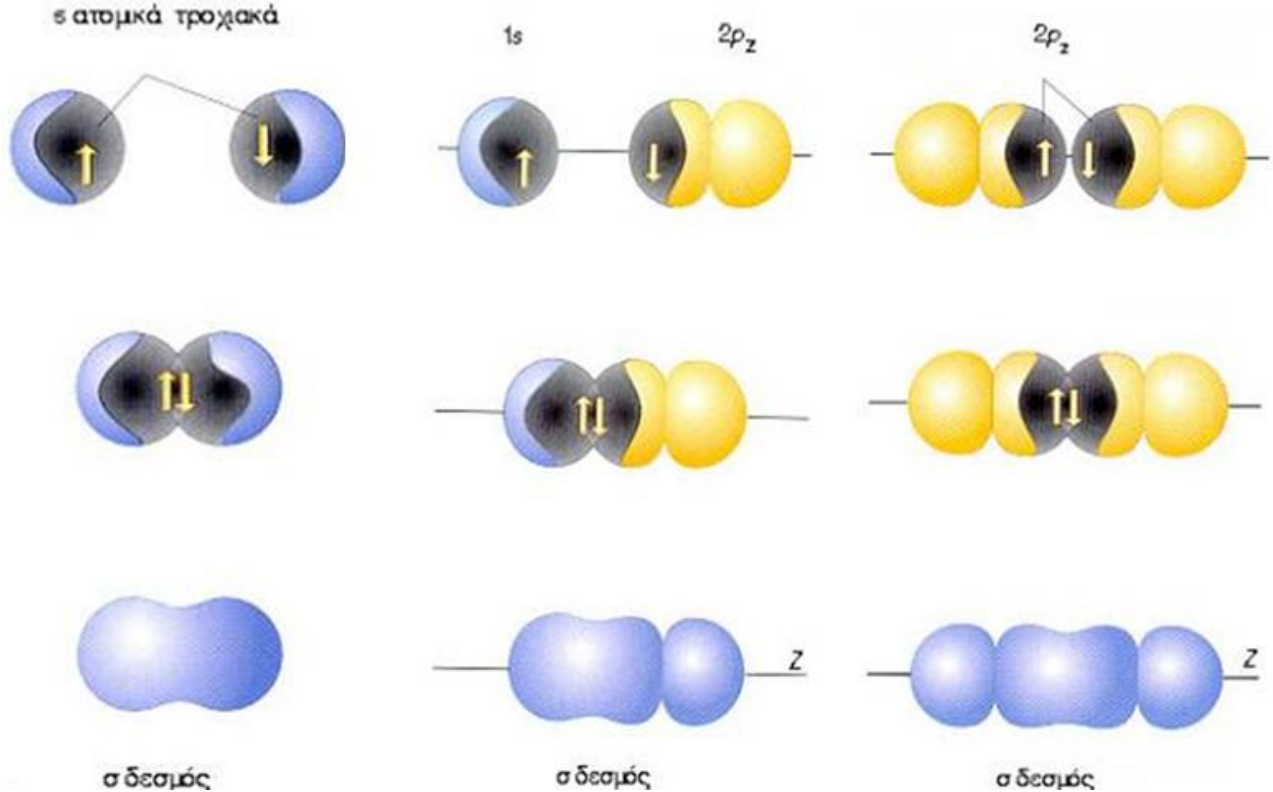
- Κάθε άτομο H έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^1$

- Για να δημιουργηθεί δεσμός θα πρέπει τα 1s ατομικά τροχιακά κάθε ατόμου H να επικαλυφθούν ώστε να προκύψει ένα ζεύγος e-, το οποίο θα έλκεται και από τους δύο πυρήνες.



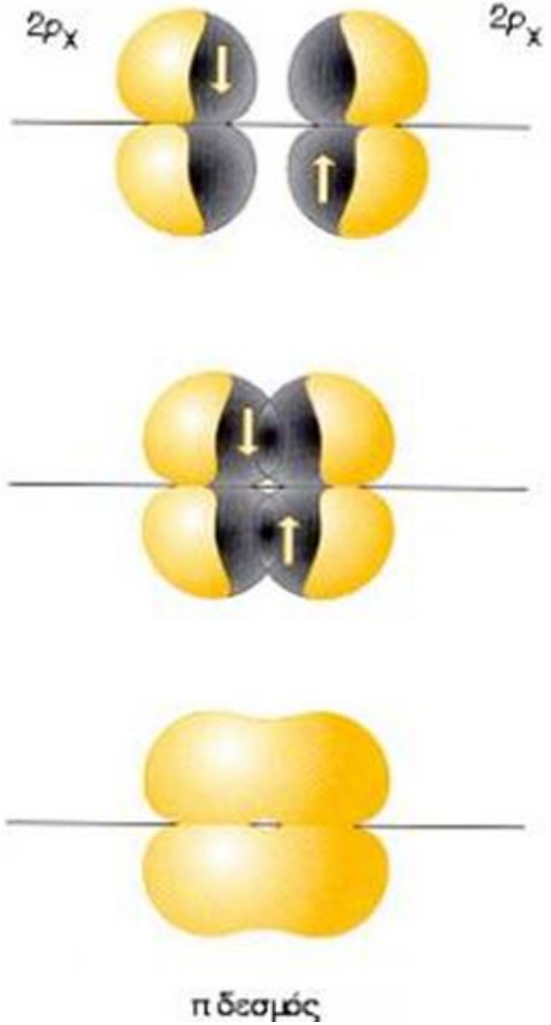
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- **σ δεσμός** είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που προκύπτει κατά την επικάλυψη s τροχιακών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων. Σε αυτήν τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη επικάλυψη (αξονική επικάλυψη).
- Το ίδιο είδος δεσμού μπορεί να προκύψει από επικαλύψεις s-p καθώς και $p_z$-$p_z$, s-d, $d_z^2$-$d_z^2$ τροχιακών κατά τον άξονα τους



# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- **π δεσμός** είναι ο δεσμός που προκύπτει με πλευρική επικάλυψη p-p ($p_x$-$p_x$, $p_y$-$p_y$) ατομικών τροχιακών των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι. Σε αυτήν τη διεύθυνση εξασφαλίζεται μικρότερη επικάλυψη (πλευρική επικάλυψη), γι' αυτό και ο π είναι ασθενέστερος του σ




- Τα s τροχιακά δεν συμμετέχουν σε π δεσμούς καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική επικάλυψη

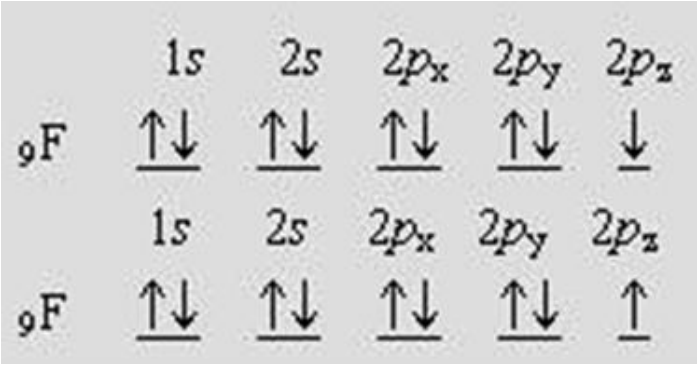
- Ο π δεσμός δημιουργείται μόνον εφ' όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού

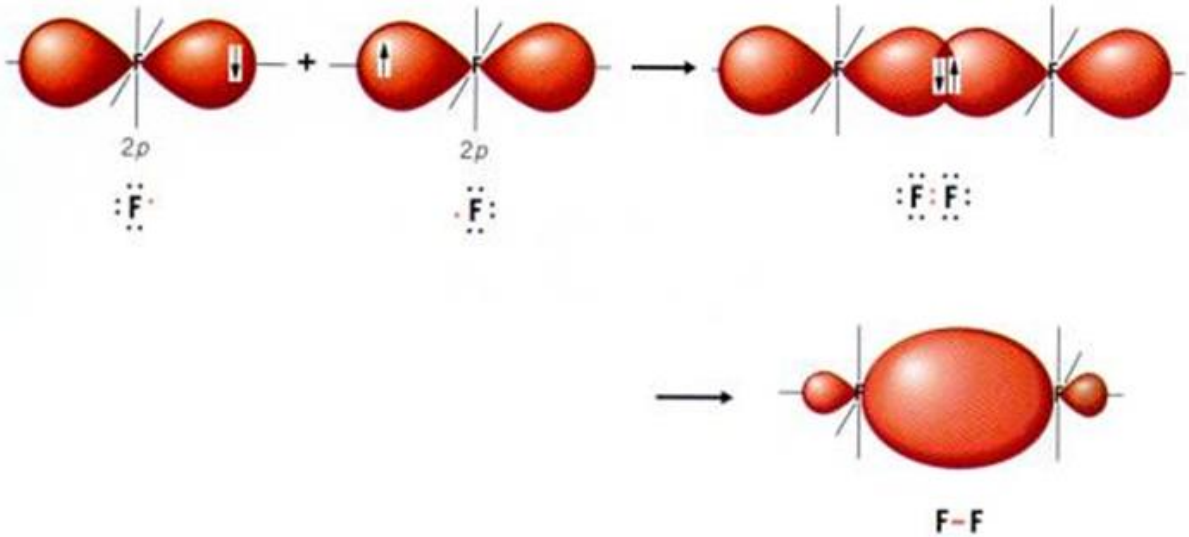
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τη δημιουργία της ένωσης σύμφωνα με την VBT είναι η ακόλουθη:

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων που συμμετέχουν στην ένωση.
2. Σχηματίζουμε τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων της ένωσης με επικάλυψη τροχιακών που περιέχουν ασύζευκτα e-. Η επικάλυψη οδηγεί στη δημιουργία σ ή π δεσμών.

➢ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο $F_2$ με βάση τη VBT.

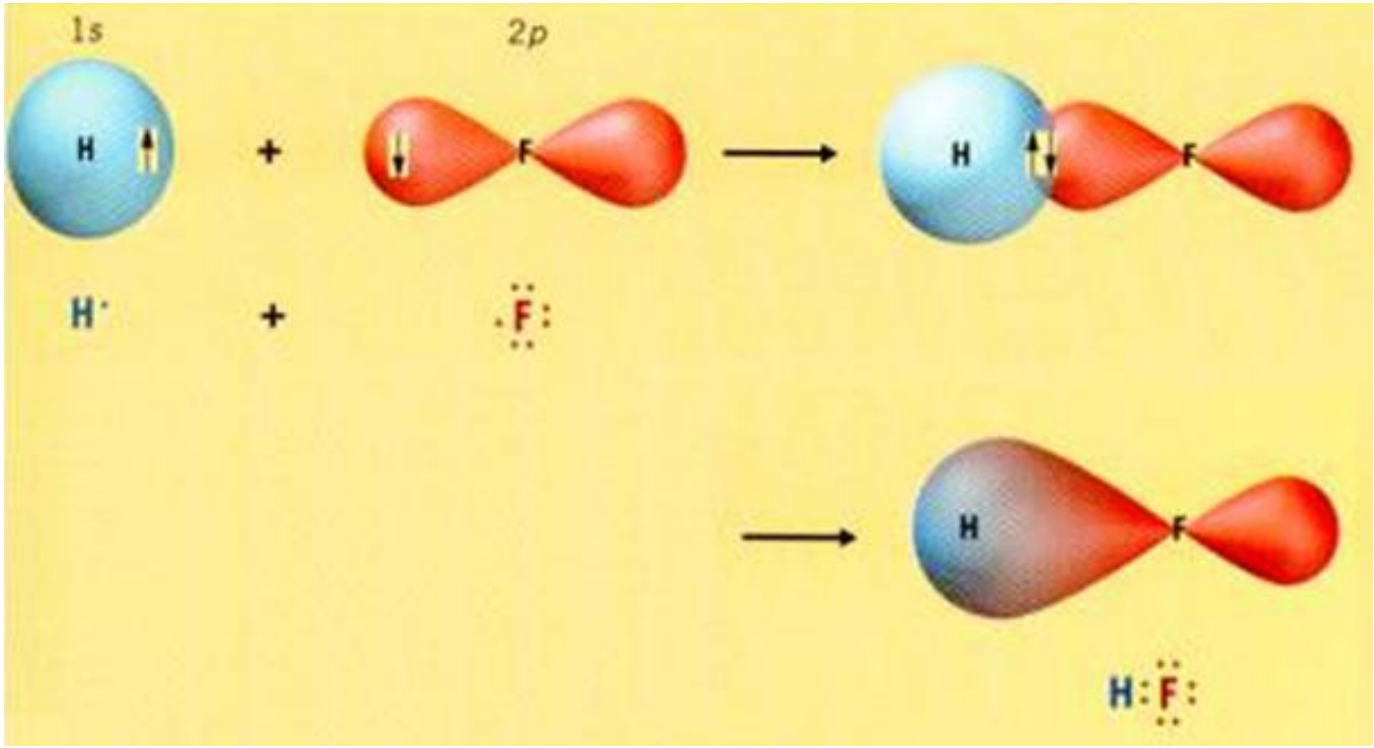


# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο HF με βάση τη VBT

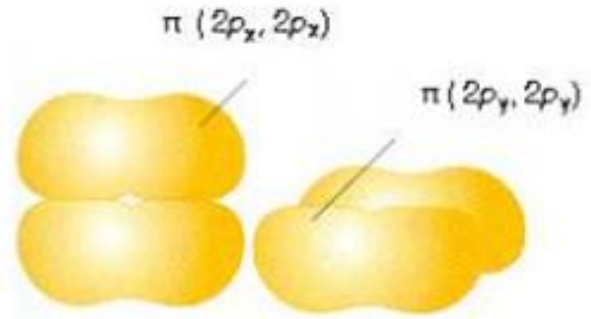
| | 1s | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $_1H$ | ↑ | | | | |
| | 1s | 2s | $2p_x$ | $2p_y$ | $2p_z$ |
| $_9F$ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |



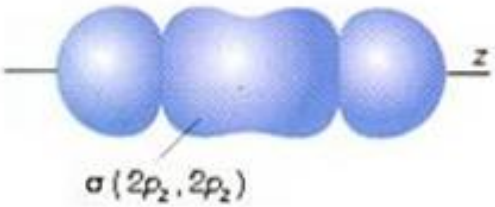
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο $N_2$ με βάση τη VBT

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




α. σχηματισμός δύο π δεσμών



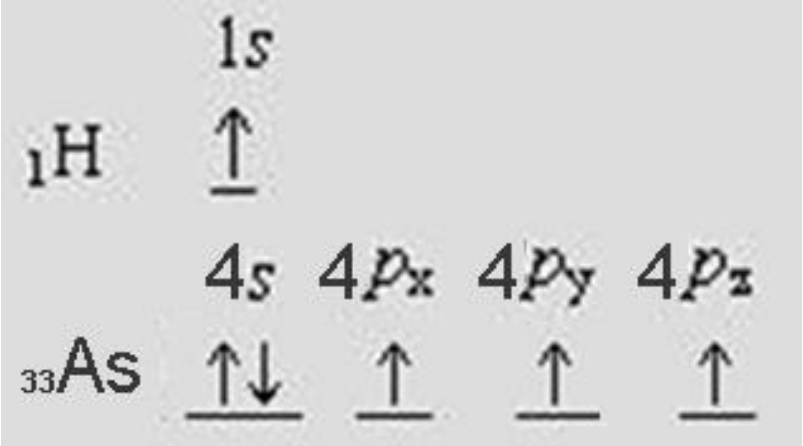

β. σχηματισμός ενός σ δεσμού

γ. σχηματική παρουσίαση τριπλού δεσμού

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

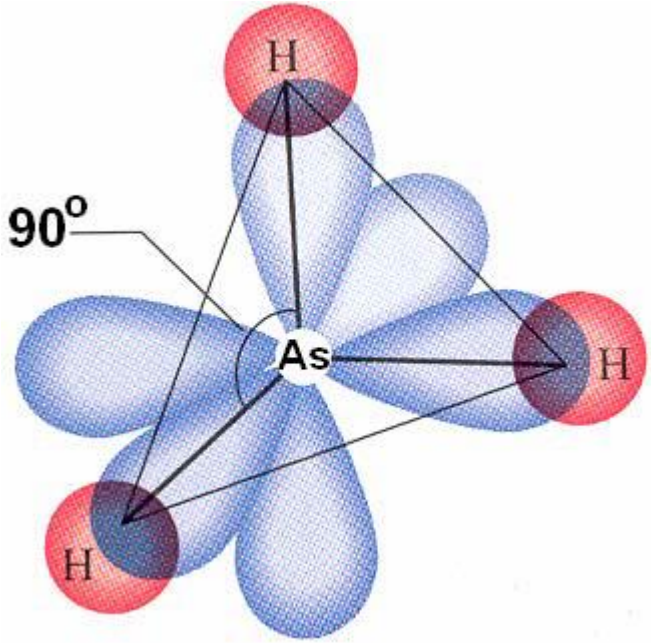
❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο $AsH_3$ με βάση τη VBT

➢Τα ημισυμπληρωμένα τροχιακά του As επικαλύπτονται με τα ημισυμπληρωμένα 1s τροχιακά τριών ατόμων H.



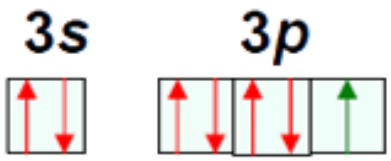

✓3 σ δεσμοί As-H με επικάλυψη των τριών 4p τροχιακών του As με τα 1s τροχιακά των τριών ατόμων H. Οι δεσμοί μεταξύ τους σχηματίζουν γωνίες 90° (= γωνία των p ατομικών τροχιακών).

✓Τα 3 άτομα H κατέχουν τις κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου, ενώ το άτομο του As βρίσκεται πάνω από το κέντρο του τριγώνου σχηματίζοντας μία τριγωνική πυραμίδα



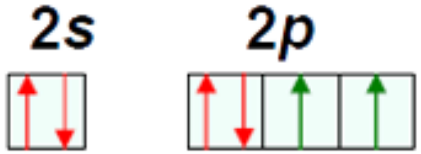
# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

Cl Ne



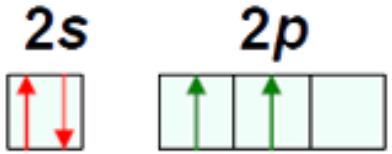

➢Cl: έχει ένα ασύζευκτο e- και σχηματίζει έναν δεσμό, π.χ. H-Cl.

O He




✓O: έχει δύο ασύζευκτα e- και σχηματίζει δύο δεσμούς, π.χ. H-O-H.

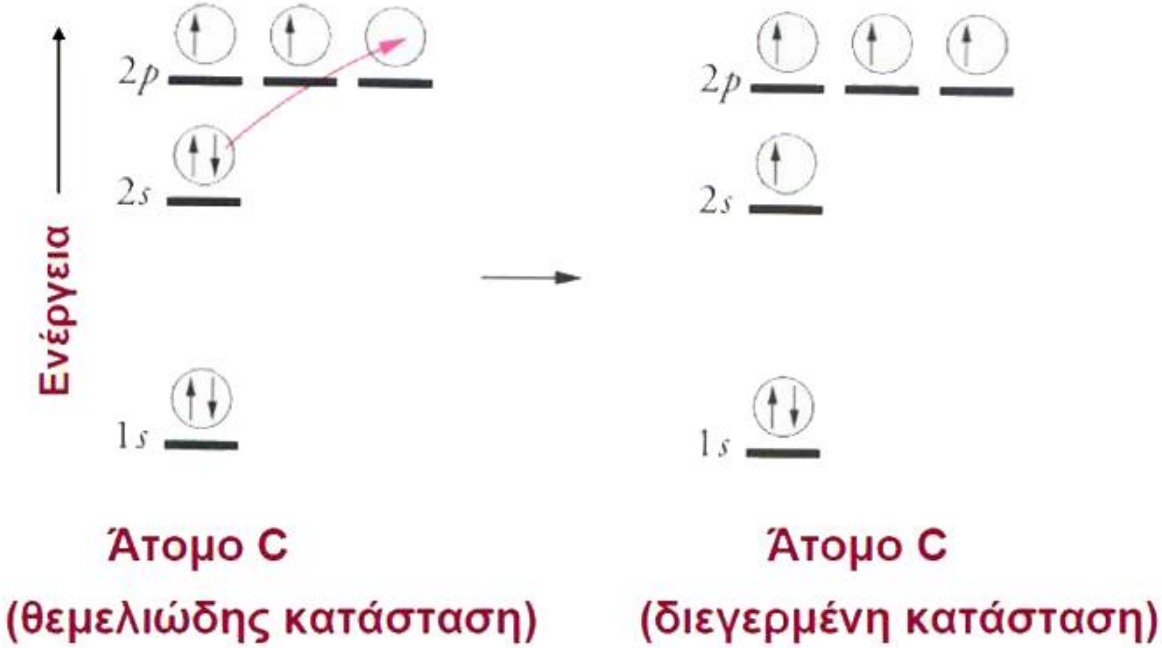
C He




✓C: έχει δύο ασύζευκτα e- και σχηματίζει τέσσερις δεσμούς στο μόριο του μεθανίου, $CH_4$!!!

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Πως λοιπόν εξηγείται ότι ενώ ο C έχει μόνο δύο αζύζευκτα e- στη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζει συνήθως τέσσερις δεσμούς;




- Είναι η διεγερμένη κατάσταση αρκετή για να ερμηνεύσει τους 4 δεσμούς που σχηματίζει ο C; (π.χ. στο $CH_4$)

# Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

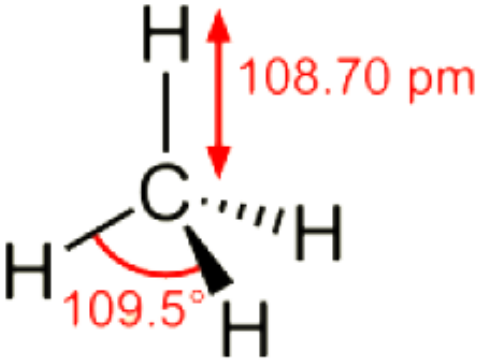
❖ Ο σχηματισμός του $CH_4$ δεν μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της διεγερμένης κατάσταση ς του C.

➢ Θα σχηματίζονταν 2 διαφορετικοί τύποι ομοιοπολικών δεσμών στο μόριο του $CH_4$:

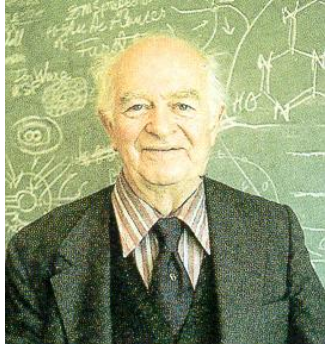
1. Ένας δεσμός με επικάλυψη ενός 1s ατομικού τροχιακού του H με το 2s ατομικό τροχιακό του C
2. Τρεις δεσμοί με επικάλυψη των 1s τροχιακών των τριών ατόμων H με τα τρία 2p τροχιακά του C.

➢ Οι δύο τύποι δεσμών λόγω διαφορετικής επικάλυψης δεν θα ήταν ισότιμοι μεταξύ τους.

✓ Όμως και οι 4 δεσμοί είναι ισοδύναμοι κάτι που συνεπάγεται ότι και τα **4 τροχιακά στον C** είναι **απολύτως ισοδύναμα**



# Υβριδισμός



- Το 1931 ο Pauling επέκτεινε της VBT διατυπώνοντας τη θεωρία του υβριδισμού.

- **Υβριδισμός** είναι η μίξη ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων τροχιακών τα οποία ονομάζονται υβριδισμένα.

- **Τα υβριδικά τροχιακά** είναι **αριθμητικά ίσα** με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά.

- Διαφέρουν όμως απ' αυτά ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό τους.

- Έχουν συνολική ενέργεια μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των συμβαλλόμενων ατομικών τροχιακών, γι' αυτό ευνοείται ο σχηματισμός τους.

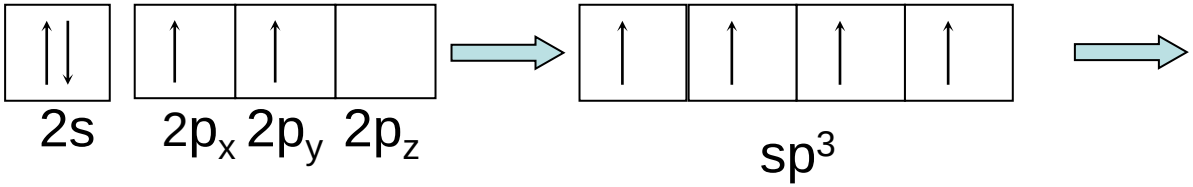
# Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

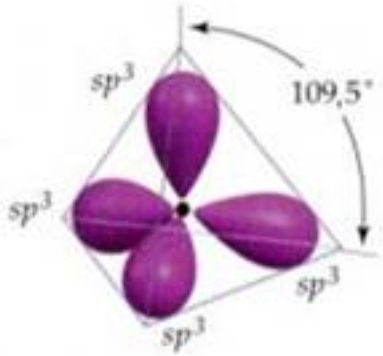
- Ας εξετάσουμε τις οργανικές ενώσεις $C_2H_6$, $C_2H_4$ και $C_2H_2$, οι οποίες έχουν, απλό, διπλό και τριπλό δεσμό, αντίστοιχα.

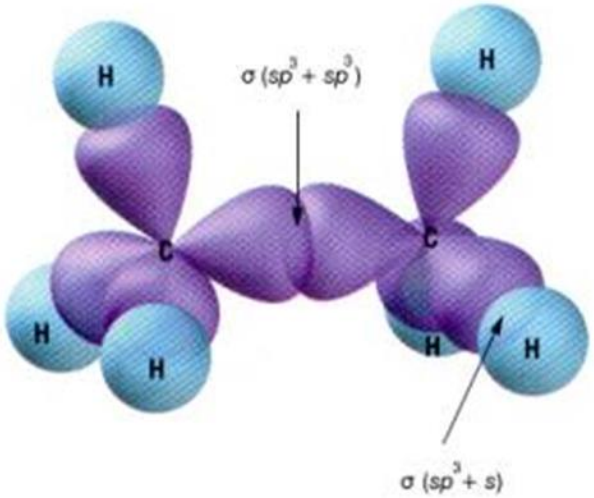
➢ $C_2H_6$ ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν $sp^3$ υβριδισμό.

## $sp^3$ υβριδισμός

### άτομο άνθρακα



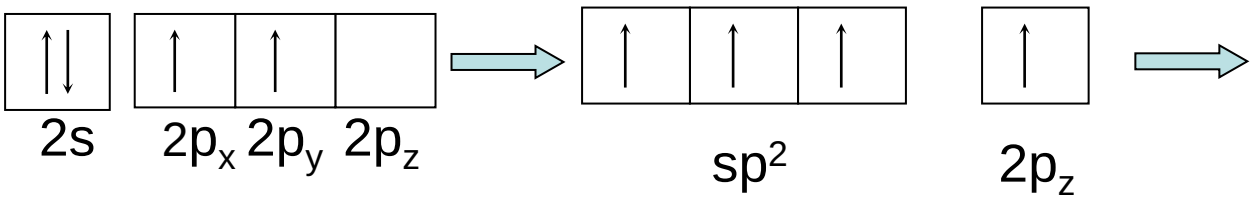



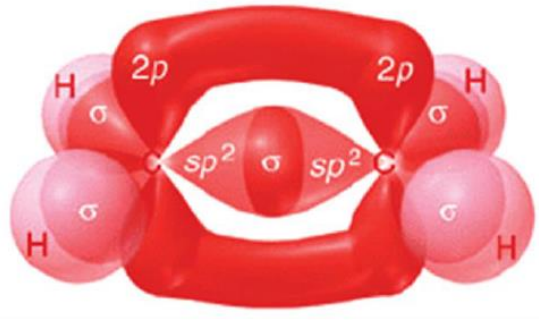
# Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

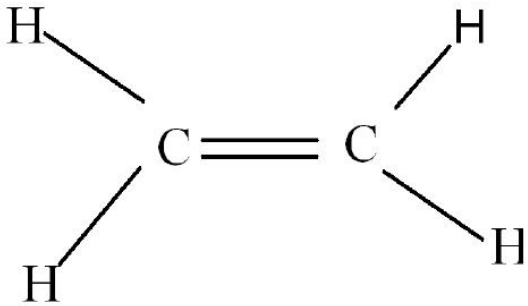
- $C_2H_4$ ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν $sp^2$ υβριδισμό.

## *$sp^2$ υβριδισμός*

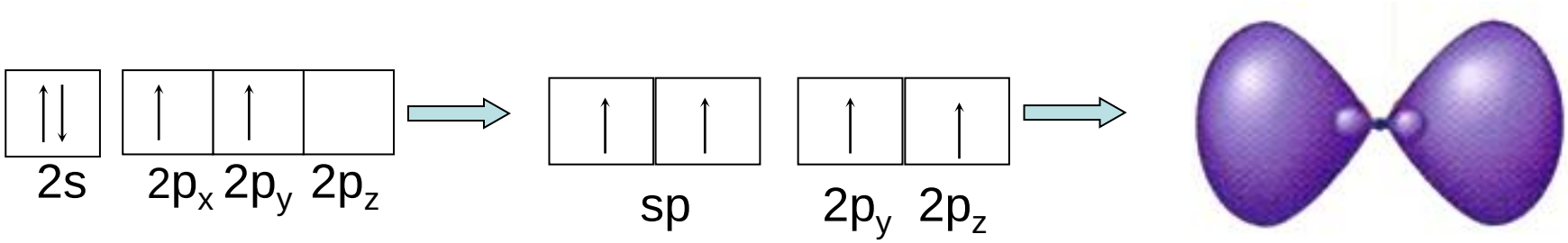
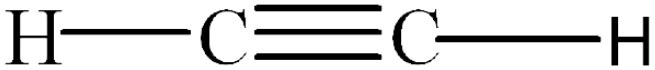
**άτομο άνθρακα**





# Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

- $C_2H_2$ ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν sp υβριδισμό.

## *sp υβριδισμός*