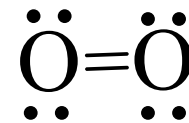


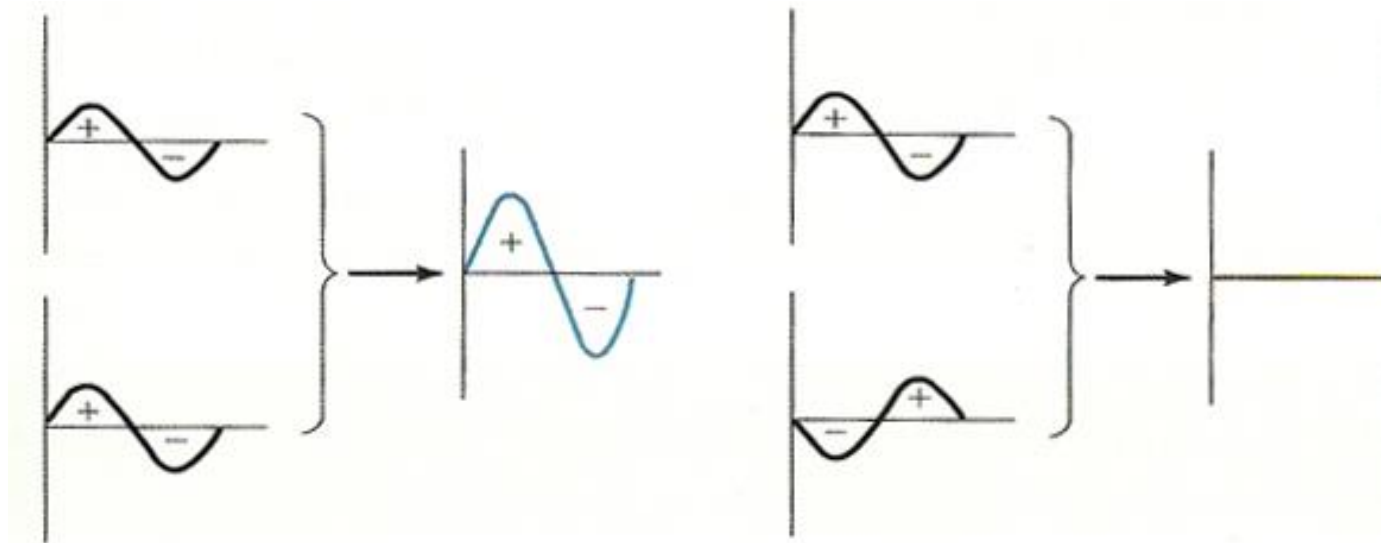
- ❖ Όταν υγρό οξυγόνο ρίχνεται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη κολλάει πάνω σε αυτούς επιδουκνείοντας ότι είναι παραμαγνητική ουσία
- Όμως σύμφωνα με τη VB θεωρία θα έπρεπε να είναι διαμαγνητικό (κανένα αζύζευκτο e-).



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Βασικά σημεία της θεωρίας των ΜΟ
- 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. Η επικάλυψη αυτή μπορεί να είναι εποικοδομητική, αν οι κυμάνσεις είναι σε φάση ή καταστρεπτική, αν οι κυμάνσεις είναι σε αντίθετη φάση. Έτσι, προκύπτουν αντίστοιχα τα **δεσμικά μοριακά τροχιακά** (BMO) και τα **αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά** (AMO).



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- Ο αριθμός των ΜΟ είναι ίσος με τον αριθμό των ΑΟ που αλληλεπικαλύπτονται.
- Όλα τα e^- ανήκουν πλέον και στα δύο άτομα (ή σε όσα άτομα απαρτίζουν την ένωση) και κατανέμονται στον κοινό χώρο των ΜΟ.
- Τα ΜΟ αποτελούν για το μόριο ό,τι τα ΑΟ για το άτομο, περιγράφουν δηλαδή το χώρο μέσα στον οποίο μπορούν να βρεθούν τα e^- δύο ή περισσότερων ατόμων που υπάρχουν στην ένωση.
- Το σύνολο των e^- των ατόμων της ένωσης κατανέμονται στα ΜΟ σύμφωνα με τους κανόνες που διέπουν την ηλεκτρονιακή δόμηση (αρχή ελάχιστης ενέργειας, απαγορευτική αρχή του Pauli, κανόνας του Hund)

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- Τα ΜΟ, όπως τα ΑΟ, **έχουν ορισμένο σχήμα, μέγεθος και ενέργεια.**
- Παρουσία ηλεκτρονίων σε ΜΟ χαμηλής ενέργειας συμβάλλει στην σταθερότητα του συστήματος, δηλαδή, στη δημιουργία δεσμού, ενώ αντίθετα σε ΜΟ υψηλής ενέργειας συμβάλλει στην αποσταθεροποίηση του μορίου

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Διαφορές της θεωρίας των μοριακών τροχιακών (ΜΟ) από τη θεωρία δεσμού σθένους (VB).
- Η θεωρία των ΜΟ θεωρεί ότι όλα τα ηλεκτρόνια ανήκουν από κοινού στα άτομα του μορίου και κατανέμονται στον «κοινόχρηστο χώρο» των μοριακών τροχιακών. Αντίθετα, στη θεωρία VB τα άτομα διατηρούν την αυτονομία τους, 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 εστιάζεται στις ενέργειες των ηλεκτρονίων και τις συμμετρίες των τροχιακών.

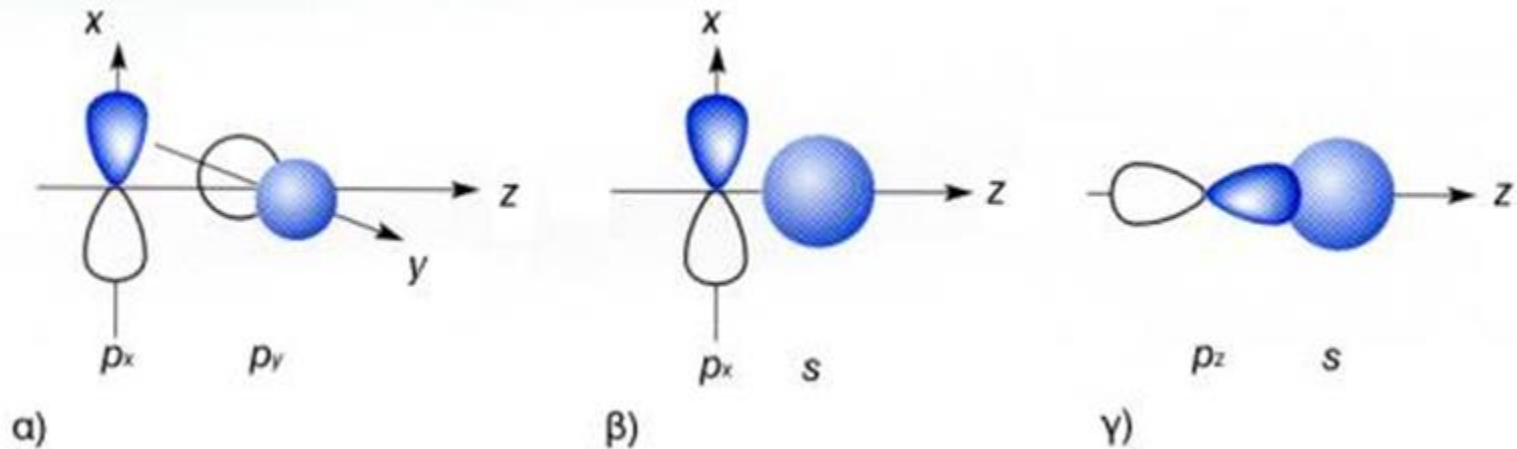
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- Στη θεωρία των ΜΟ δεν χρησιμοποιείται η έννοια του υβριδισμού.
- ✓ Οι δύο θεωρίες στις περισσότερες περιπτώσεις δεν κρίνονται ανταγωνιστικές, αλλά συμπληρωματικές.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Πότε σχηματίζονται μοριακά τροχιακά;
- ✓ Τα ΑΟ να έχουν παραπλήσια ενέργεια
- ✓ Να έχουν περίπου την ίδια συμμετρία
- ✓ Η απόσταση μεταξύ των ατόμων να είναι αρκετά μικρή ώστε να μπορεί να γίνει μεγάλη αλληλεπικάλυψη των ΑΟ

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)



- Οι συνδυασμοί p_x+p_y , p_x+s και p_y+s δεν οδηγούν σε δεσμό.
- ✓ Ο συνδυασμός p_z+s οδηγεί σε δεσμό, καθώς η **συμμετρία των τροχιακών επιτρέπει τη μέγιστη επικάλυψη** τους.

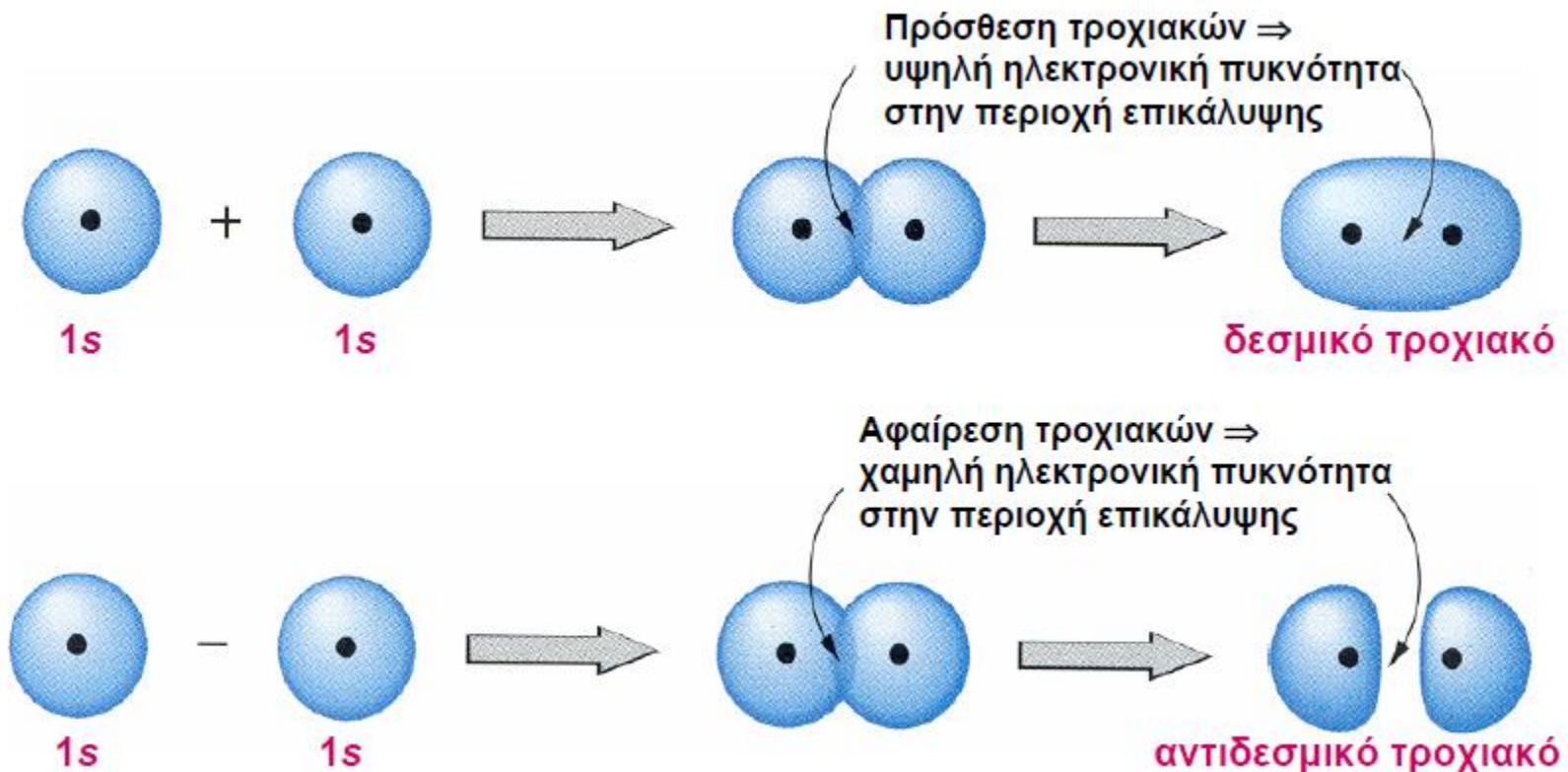
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Δημιουργία μοριακών τροχιακών

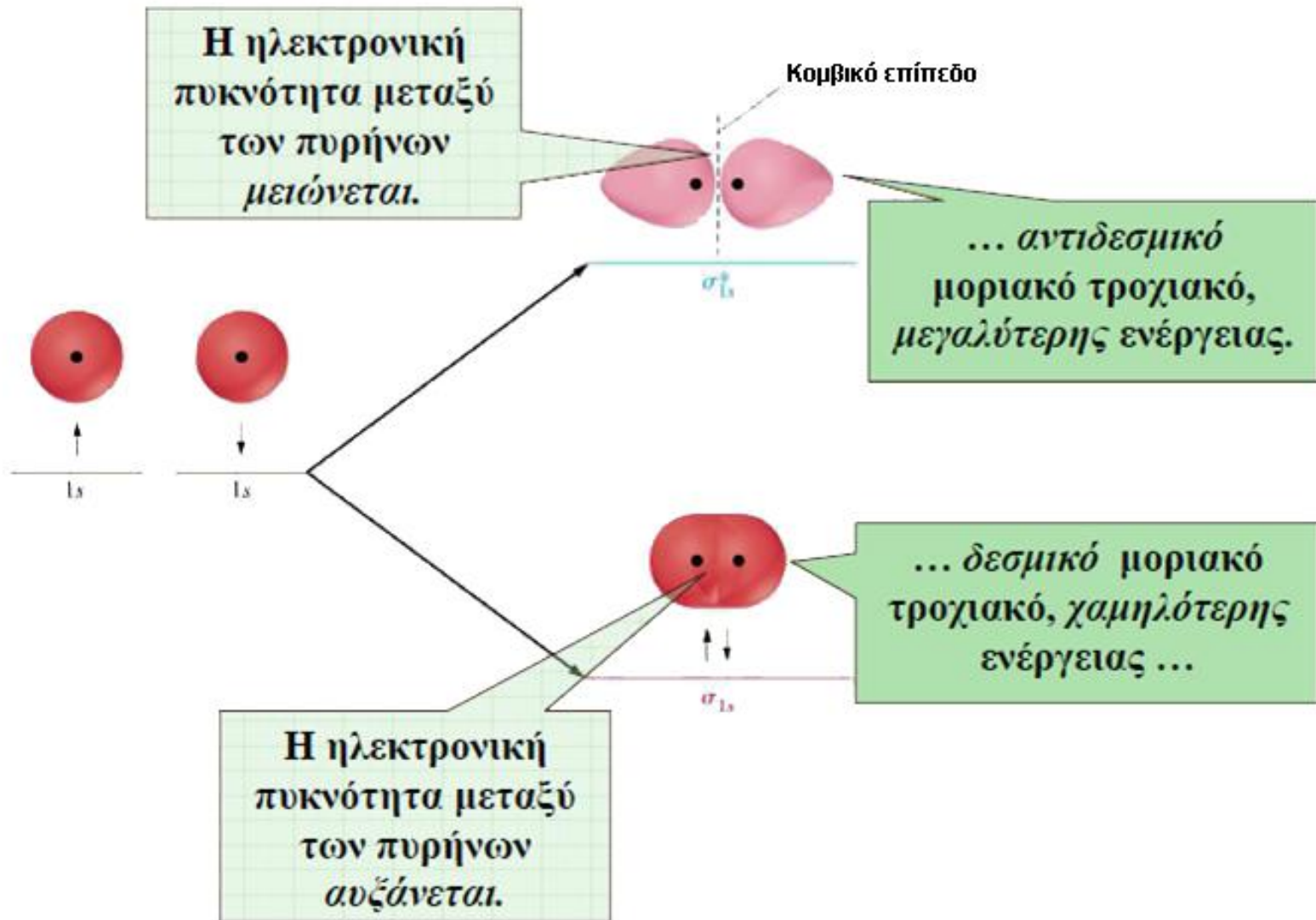
- ❑ Για τον σχηματισμό δύο ΜΟ πρέπει να συνδυαστούν δυο ΑΟ ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας έτσι ώστε οι κυματοσυναρτήσεις τους να ενισχυθούν ή να εξουδετερωθούν.
- Στην πρώτη περίπτωση έχουμε τον σχηματισμό δεσμικών τροχιακών (Bonding Molecular Orbitals) τα οποία έχουν μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα ΑΟ που συγχωνεύτηκαν.
- Στην δεύτερη περίπτωση έχουμε τον σχηματισμό αντιδεσμικών τροχιακών (Antibonding Molecular Orbitals) τα οποία έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα ΑΟ που συγχωνεύτηκαν.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

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



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

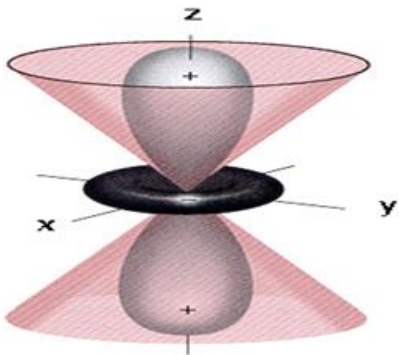
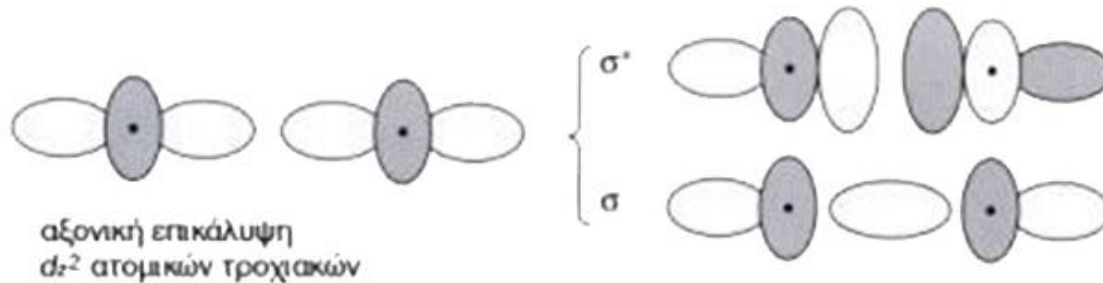
❖ Είδη μοριακών τροχιακών

- ❑ Δεσμικά μοριακά τροχιακά: η ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται μεταξύ των δύο ατόμων.
- ❑ Αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά: δεν υπάρχει καθόλου ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο ατόμων (κομβικό επίπεδο).
- ❑ Μη δεσμικά μοριακά τροχιακά (n): δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμού.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Είδη μοριακών τροχιακών

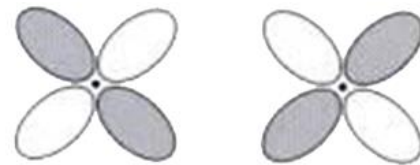
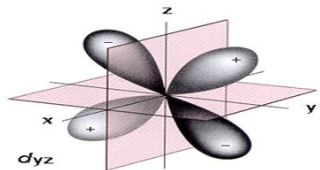
- **σ μοριακά τροχιακά:** τα οποία προκύπτουν με επικάλυψη ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο πυρήνων, π.χ. $s+s$, $s+p_z$, $s+d$, p_z+p_z , $d_{z^2}+d_{z^2}$



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

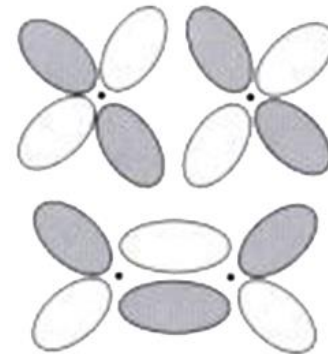
❖ Είδη μοριακών τροχιακών

- **π μοριακά τροχιακά:** τα οποία προκύπτουν με πλευρική (παράλληλη) επικάλυψη ατομικών τροχιακών, π.χ. p_y+p_y , p_x+p_x , $d_{xz}+d_{xz}$, $d_{yz}+d_{yz}$.



παράλληλη επικάλυψη
 d_{yz} ατομικών τροχιακών
στο ίδιο επίπεδο

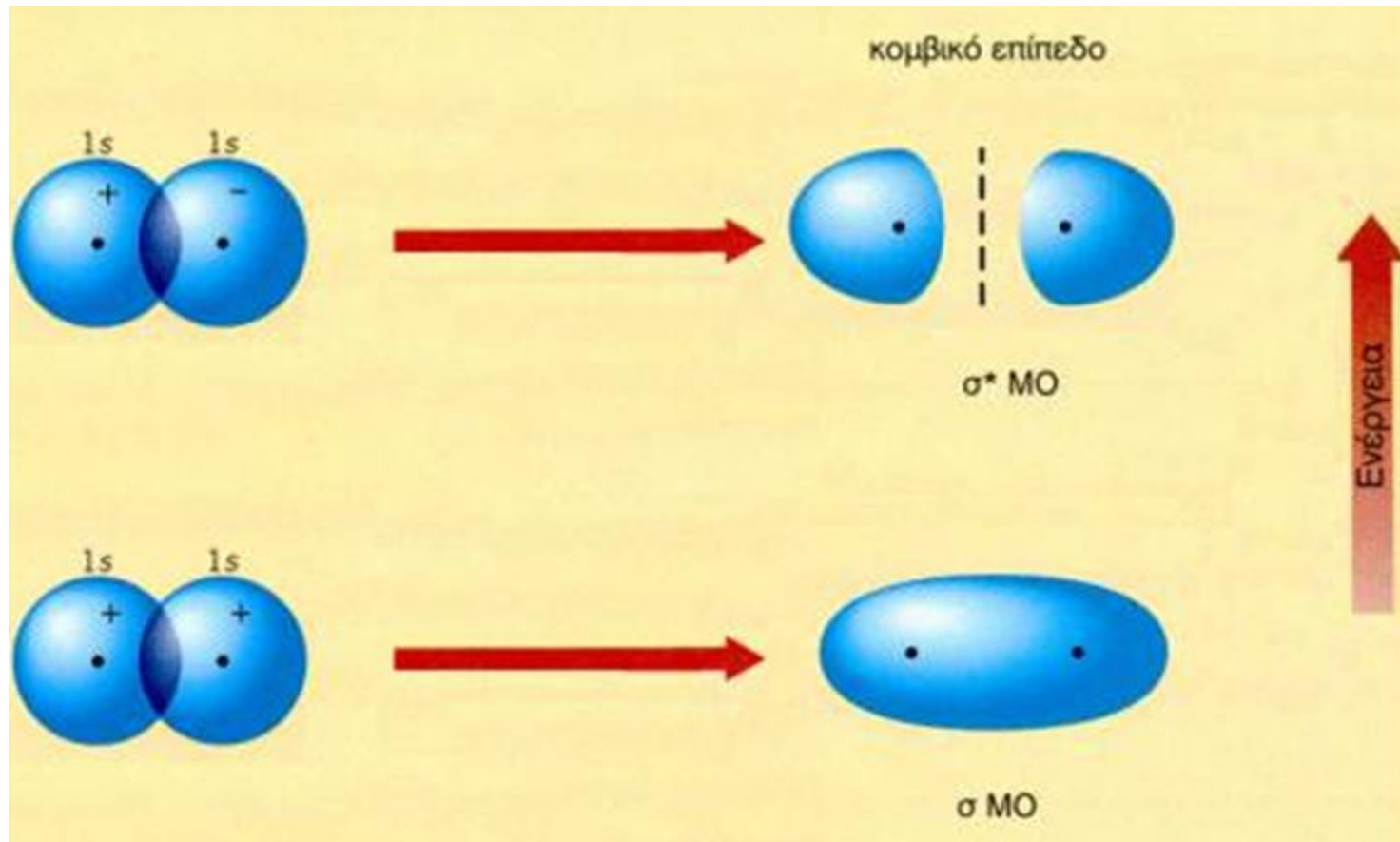
π⁺
π



- **δ μοριακά τροχιακά:** τα οποία προκύπτουν με παράλληλη επικάλυψη και των τεσσάρων λοβών των d ατομικών τροχιακών, π.χ. $d_{xy}+d_{xy}$, $d_{x^2-y^2}+d_{x^2-y^2}$.

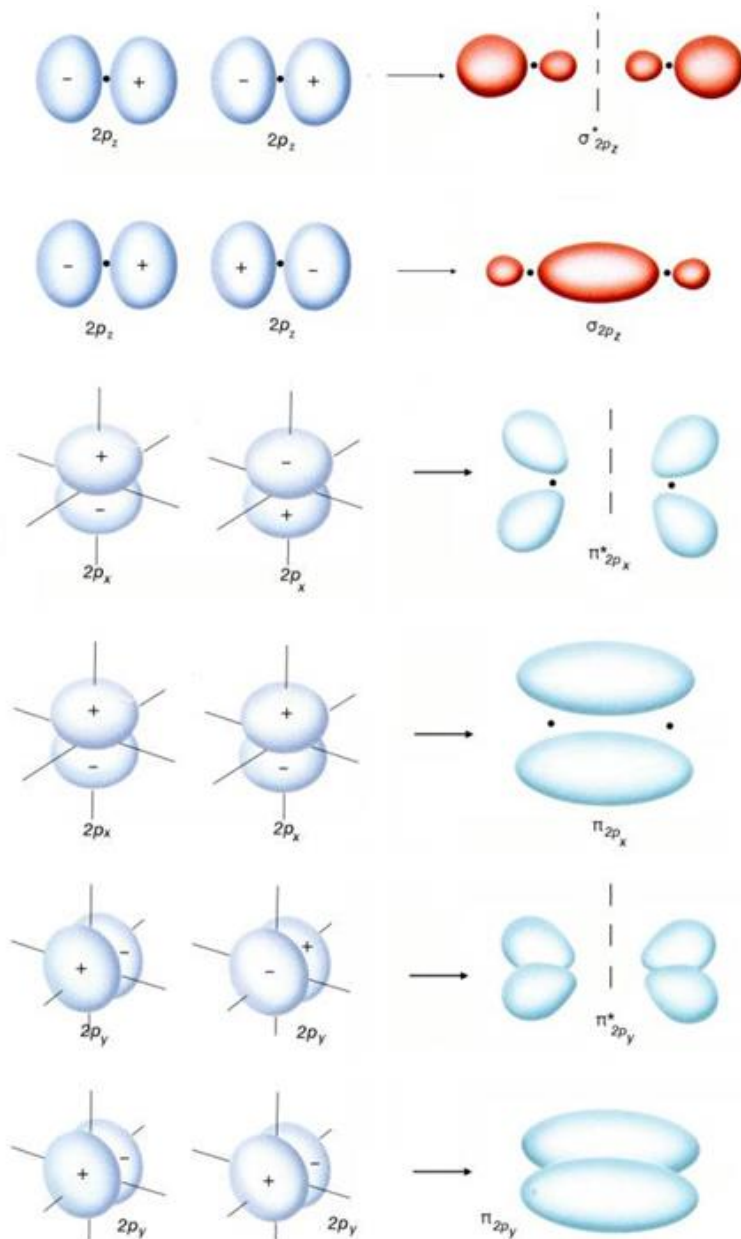
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Αλληλεπικάλυψη s ατομικών τροχιακών



Σχηματική παρουσίαση του σ δεσμικού ΜΟ (κάτω) και σ^* αντιδεσμικού ΜΟ

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)



Σχηματισμός ΜΟ από το συνδυασμό των $2p$ ατομικών τροχιακών για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

Τάξη – Μήκος – Ενέργεια δεσμού

❖ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (n_b - n_a)$

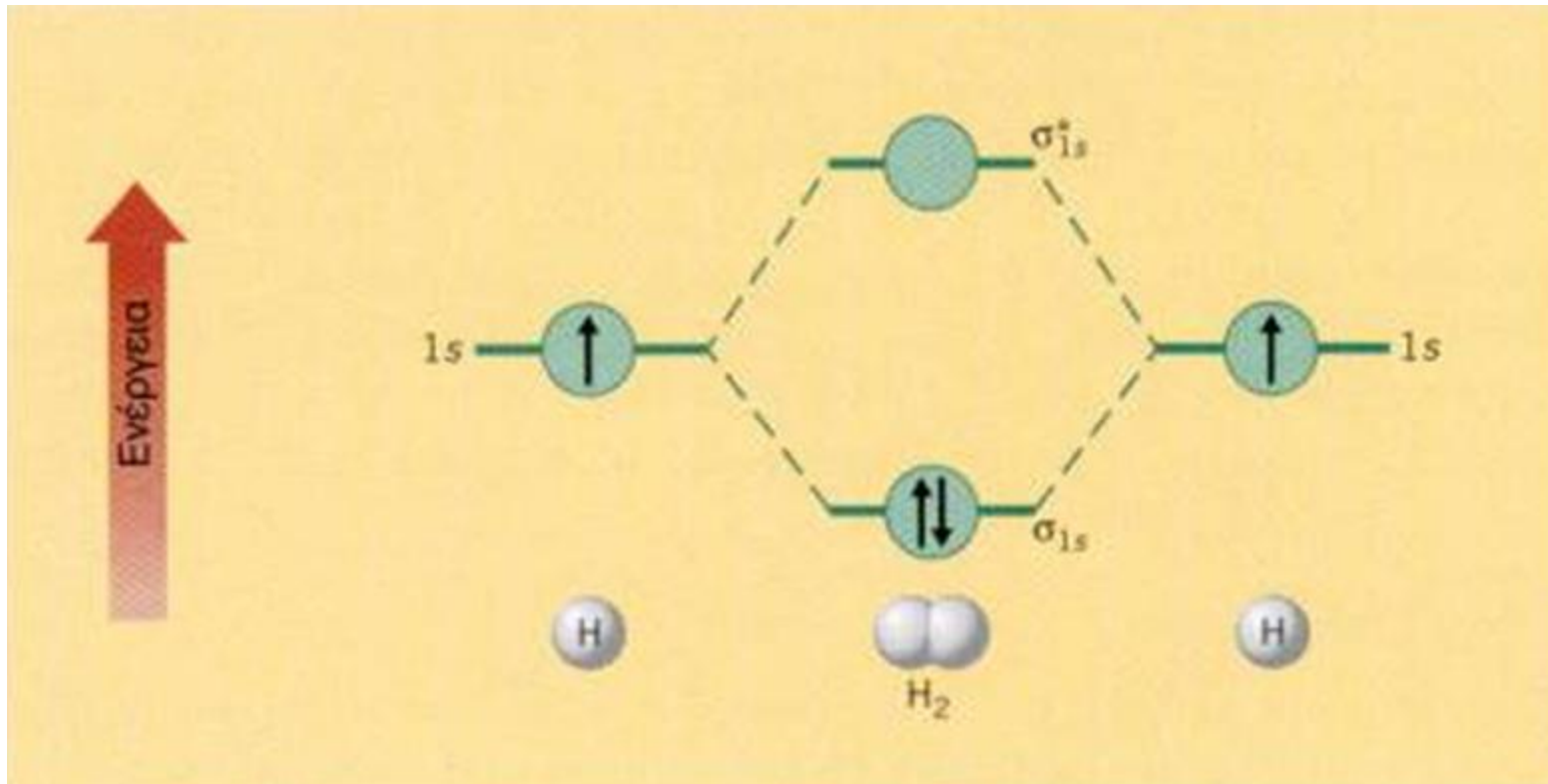
➤ Όπου n_b = ο αριθμός των δεσμικών e-

n_a = αριθμός αντιδεσμικών e-

✓ Μεγάλη τάξη δεσμού → μικρό μήκος δεσμού → μεγάλη ενέργεια δεσμού (ισχύς δεσμού)

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

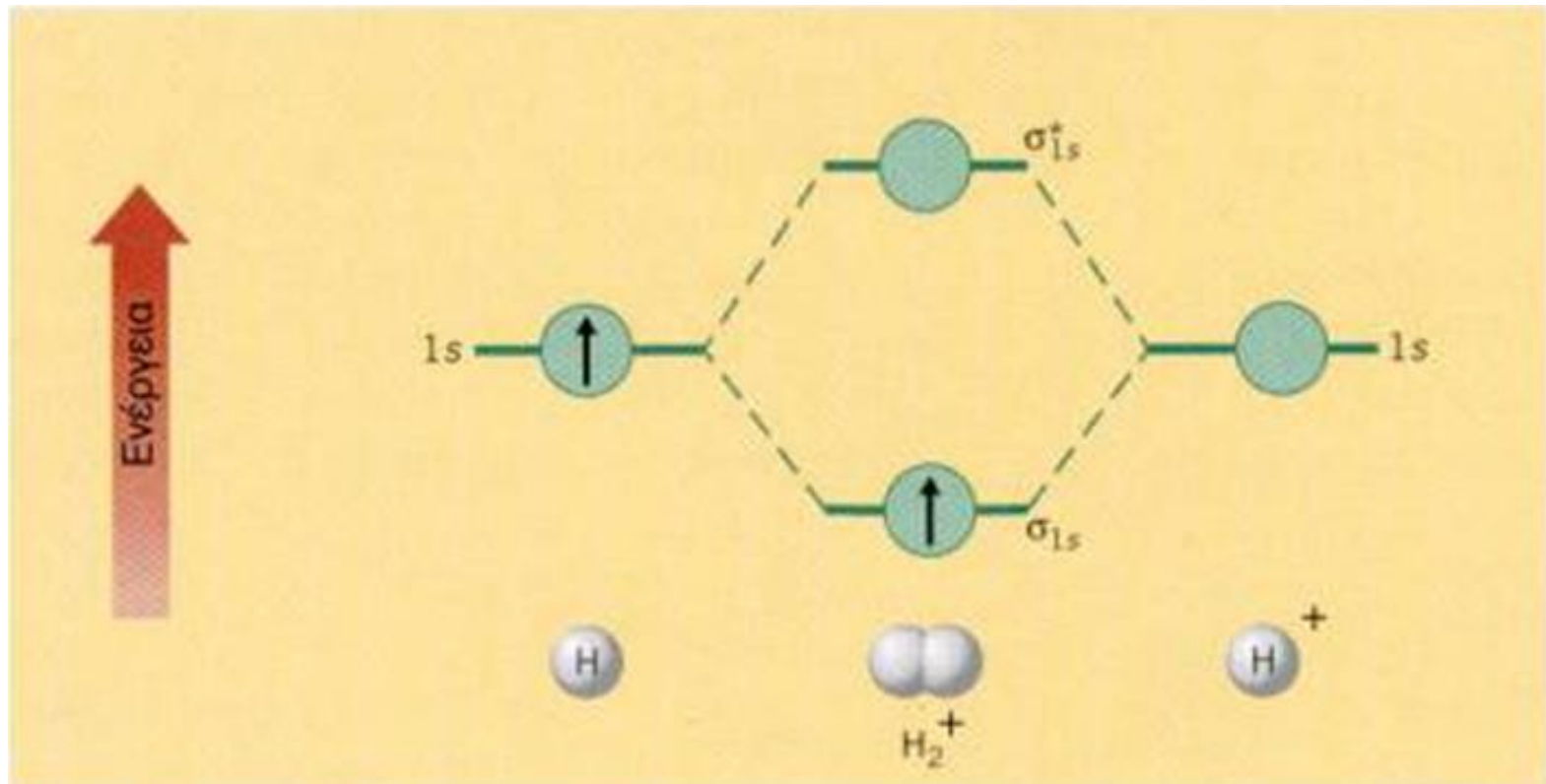
❖ Μόριο H₂



- Η ηλεκτρονιακή δομή του H₂ είναι: $(\sigma_{1s})^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-0) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

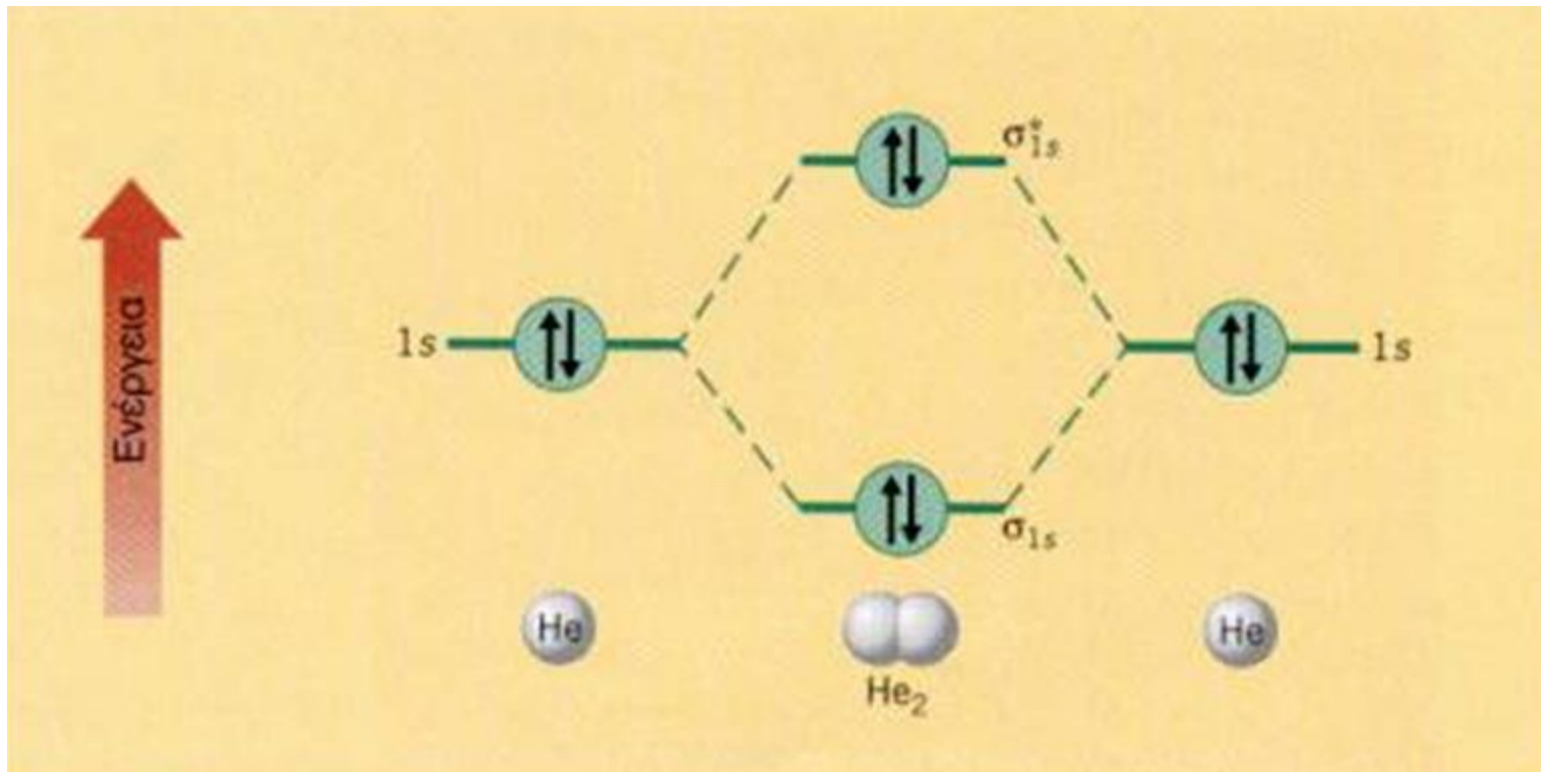
❖ Μοριακό ιόν H_2^+



- Η ηλεκτρονιακή δομή του H_2^+ είναι: $(\sigma_{1s})^1$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (1-0) = 0,5$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

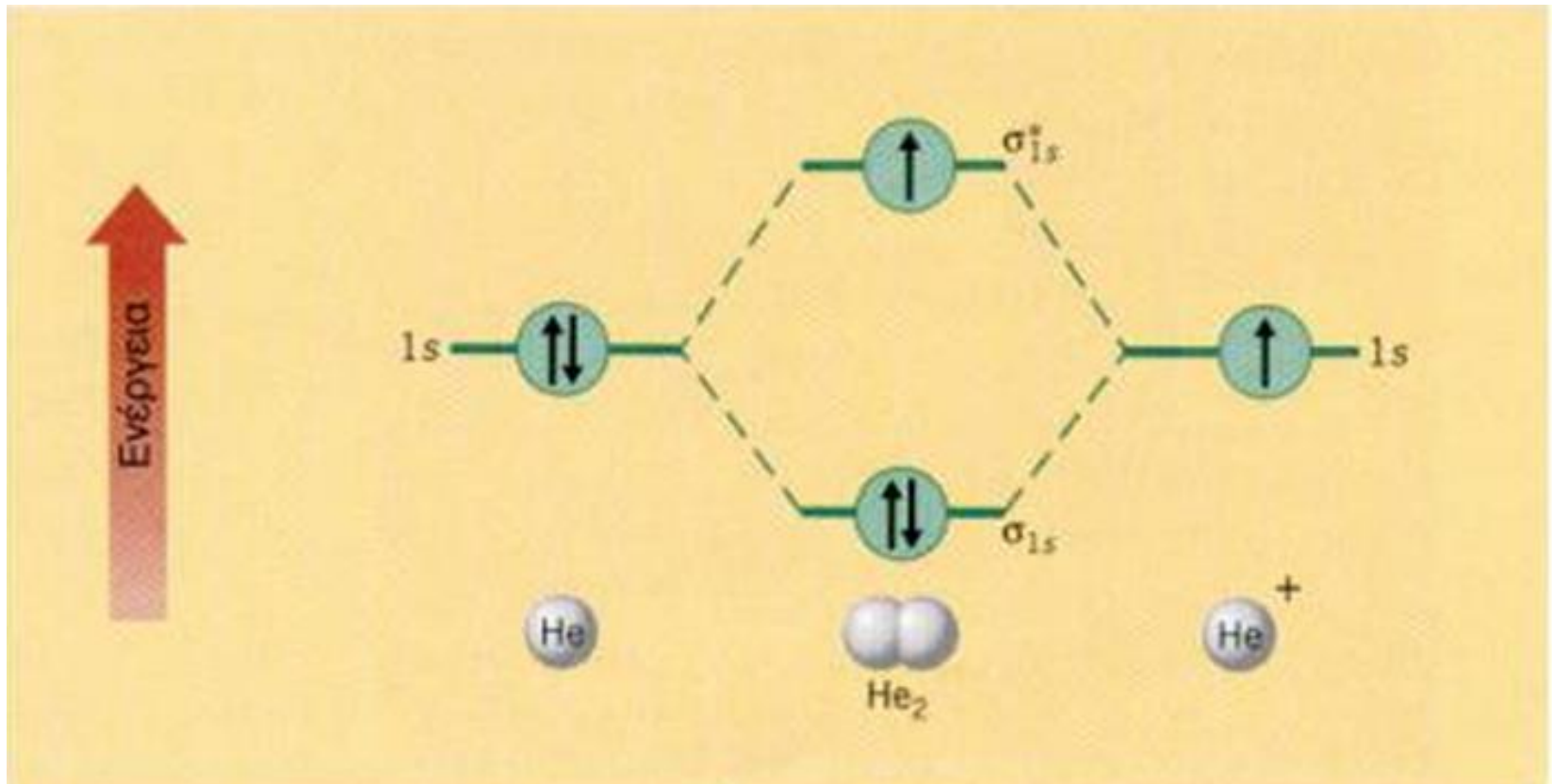
❖ Μόριο He₂



- Η ηλεκτρονιακή δομή του He₂ είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-2) = 0$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

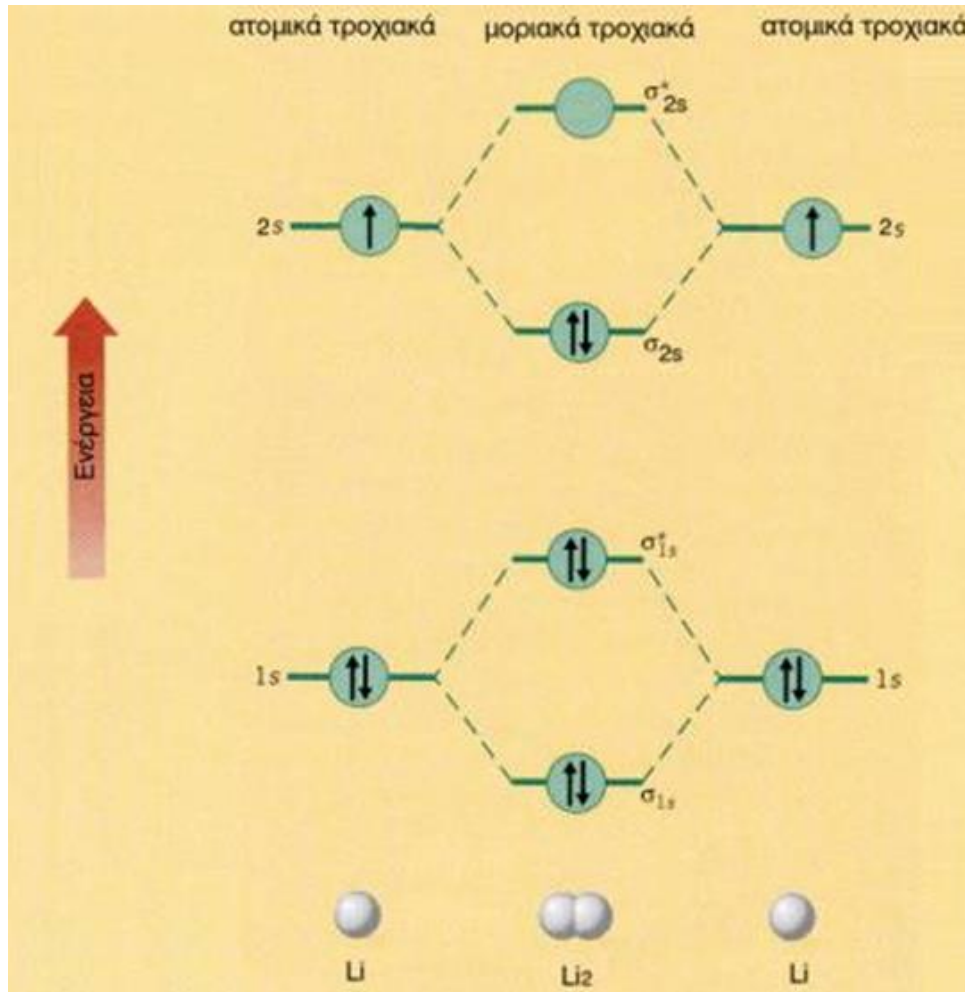
❖ Μοριακό ιόν He_2^+



- Η ηλεκτρονιακή δομή του He_2^+ είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^1$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-1) = 0,5$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο Li_2

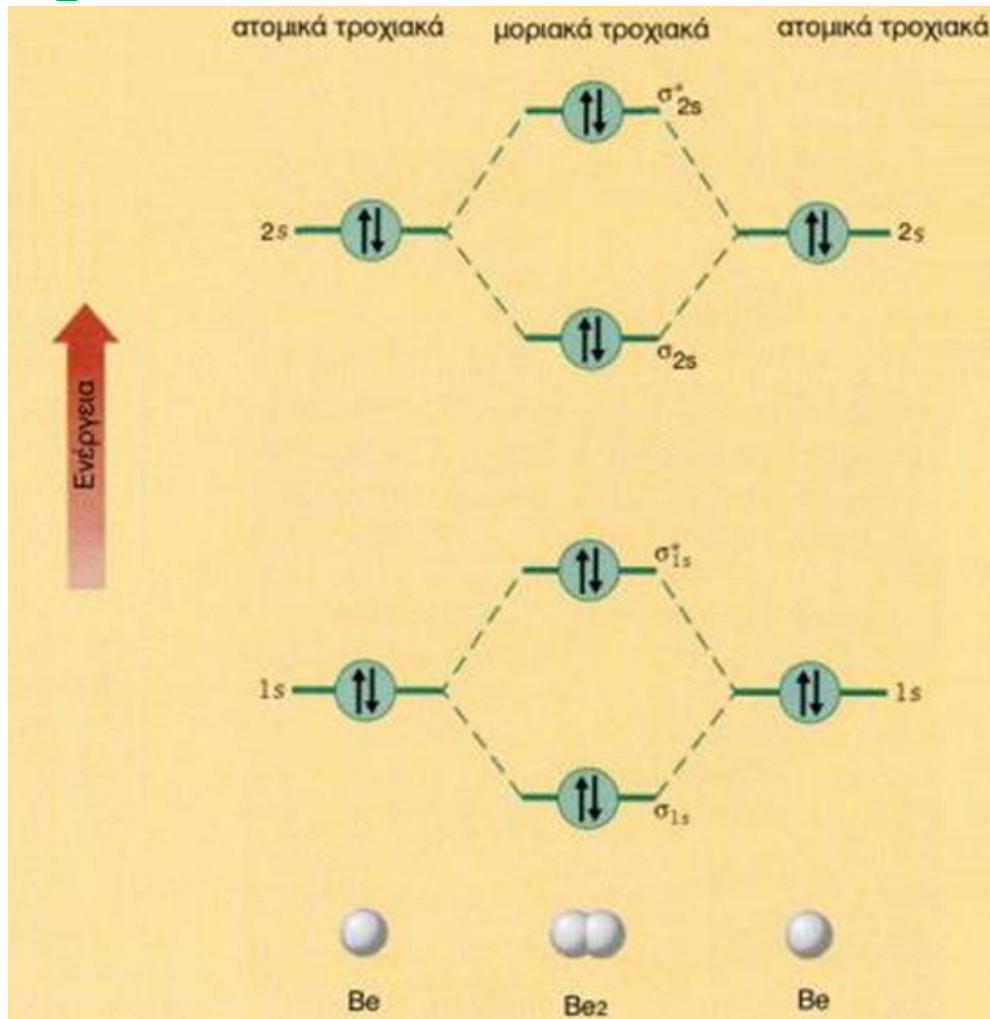


${}_3\text{Li}$

- Η ηλεκτρονιακή δομή του Li_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (4-2) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο Be_2

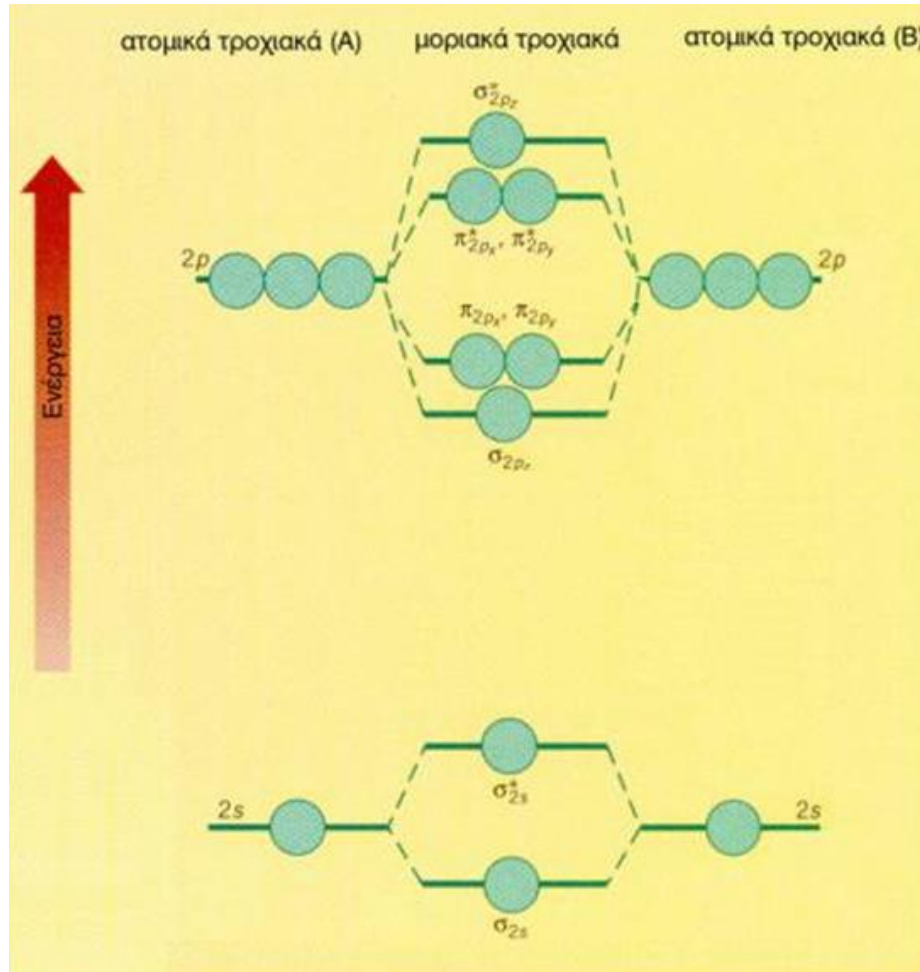


${}^4\text{Be}$

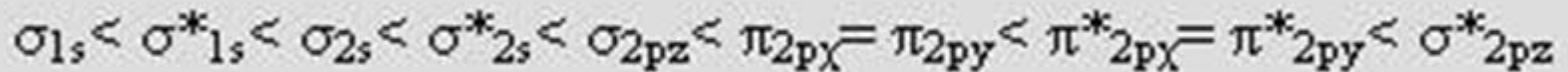
- Η ηλεκτρονιακή δομή του Be_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (4-4) = 0$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2^{ης} περιόδου του Π.Π. με μεγάλη ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ.

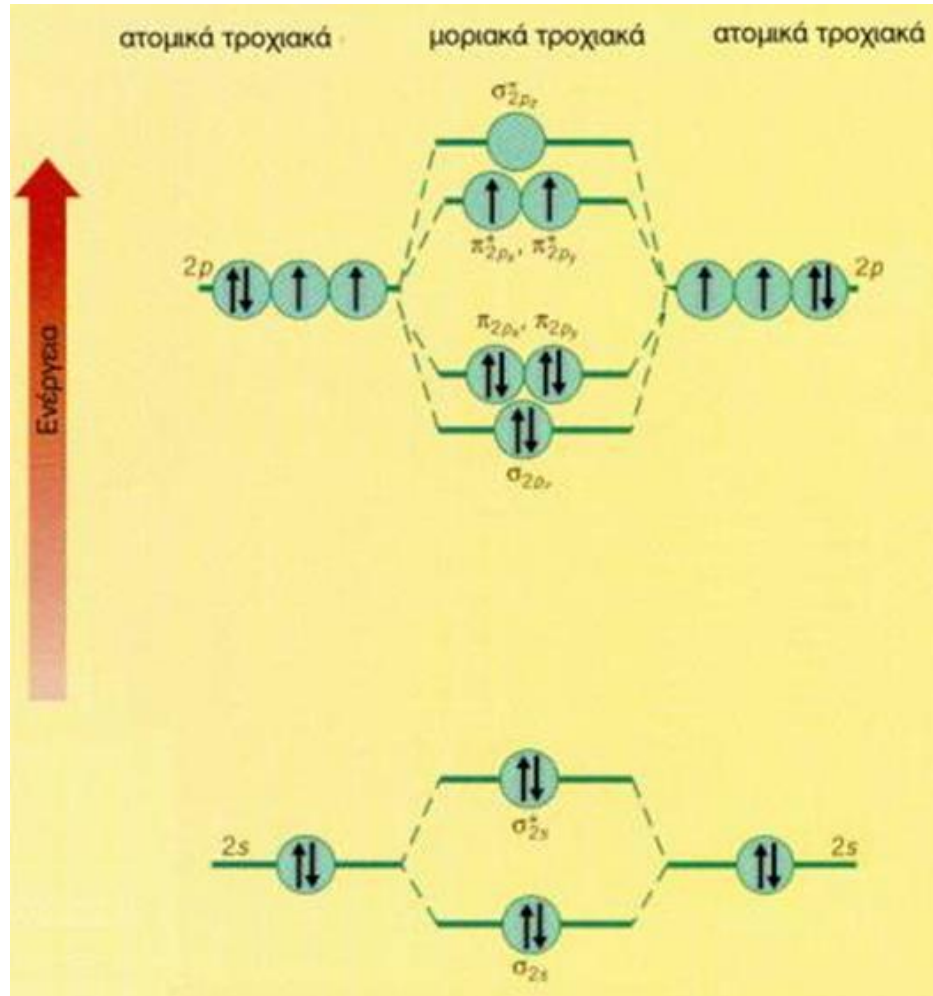


O_2, F_2, Ne_2



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο O₂



8O

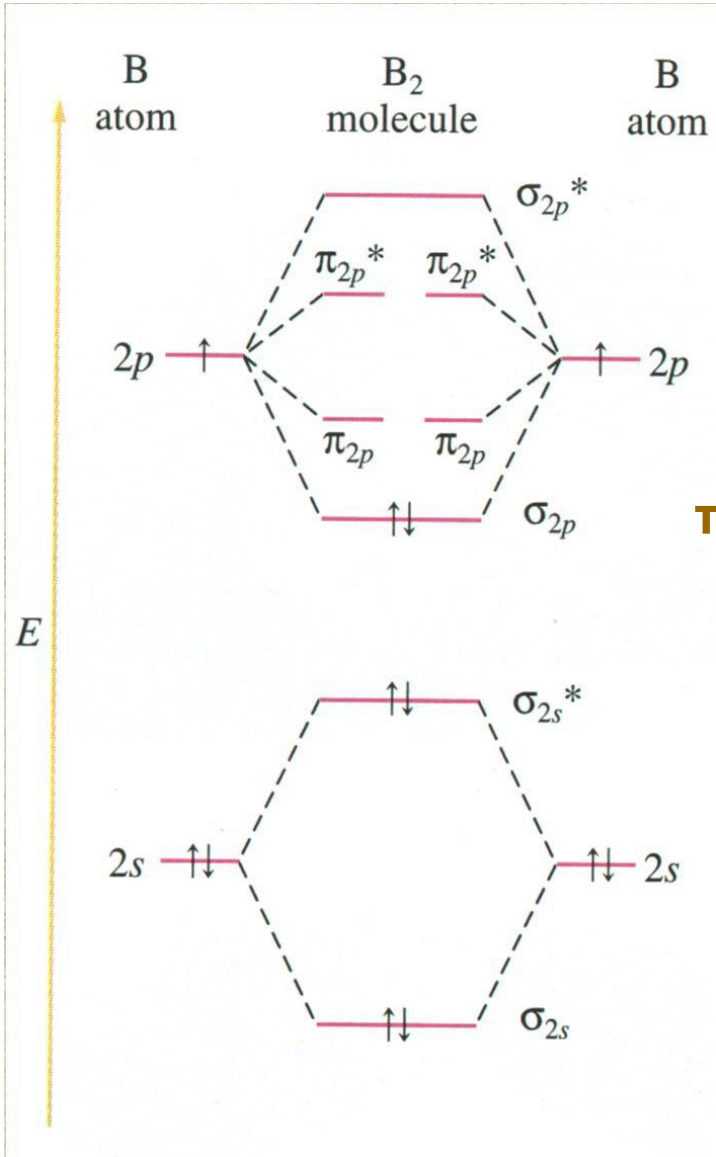
➤ Ηλεκτρονιακή δομή του O₂:



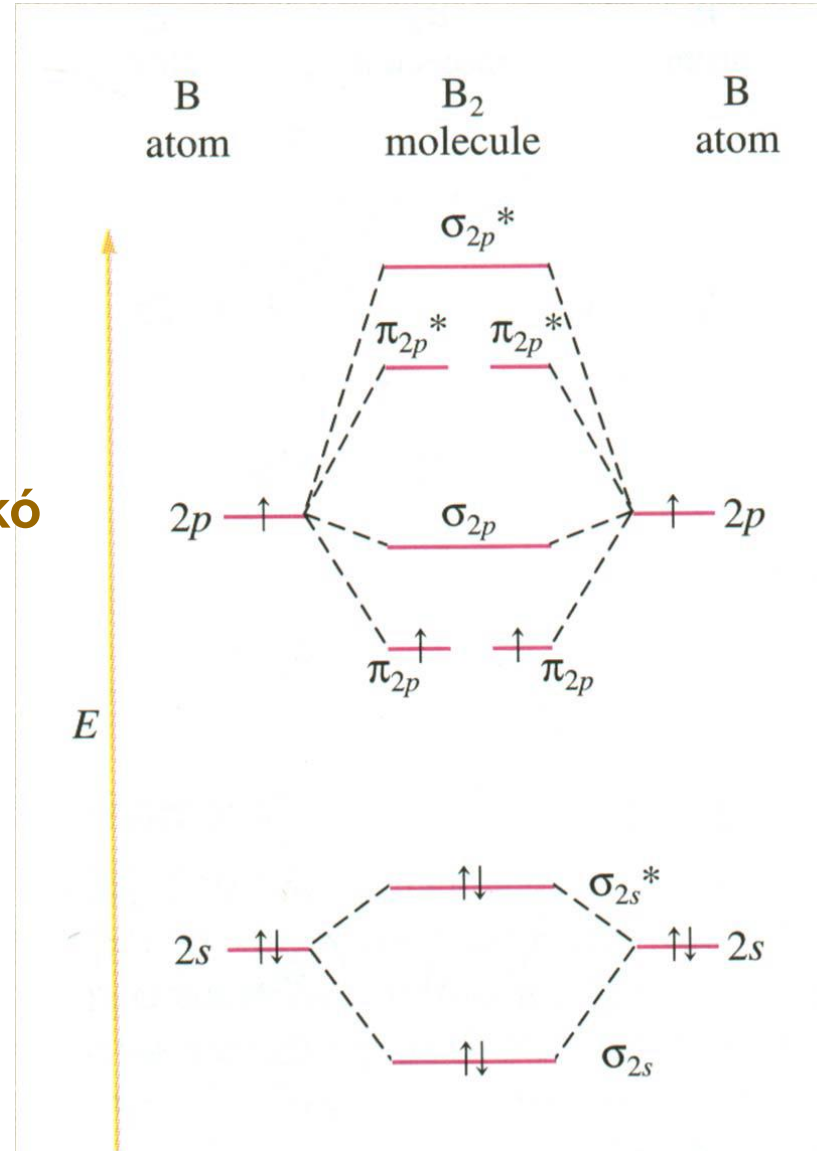
➤ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (10-6) = 2$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

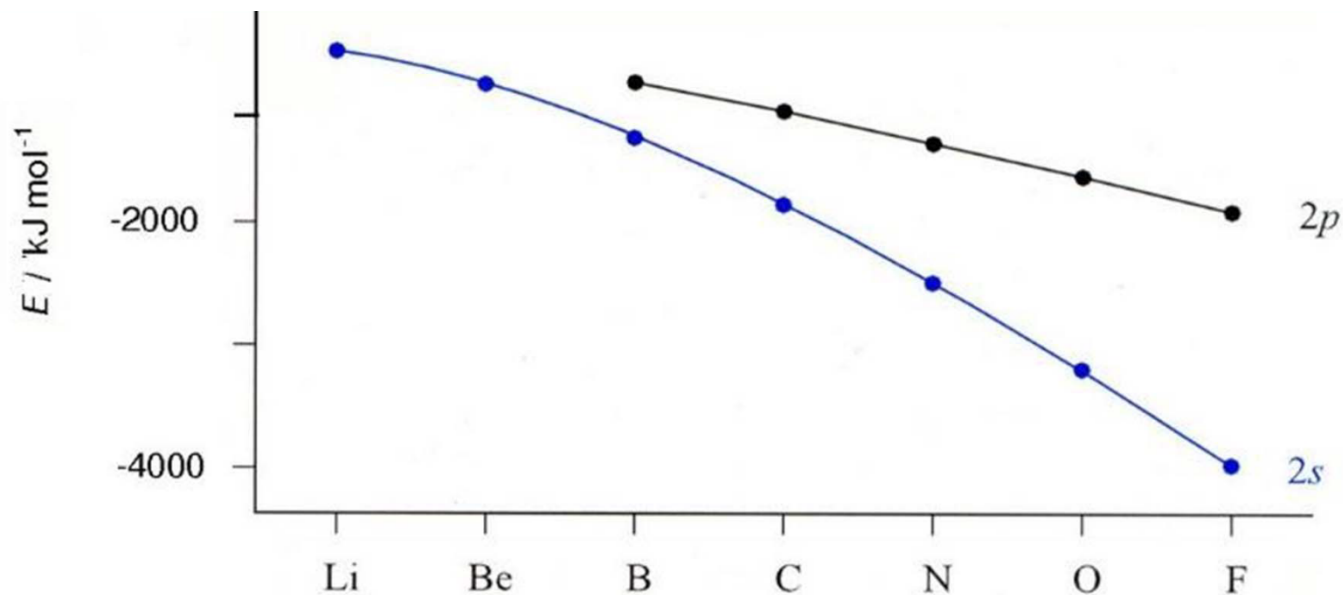
❖ Ποια είναι η σωστή δόμηση του B_2 ;



Το B_2 είναι
παραμαγνητικό



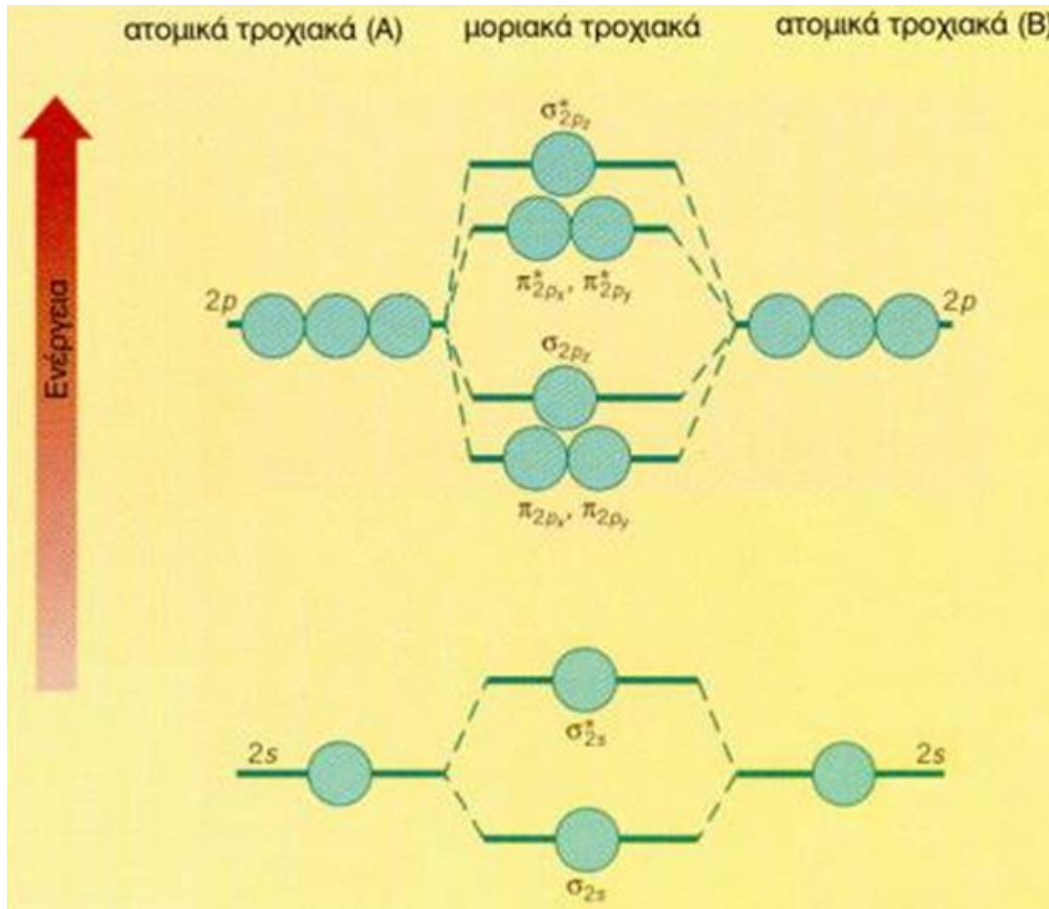
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)



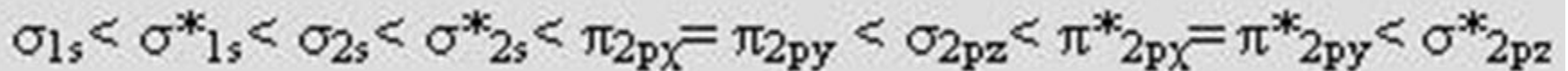
Μεταβολή της ενέργειας των ατομικών τροχιακών 2s και 2p κατά μήκος της 2^{ης} περιόδου του Π.Π.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2^{ης} περιόδου του Π.Π. με μικρή ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ.

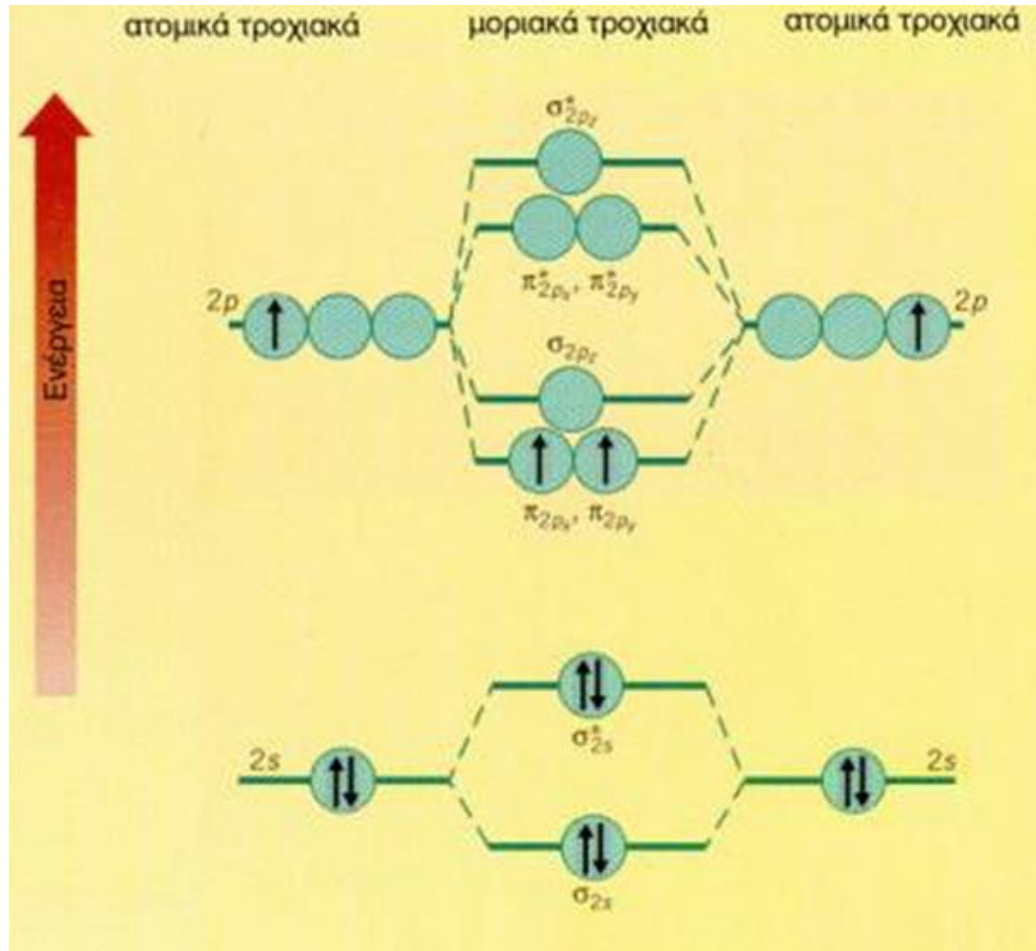


B_2, C_2, N_2



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο B₂



5B

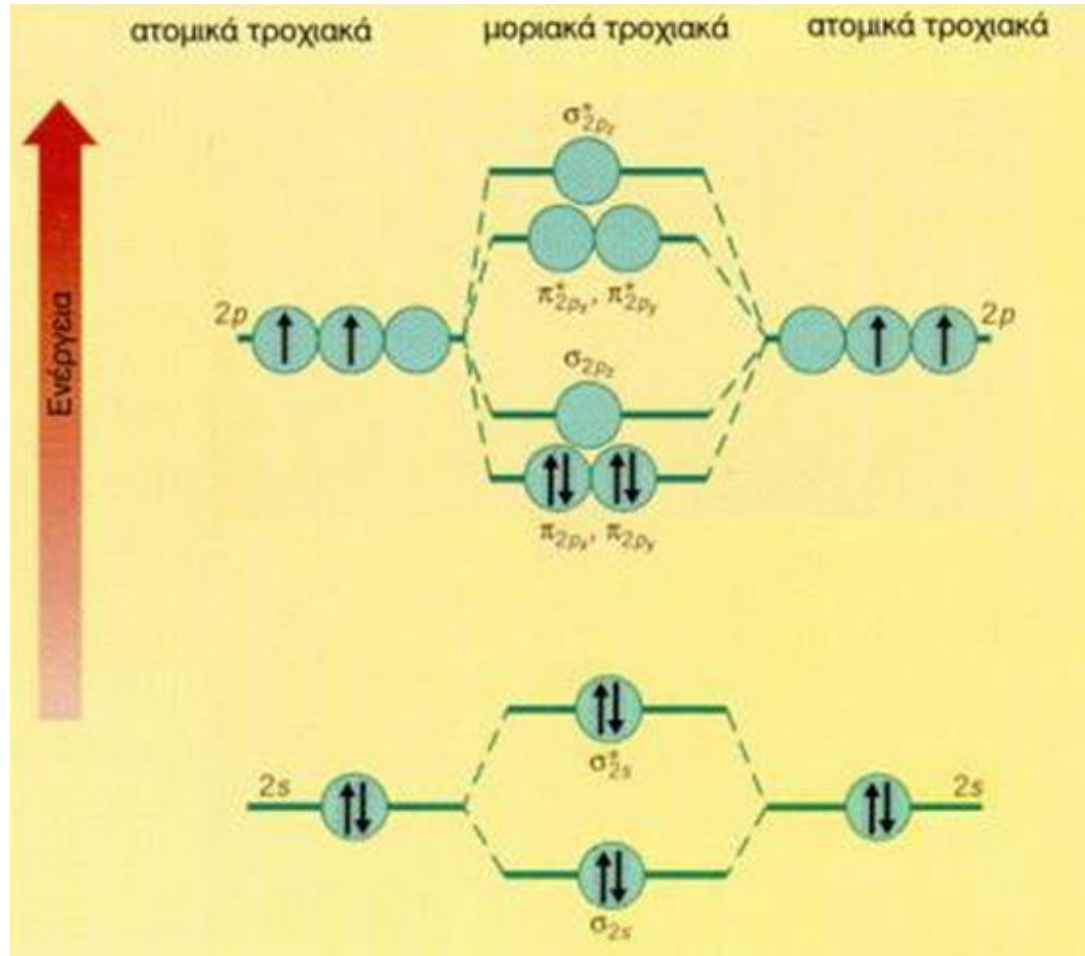
➤ Ηλεκτρονιακή δομή του B₂:



➤ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (6-4) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο C₂



6C

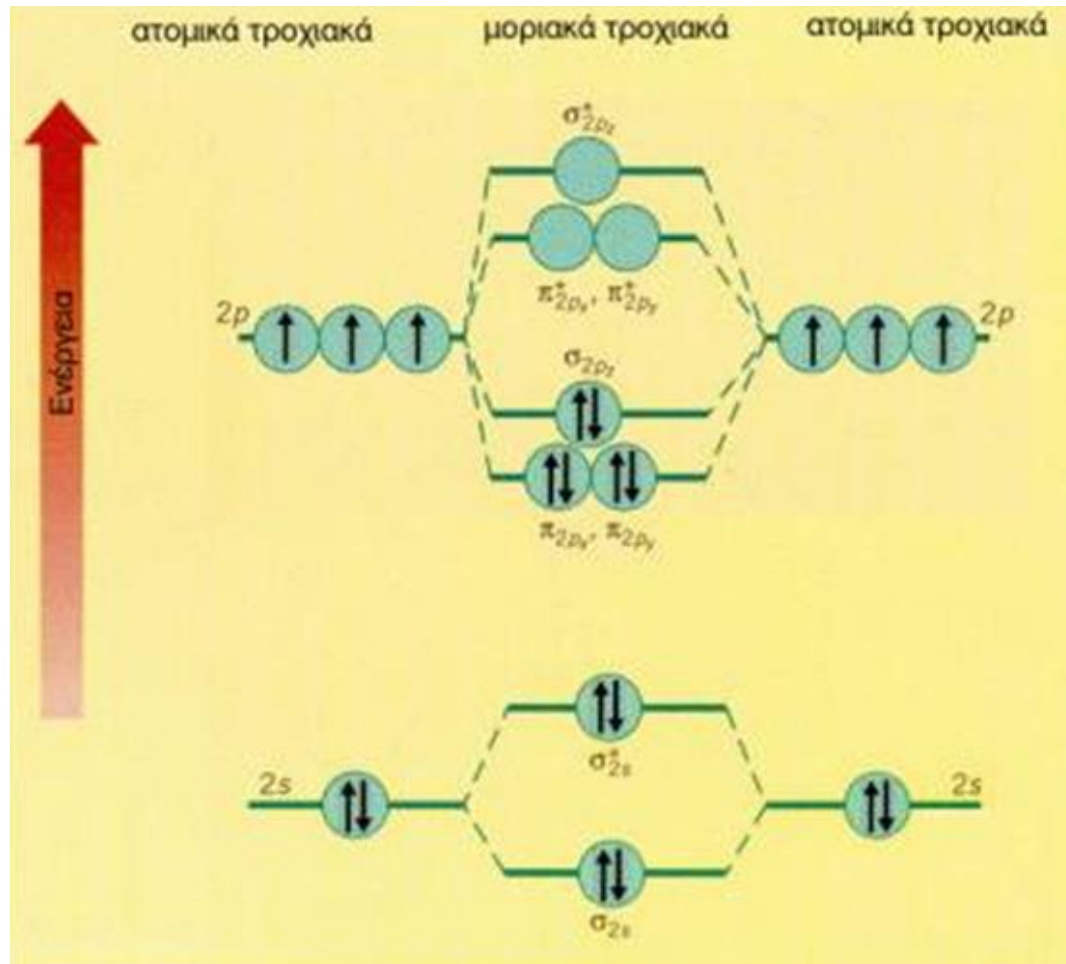
➤ Ηλεκτρονιακή δομή του C₂:



➤ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (8-4) = 2$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο N₂



${}^7\text{N}$

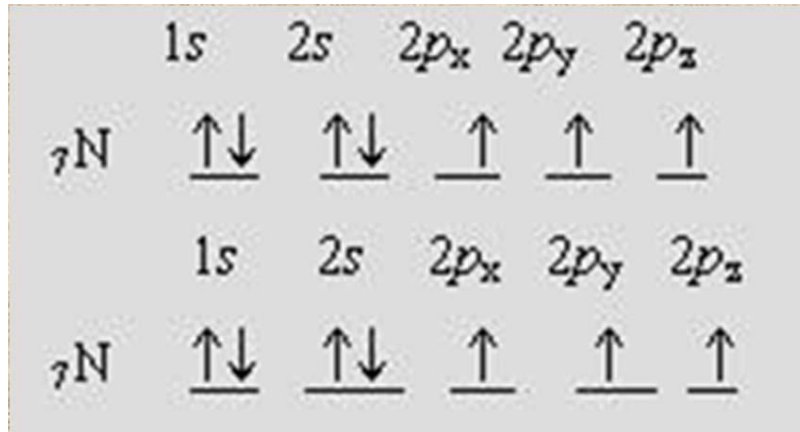
- Ηλεκτρονιακή δομή του N₂:



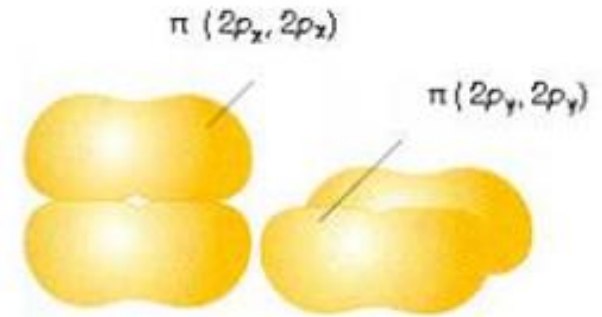
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (10-4) = 3$

Θεωρία Δεσμού Σθένους (VB)

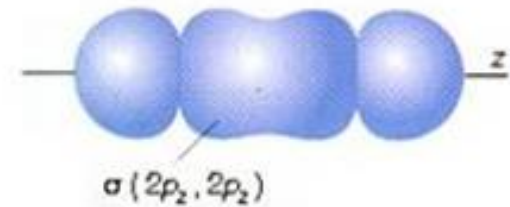
❖ Μόριο N_2



α. σχηματισμός δύο π δεσμών



β. σχηματισμός ενός σ δεσμού

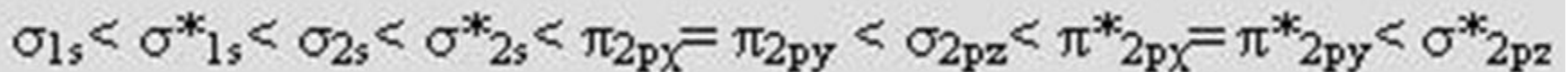
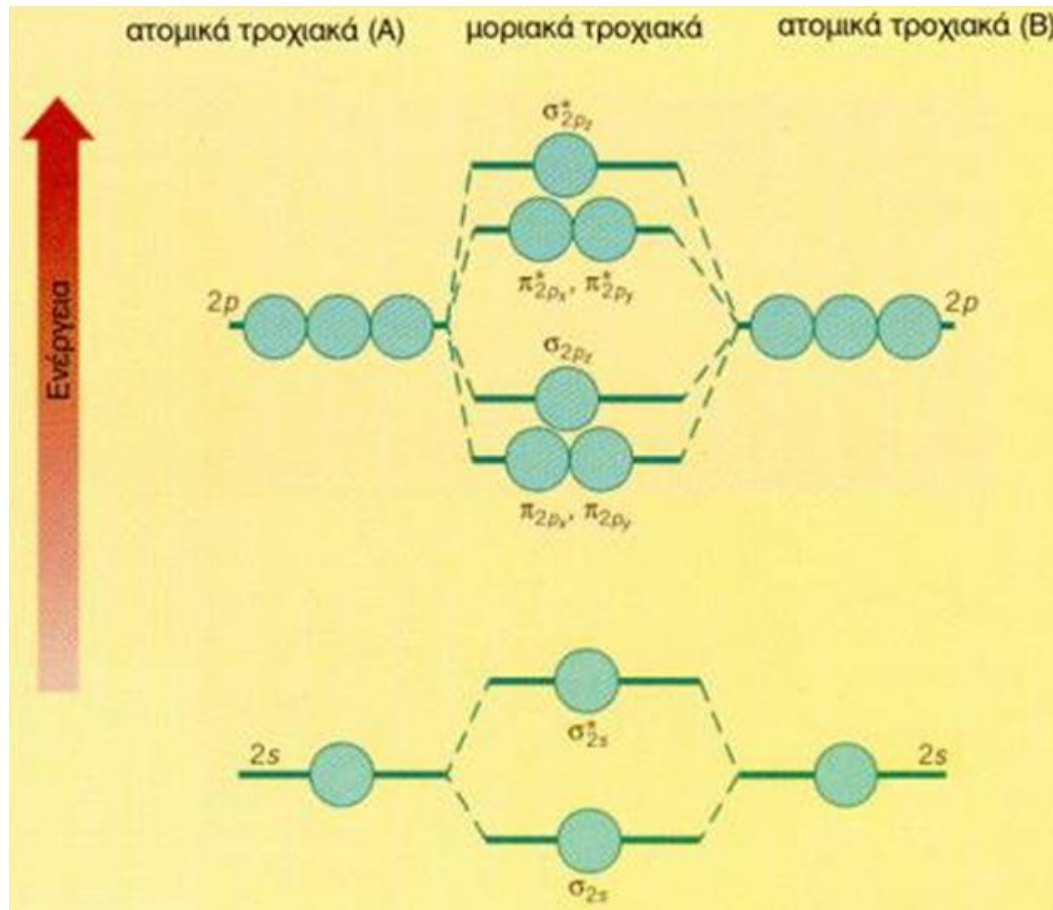


γ. σχηματική παρουσίαση τριπλού δεσμού



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 3^{ης} ή μεγαλύτερης περιόδου του Π.Π. έχουν παρόμοιο ενεργειακό διάγραμμα με ότι ισχύει για B₂, C₂ και το N₂.

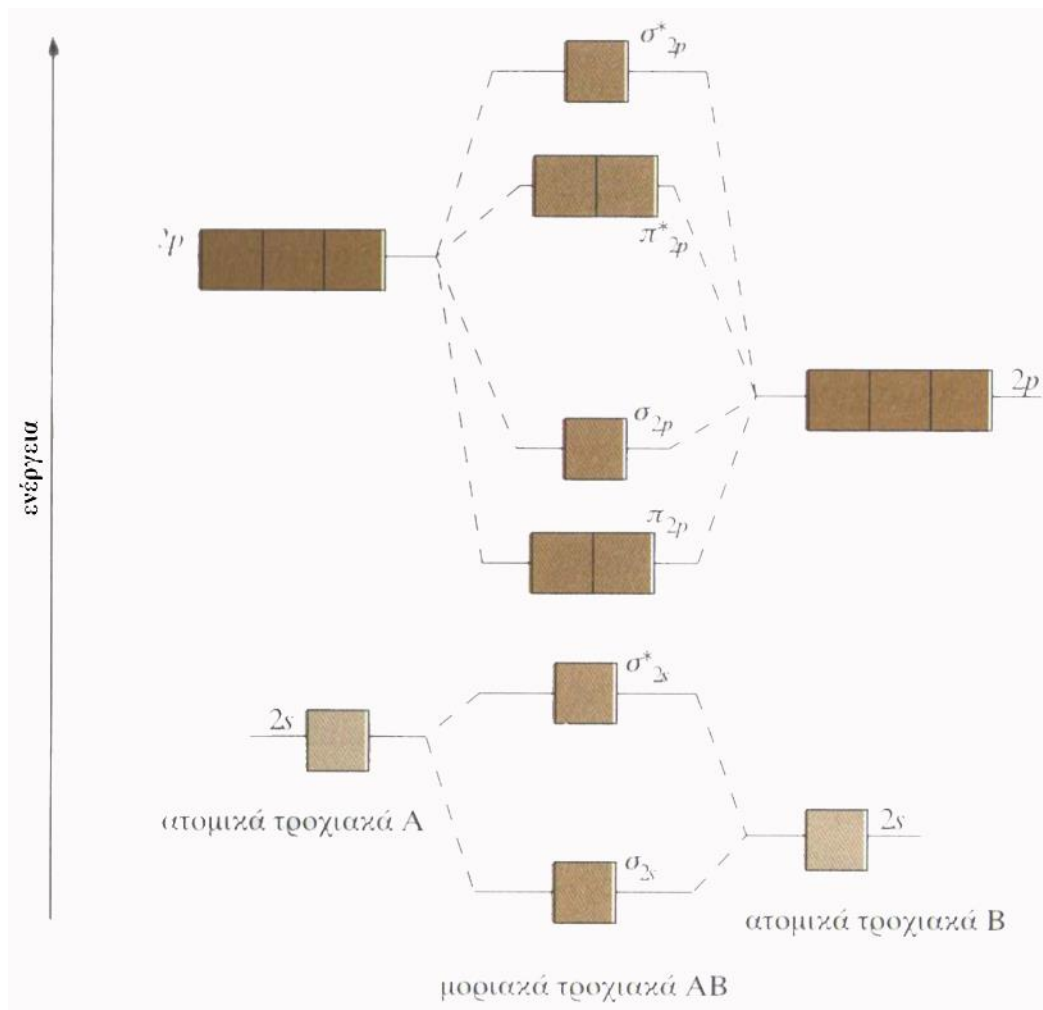


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια ή ιόντα (πολικό δεσμό)
- Το πιο ηλεκτραρνητικό στοιχείο (με ατομικά τροχιακά χαμηλότερης ενεργειακής στάθμης) συνεισφέρει περισσότερο στο δεσμικό μοριακό τροχιακό.
- Ενώ το λιγότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο (με ατομικά τροχιακά υψηλότερης ενεργειακής στάθμης) συνεισφέρει περισσότερο στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

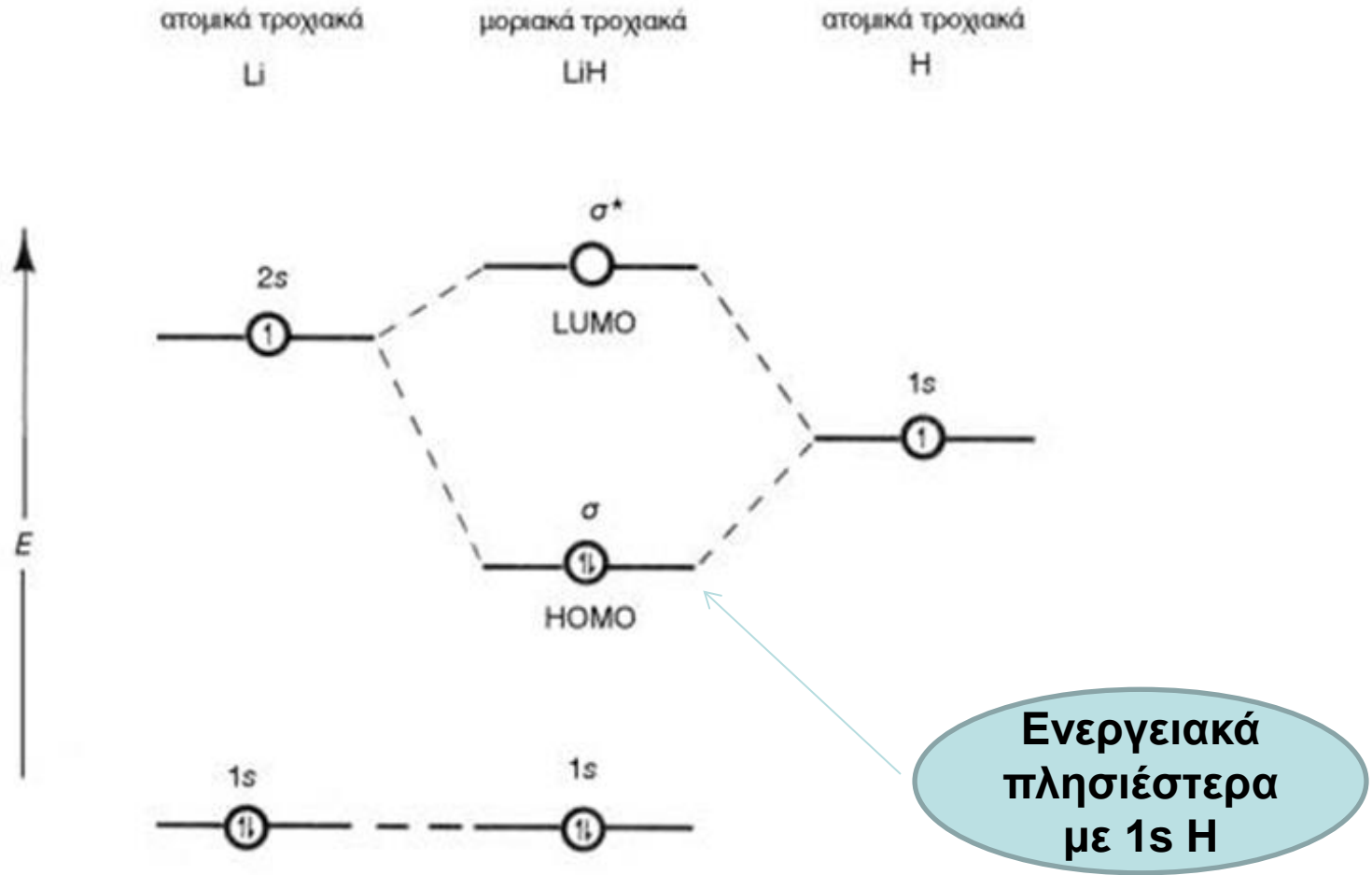
- ❖ Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια ή ιόντα AB (πολικό δεσμό) με το B να είναι ηλεκτραρνητικότερο του A



όπως
 B_2 , C_2 , N_2

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

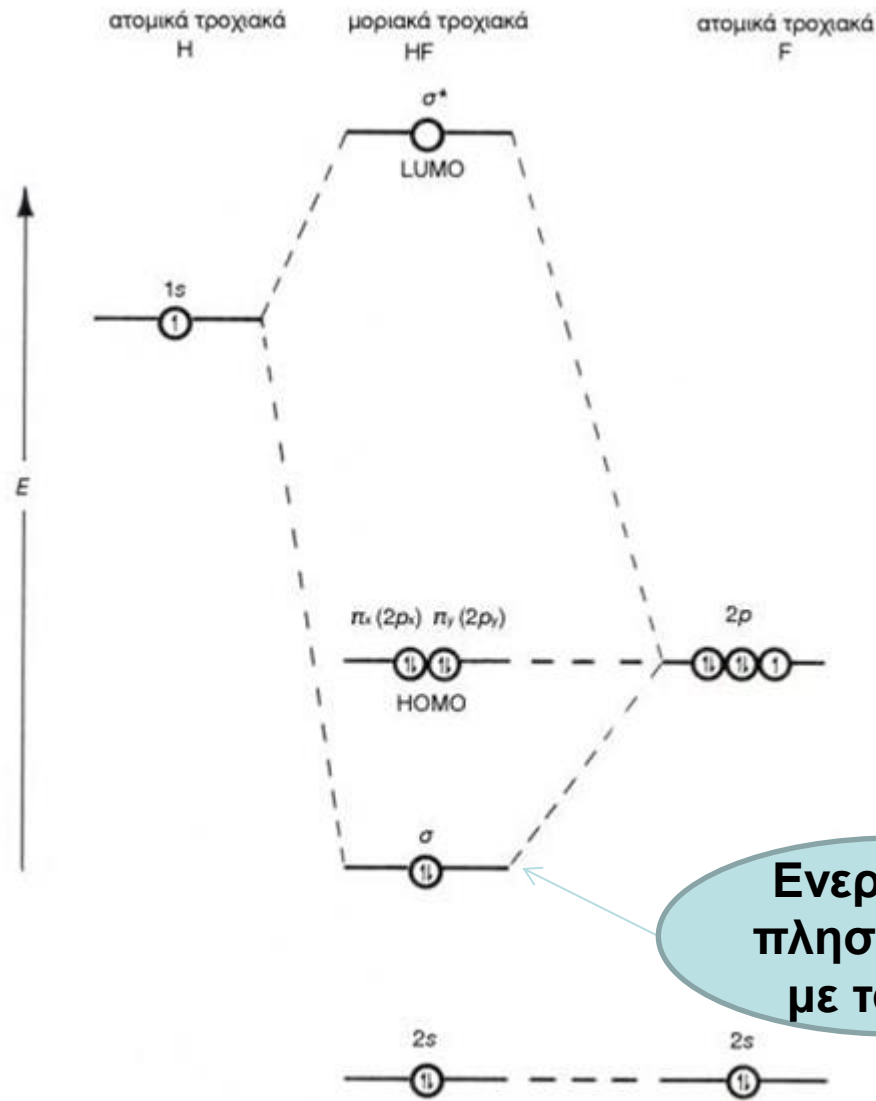
❖ Μόριο LiH



- Ηλεκτρονιακή δομή του LiH: $(1s)^2(\sigma)^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-0) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

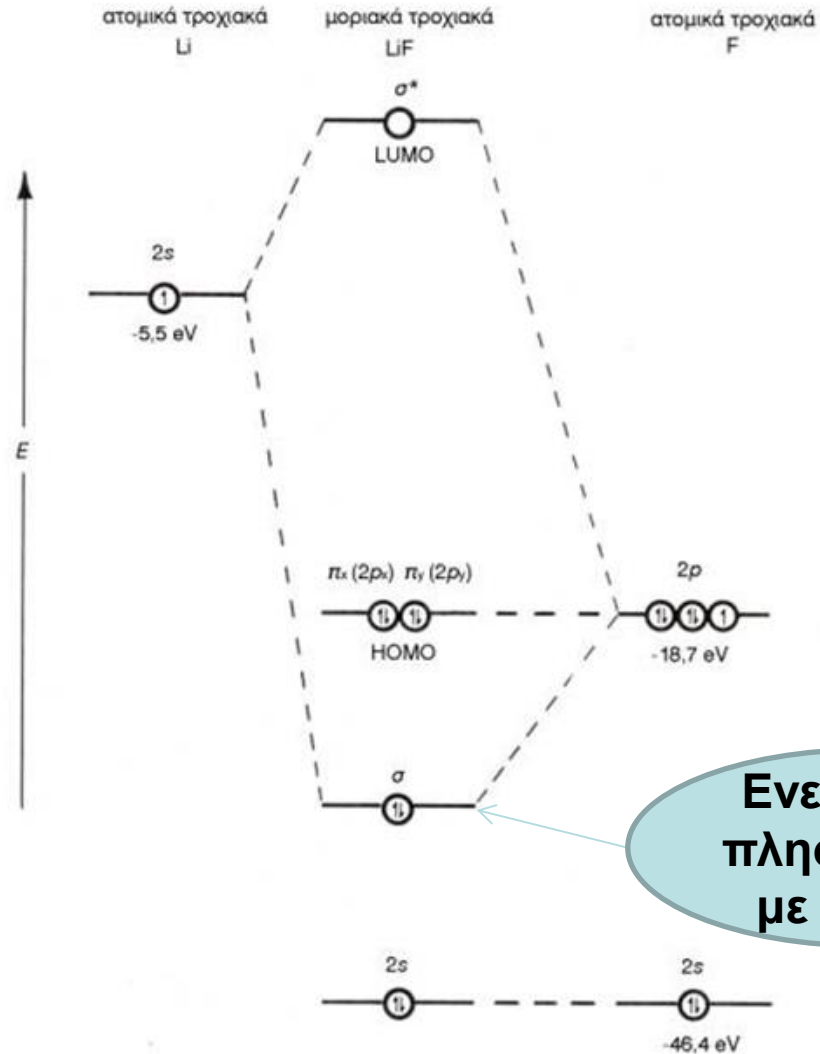
❖ Μόριο HF



- Ηλεκτρονιακή δομή του HF: $(1s)^2(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$
- Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-0) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ Μόριο LiF

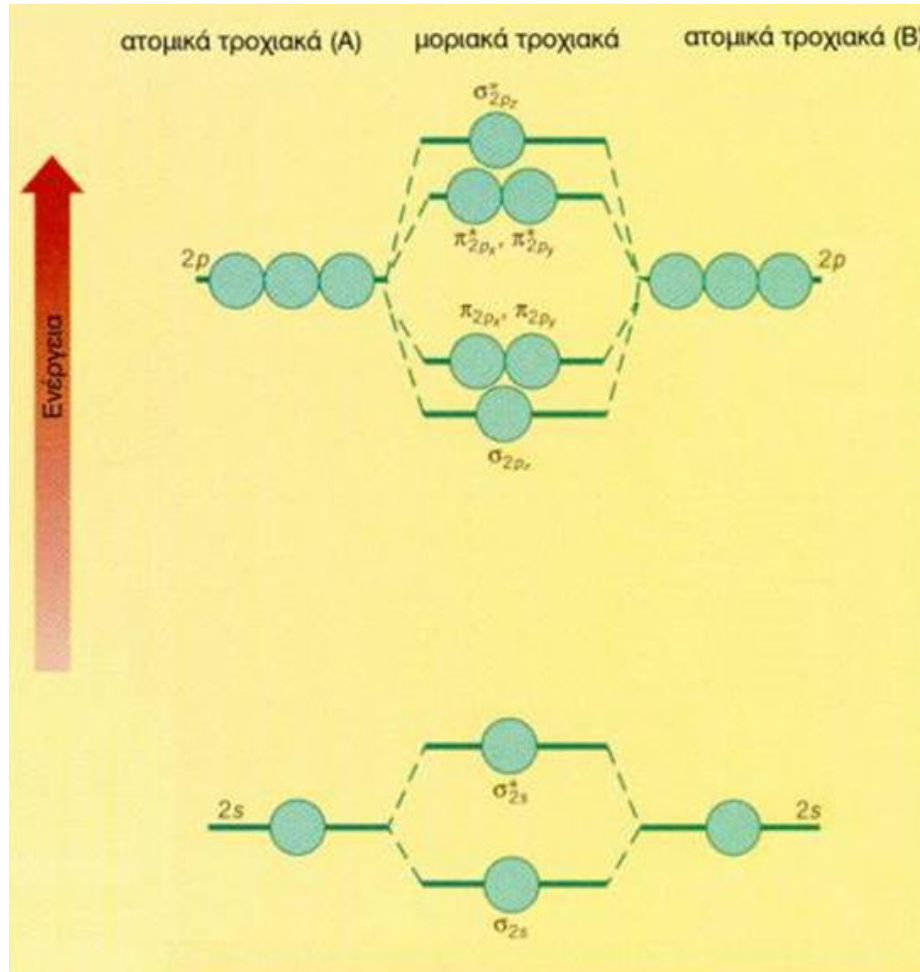


➤ Ηλεκτρονιακή δομή του HF: $(1s_F)^2(1s_{Li})^2(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$

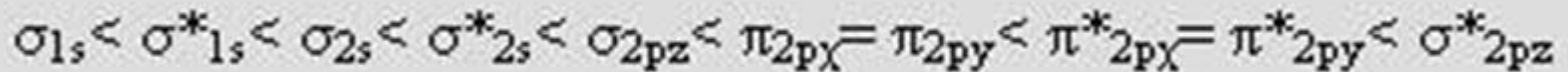
➤ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (2-0) = 1$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2^{ης} περιόδου του Π.Π. με μεγάλη ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ.

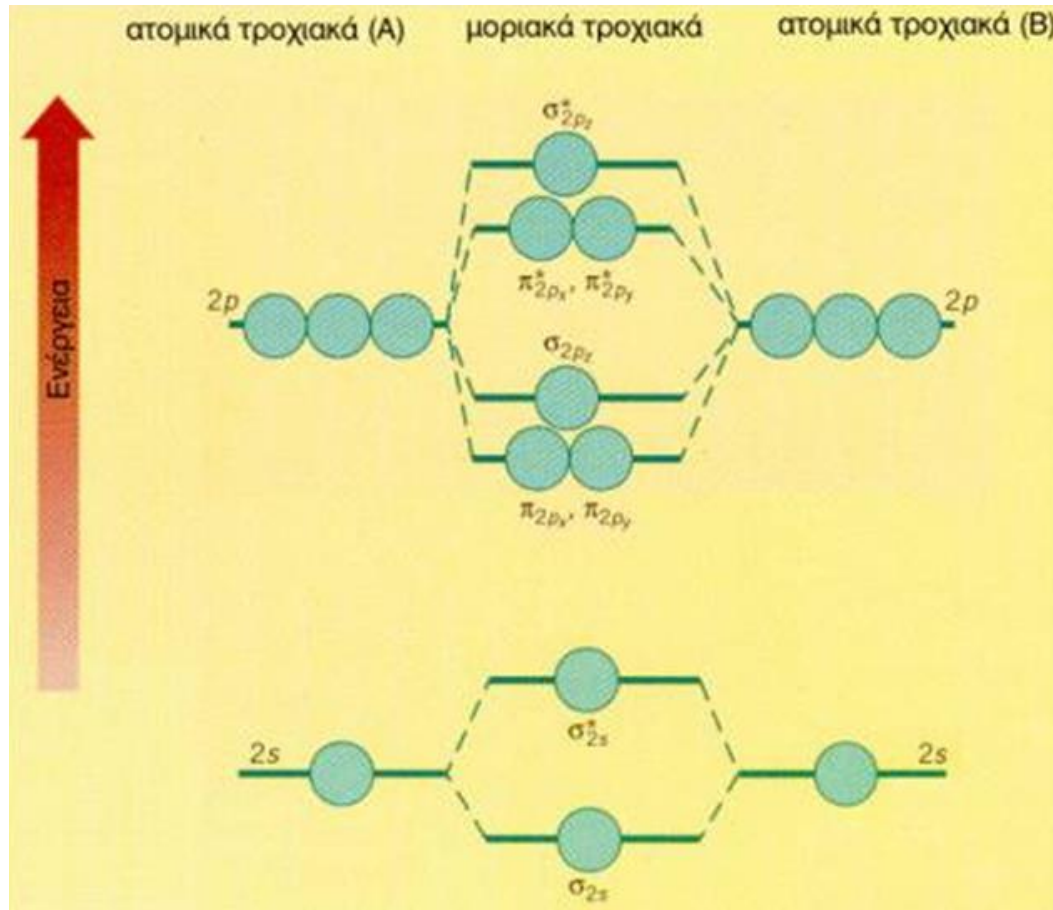


O_2, F_2, Ne_2



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 2^{ης} περιόδου του Π.Π. με μικρή ΔΕ μεταξύ των 2s & 2p ΑΟ (B₂, C₂, N₂), της 3^{ης} και μεγαλύτερης περιόδου του Π.Π.



B₂, C₂, N₂

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_x} = \pi_{2p_y} < \sigma_{2p_z} < \pi_{2p_x}^* = \pi_{2p_y}^* < \sigma_{2p_z}^*$$

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

Τάξη – Μήκος – Ενέργεια δεσμού

❖ Τάξη δεσμού = $\frac{1}{2} (n_b - n_a)$

➤ Όπου n_b = ο αριθμός των δεσμικών e-

n_a = αριθμός αντιδεσμικών e-

✓ Μεγάλη τάξη δεσμού → μικρό μήκος δεσμού → μεγάλη ενέργεια δεσμού (ισχύς δεσμού)

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

- ❖ Ιδιότητες δεσμών ομοιοπυρηνικών διατομικών μορίων της 2^{ης} περιόδου του Π.Π.
- Μεγάλη τάξη δεσμού → μικρό μήκος δεσμού → μεγάλη ενέργεια δεσμού (ισχύς δεσμού)

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		

Μοριακά Τροχιακά

❖ Ασκήσεις

- Με βάση τη θεωρία των μοριακών τροχιακών να σχολιάσετε τις ιδιότητες δεσμού (μήκος και ισχύς) του Cl_2 και του Cl_2^+ .
- 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;
- 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 ${}_7\text{N}$, ${}_8\text{O}$, ${}_3\text{Li}$.
- 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 τα μοριακά ιόντα N_2^- και N_2^{2-} ; Η εξήγηση να δοθεί με βάση τη θεωρία των ΜΟ. 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;

Μοριακά Τροχιακά

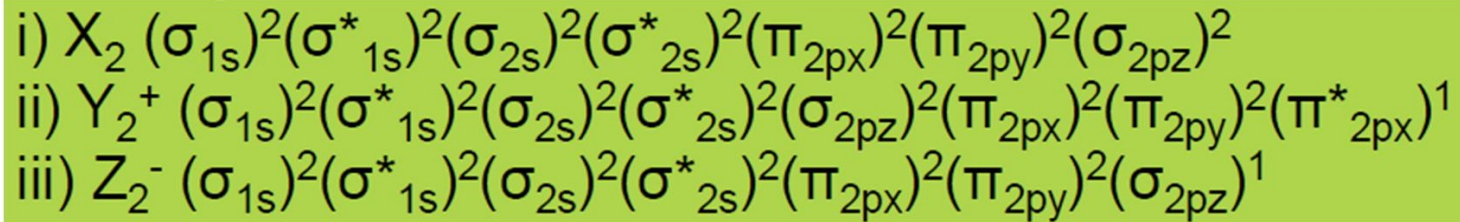
❖ Ασκήσεις

- Η ενέργεια ιοντισμού του O_2 είναι μικρότερη από την ενέργεια ιοντισμού του ατομικού O . Το αντίθετο αληθεύει για τις ενέργειες ιοντισμού του N_2 και του ατομικού N . Εξηγήστε τη συμπεριφορά αυτή βάσει των ενεργειακών διαγραμμάτων μοριακών τροχιακών των O_2 και N_2 .
- Γιατί η απαιτούμενη ενέργεια διάσπασης του μορίου O_2 σε άτομα είναι μεγαλύτερη γι' αυτήν που απαιτείται για την διάσπαση του F_2 ;
- Εφαρμόζοντας τη θεωρία των ΜΟ, προσδιορίστε την ηλεκτρονιακή δομή της πρώτης διεγερμένης ηλεκτρονικής κατάστασης του N_2 . Ποιες διαφορές αναμένονται στις ιδιότητες της διεγερμένης κατάστασης του N_2 σε σχέση με τις ιδιότητες της θεμελιώδους κατάστασης;

Μοριακά Τροχιακά

❖ Ασκήσεις

- Ταυτοποιήστε το στοιχείο X, Y, Z της δεύτερης περιόδου του Π.Π. το οποίο, ως διατομικό μόριο ή ιόν έχει την ακόλουθη ηλεκτρονιακή διάταξη σθένους. 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;

Μοριακά Τροχιακά

❖ Ασκήσεις

- Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα MO για το μόριο CO. Υπολογίστε με τη βοήθεια αυτών των διαγραμμάτων την τάξη δεσμού των ενώσεων: α) CO, β) CO⁺, γ) CO⁻. Ποιες από αυτές είναι παραμαγνητικές;
- Ποιο από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα περιμένετε να είναι παραμαγνητικά; (α) NO, (β) NF⁻, (γ) O₂²⁻, (δ) Ne₂²⁺, (ε) CN, (στ) C₂²⁺.
- Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα MO για τα CF και CF⁻ και με βάση αυτά να δικαιολογήσετε τα αντίστοιχα μήκη δεσμών 128 pm και 139 pm.