Μοριακά Τροχιακά

❖ Ασκήσεις

- 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.

- 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 Χ, Υ, Ζ 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).

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

- 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;

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

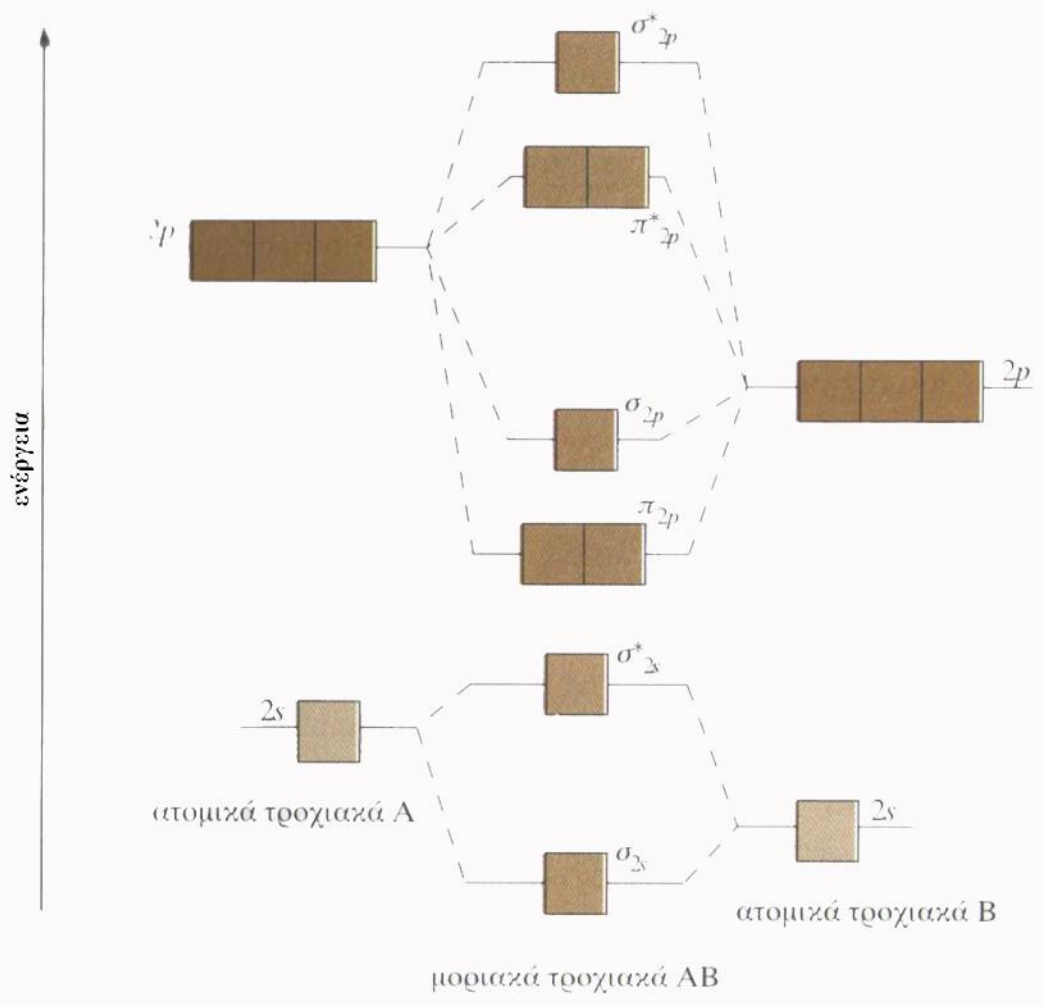
❖ **Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια ή ιόντα (πολικοί δεσμοί)**

- 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 (MO)

❖ **Ετεροπυρηνικά διατομικά μόρια ή ιόντα AB (πολικοί δεσμοί) με το B να είναι ηλεκτραρνητικότερο του A**

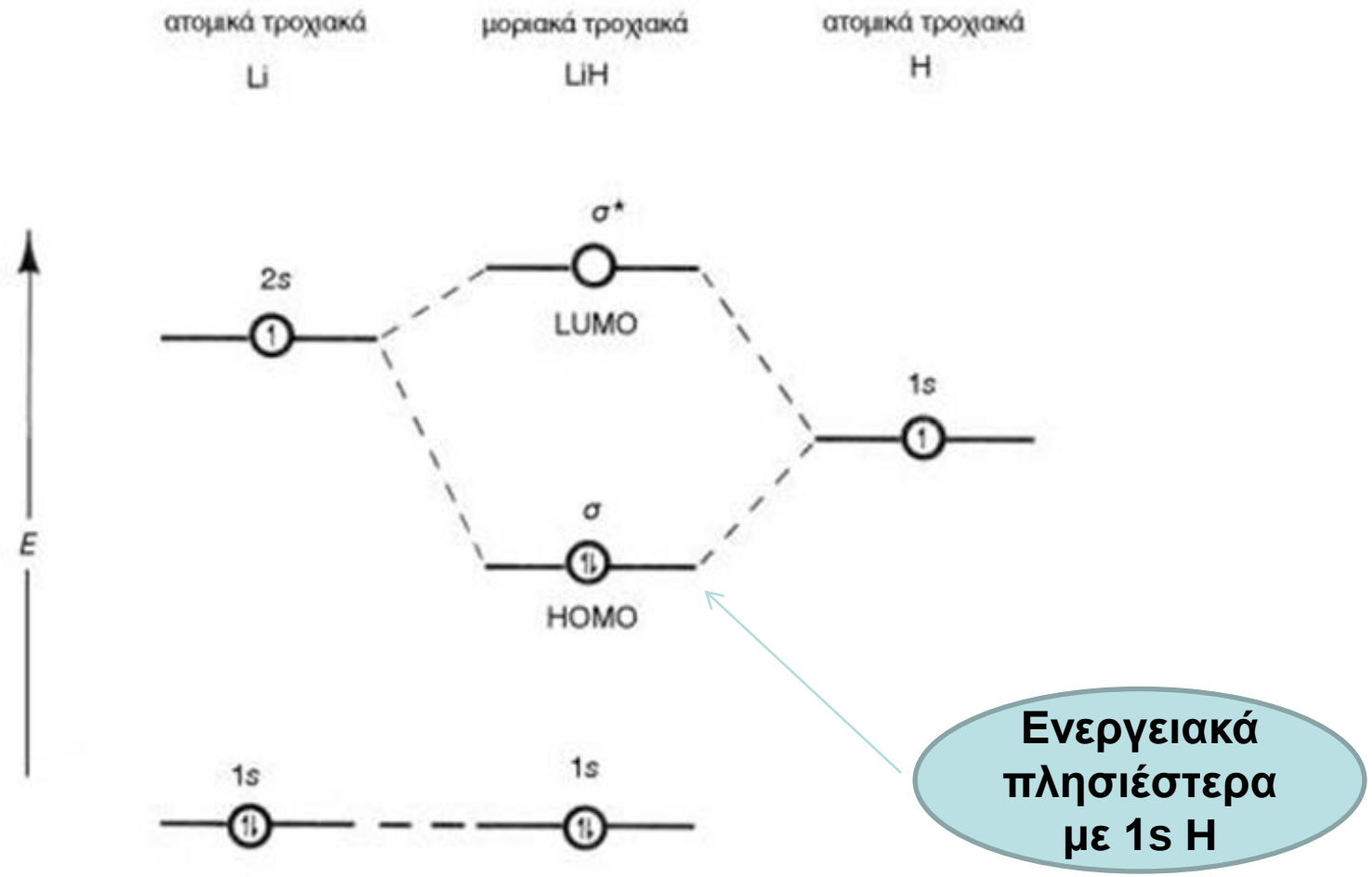


όπως

B_2, C_2, N_2

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

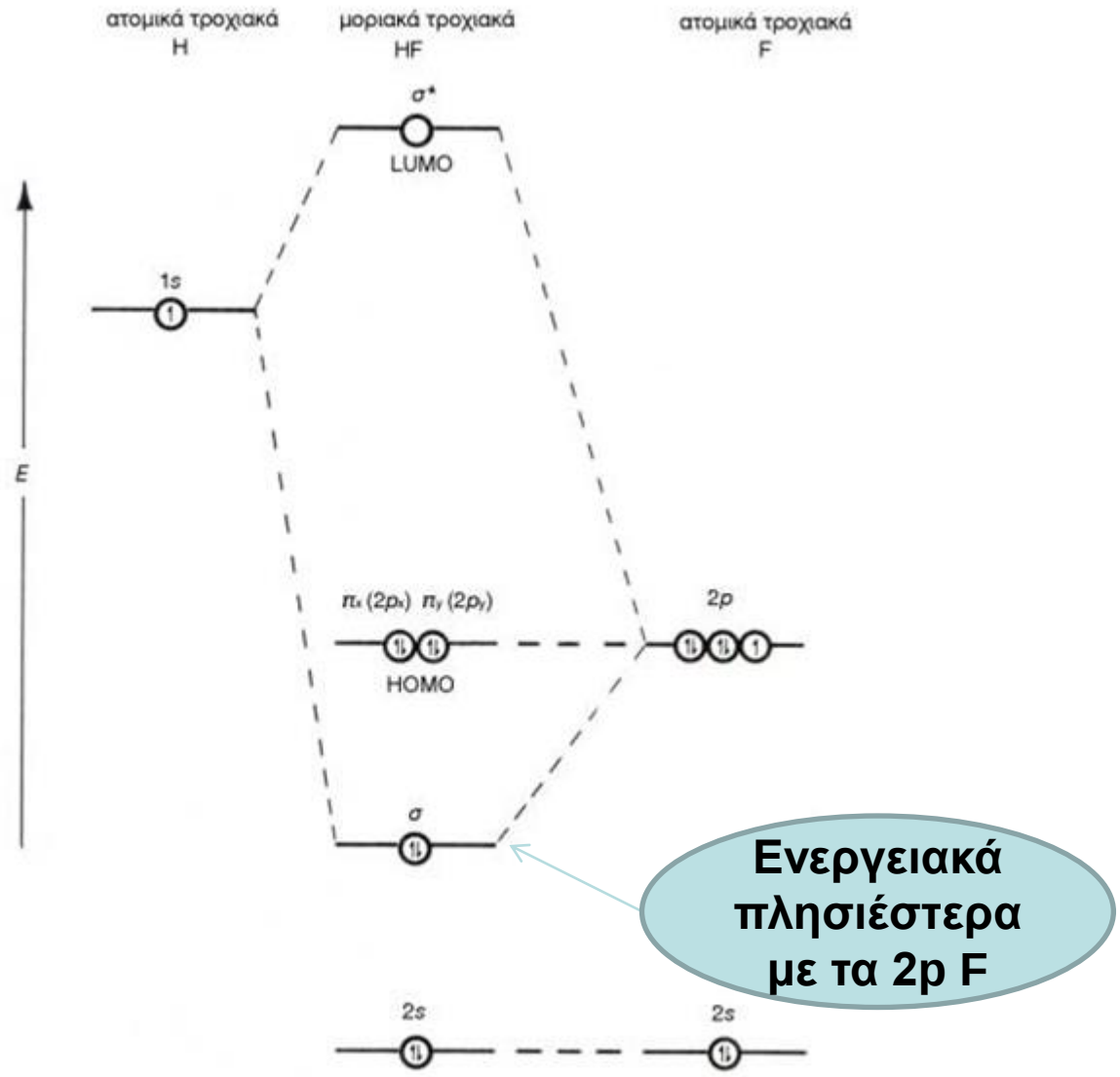
❖ **Μόριο LiH**



- Ηλεκτρονιακή δομή του LiH: $(1s)^2(\sigma)^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (2-0) = 1**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

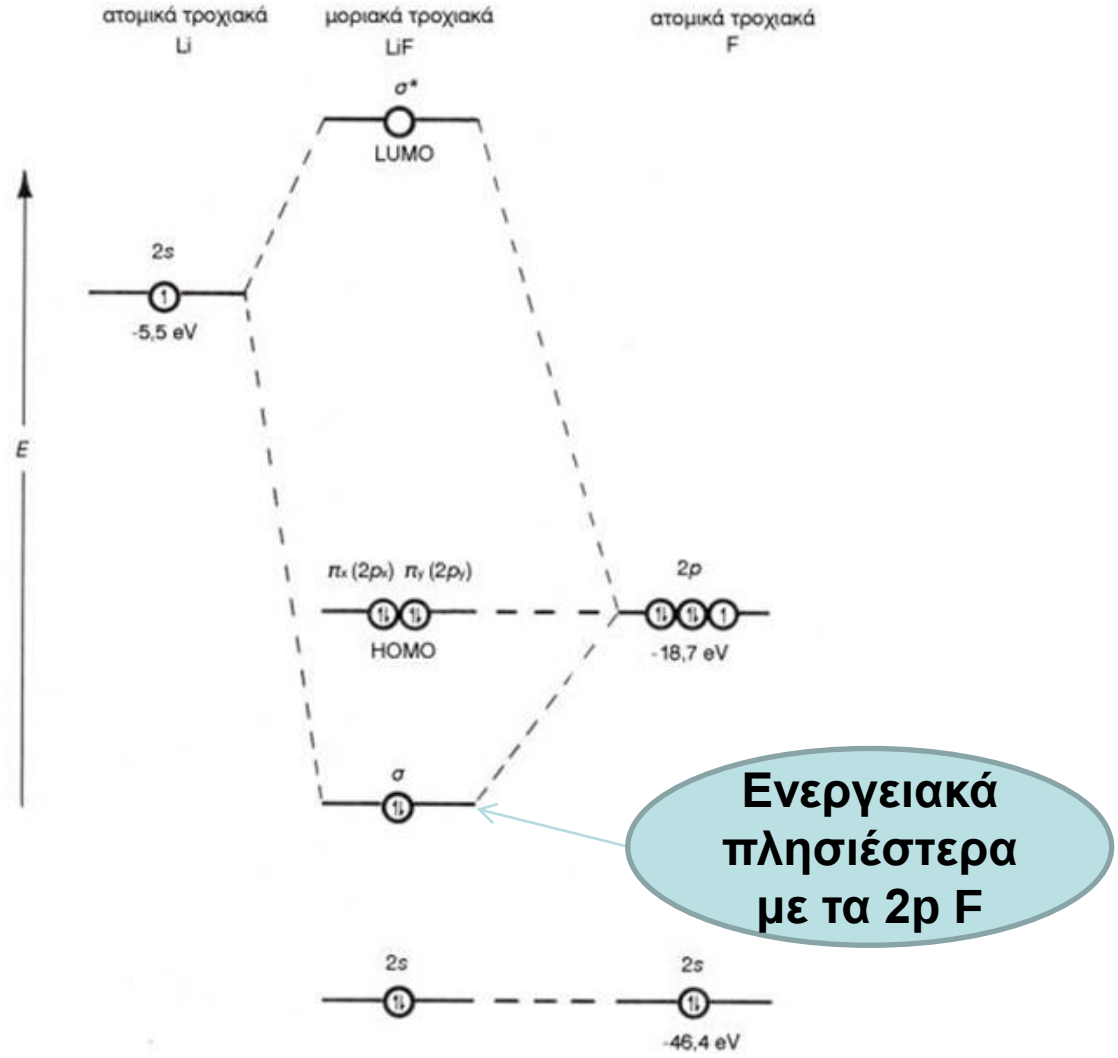
❖ **Μόριο HF**



- Ηλεκτρονιακή δομή του HF: $(1s)^2(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (2-0) = 1**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο LiF**



- Ηλεκτρονιακή δομή του HF: $(1s_F)^2(1s_{Li})^2(2s)^2(\sigma)^2(2p_x)^2(2p_y)^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (2-0) = 1**

Μοριακά Τροχιακά

❖ Ασκήσεις

- Σχεδιάστε τα ενεργειακά διαγράμματα ΜΟ 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) O_2^{2-}, (δ) Ne_2^{2+}, (ε) CN, (στ) C_2^{2+}.

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

Μέταλλα

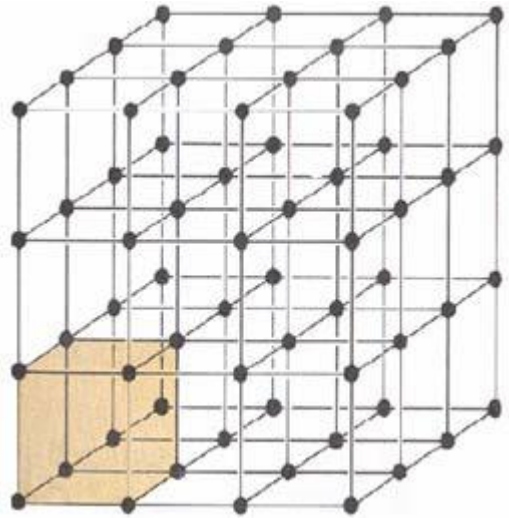
❖ Οι ιδιότητες των μετάλλων οφείλονται στη φύση και την ισχύ του μεταλλικού δεσμού.

➢ Κοινές Ιδιότητες Μετάλλων

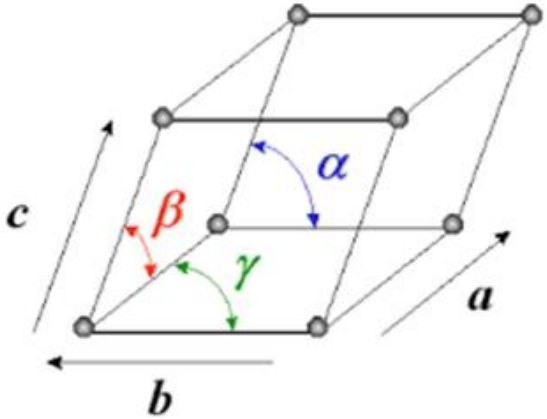
- ✓ Είναι πολύ καλοί αγωγοί τόσο της θερμότητας όσο και του ηλεκτρισμού
- ✓ Έχουν χαμηλή ενέργεια ιοντισμού
- ✓ Έχουν χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη
- ✓ Είναι όλκιμα και ελατά
- ✓ Έχουν υψηλά σημεία τήξης και ζέσης
- ✓ Έχουν μεγάλη πυκνότητα
- ✓ Σχηματίζουν πολύ εύκολα κράματα (στερεά διαλύματα) με άλλα μέταλλα
- ✓ Είναι κρυσταλλικά υλικά

Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Τα μέταλλα είναι κρυσταλλικά υλικά στην στερεά κατάσταση. Τα άτομά τους τοποθετούνται σε μια τρισδιάστατη, κανονική και συμμετρική διάταξη που επαναλαμβάνεται στο χώρο. Το τρισδιάστατο αυτό δίκτυο είναι γνωστό ως κρυσταλλικό πλέγμα. Το μικρότερο τμήμα του κρυσταλλικού πλέγματος το οποίο διατηρεί όλα τα χαρακτηριστικά του όλου πλέγματος ονομάζεται **μοναδιαία κυψελίδα**.



Κρυσταλλικό πλέγμα

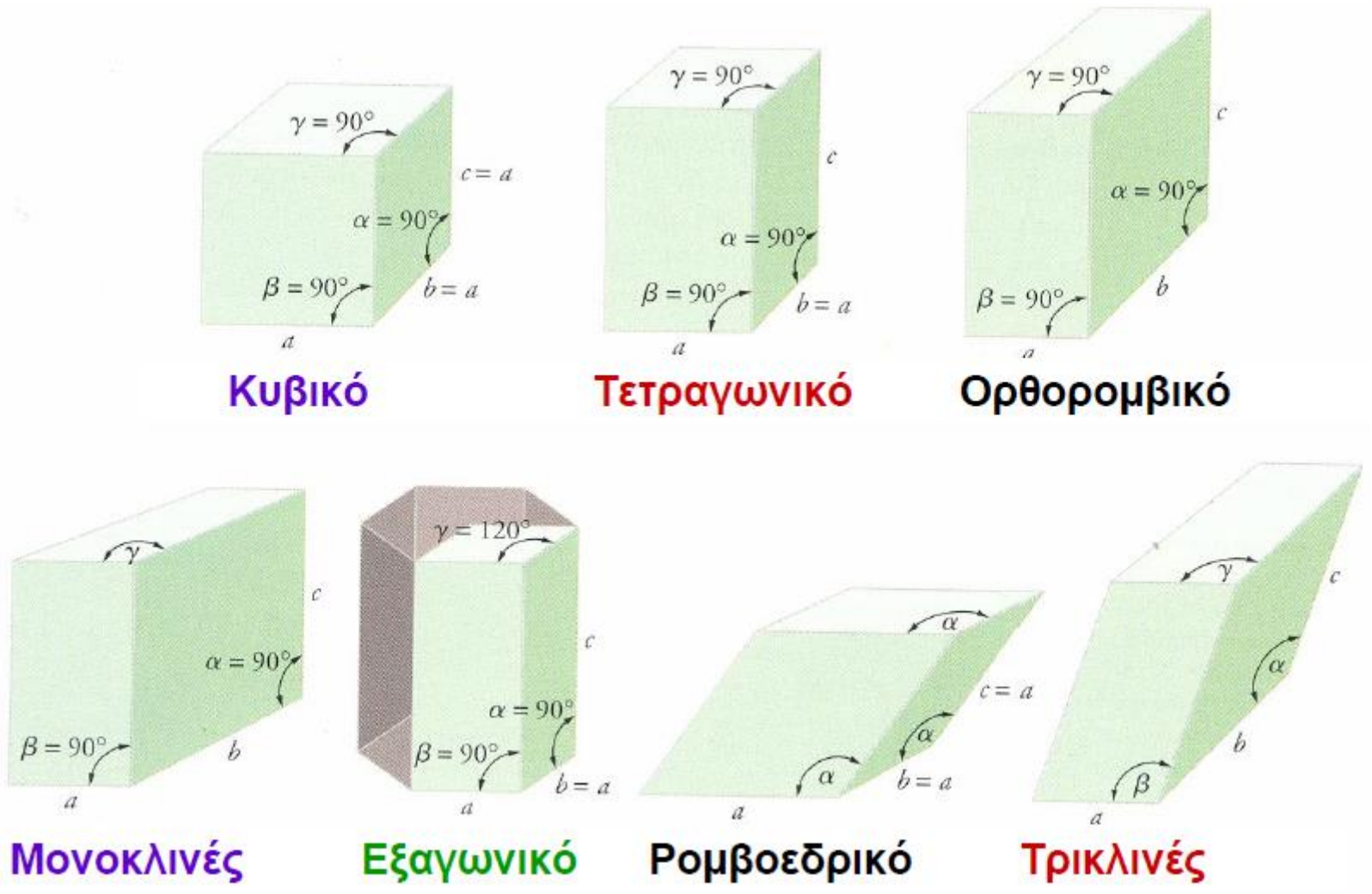


Μοναδιαία κυψελίδα

Η μοναδιαία κυψελίδα καθορίζεται αν είναι γνωστές οι τρεις ακμές a, b, c, και οι τρεις γωνίες α, β και γ.

Κρυσταλλικά Συστήματα

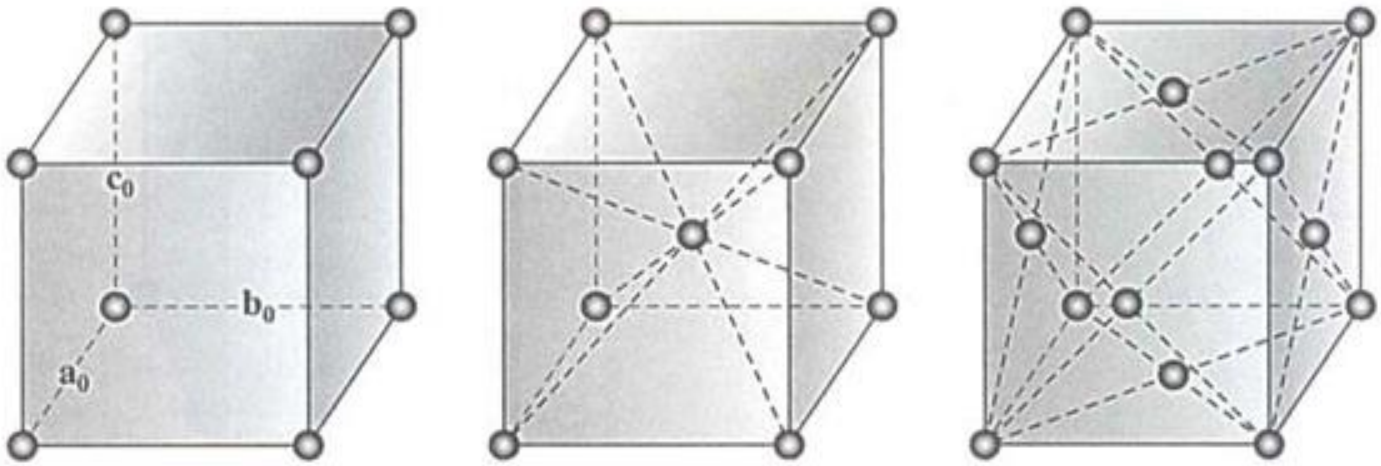
❖ Τα κρυσταλλικά στερεά με βάση τις διαστάσεις a, b, c και τις γωνίες α, β, γ της μοναδιαίας κυψελίδας τους κατατάσσονται σε 7 κρυσταλλικά συστήματα.



Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Με αυτά τα 7 κρυσταλλικά συστήματα συνδέονται 14 διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα.

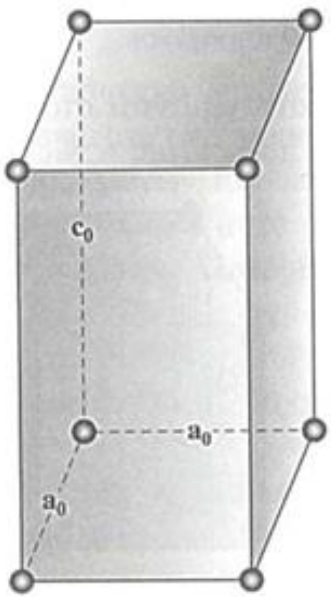
- Το **κυβικό σύστημα** περιλαμβάνει τρία κρυσταλλικά πλέγματα με σταθερές **a=b=c** και **α=β=γ=90º**. Αυτά είναι α) το απλό (sc), β) το χωροκεντρωμένο (bcc) και γ) το εδροκεντρωμένο (fcc).



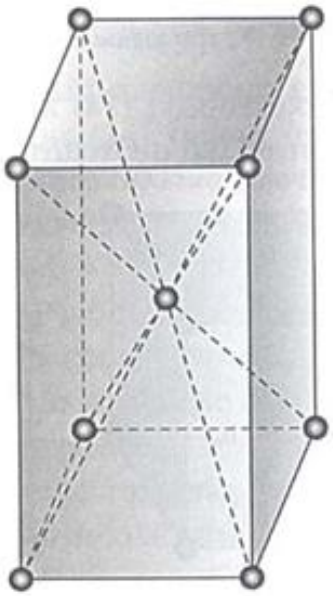
sc bcc fcc

Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Το **τετραγωνικό σύστημα** εμφανίζει **δύο πλέγματα** με σταθερές **a=b≠c** και **α=β=γ=90º**, το **απλό (st)** και το **χωροκεντρωμένο (bct)**.



st



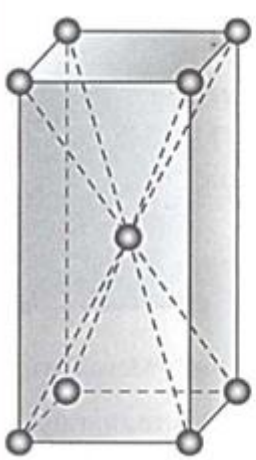
bct

Κρυσταλλικά Πλέγματα

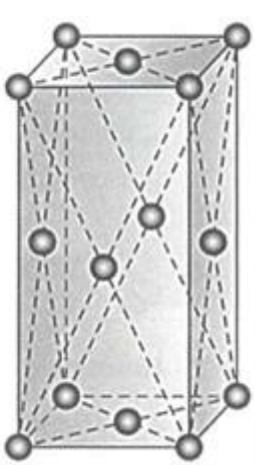
- Το **όρθορομβικό σύστημα** περιλαμβάνει **τέσσερις τύπους** πλεγμάτων με σταθερές **a≠b≠c** και **α=β=γ=90º**, α) το **απλό (sor)**, β) το **μονοεδρικά κεντρωμένο (mfcor)**, γ) το **χωροκεντρωμένο (bcor)** και δ) το **εδροκεντρωμένο (fcor)**.

sor

mfcor



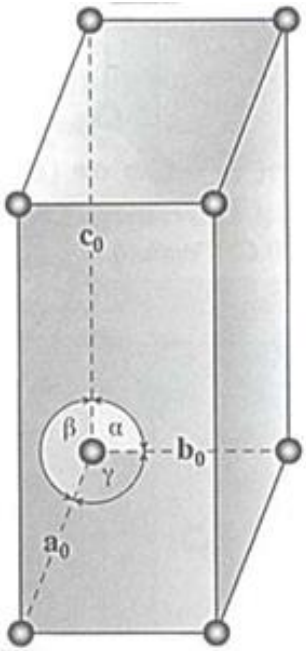
bcor



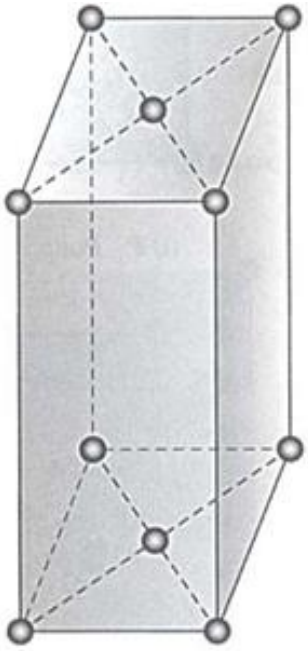
fcor

Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Το **μονοκλινές σύστημα** περιλαμβάνει δύο **τύπους** πλεγμάτων με σταθερές **a≠b≠c** και **α=β=90º, γ≠90º**, α) το **απλό (sm)**, και το β) το **μονοεδρικά κεντρωμένο (mfcm)**.



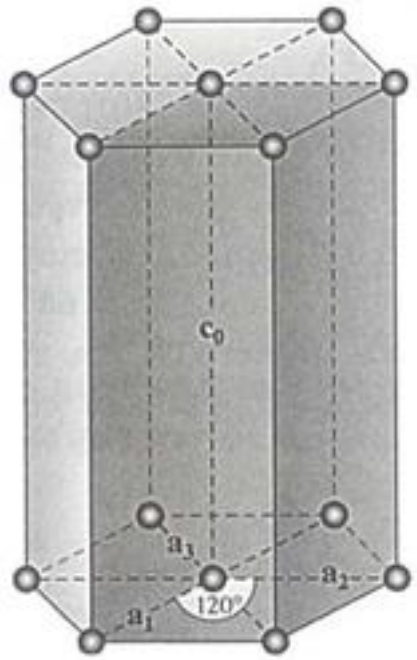
sm



mfcm

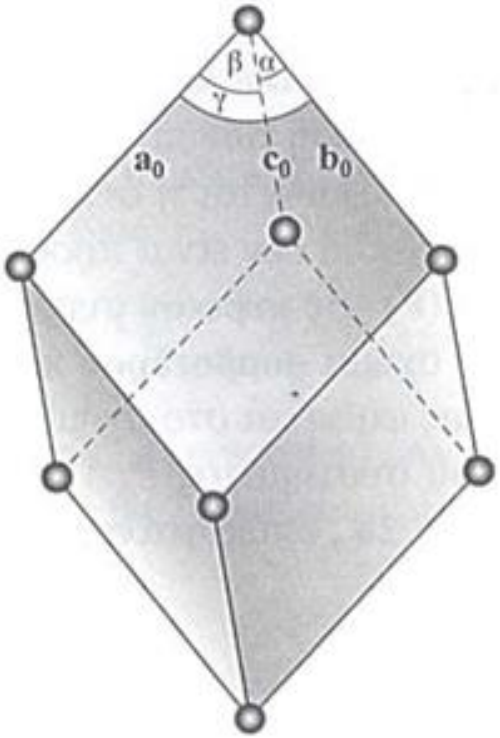
Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Το **εξαγωνικό σύστημα** περιλαμβάνει ένα **κρυσταλλικό πλέγμα** με σταθερές **a=b≠c** και **α=β=90º**, **γ=120º**.



Κρυσταλλικά Πλέγματα

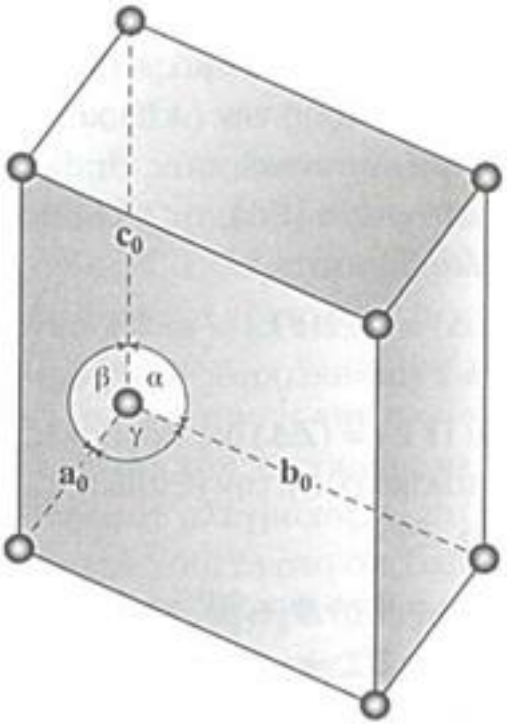
- Το **ρομβοεδρικό σύστημα** περιλαμβάνει ένα απλό κρυσταλλικό πλέγμα (srh) με σταθερές **a=b=c** και **α=β=γ≠90º (≤120º)**.



srh

Κρυσταλλικά Πλέγματα

- Το **τρικλινές σύστημα** περιλαμβάνει **μόνο το απλό πλέγμα (str)** με σταθερές **a≠b≠c** και **α≠β≠γ≠90º**.



str

Κρυσταλλική Δομή Μετάλλων

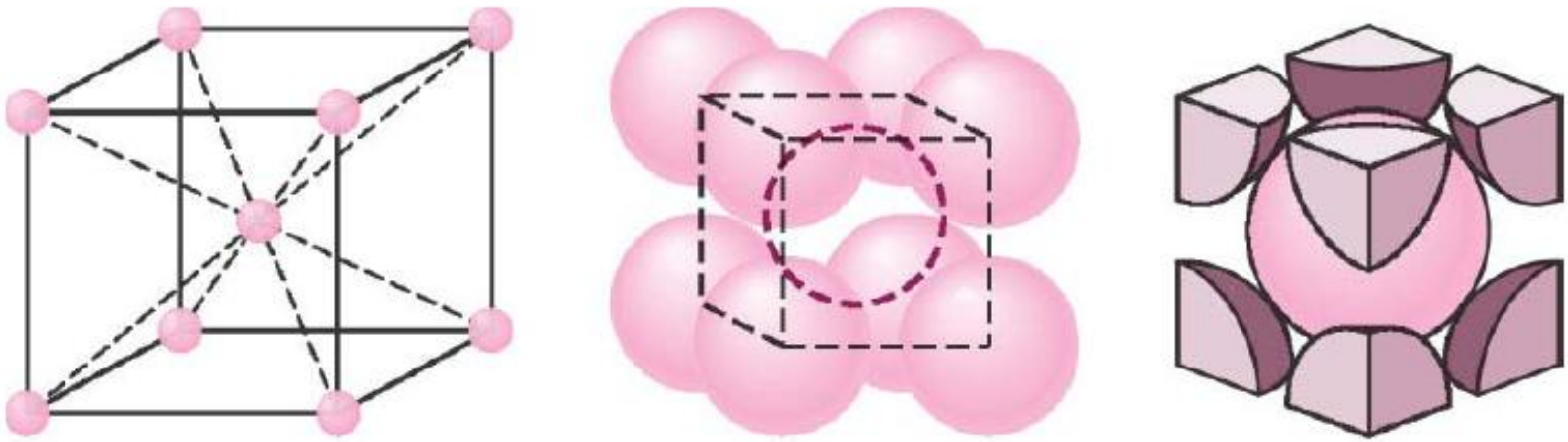
- Τα περισσότερα μέταλλα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος εμφανίζουν μια από τις ακόλουθες τρεις κρυσταλλικές δομές:

  - Χωροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (bcc)
  - Εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (fcc) και
  - Εξαγωνική κρυσταλλική δομή μεγίστης πυκνότητας (hcp)

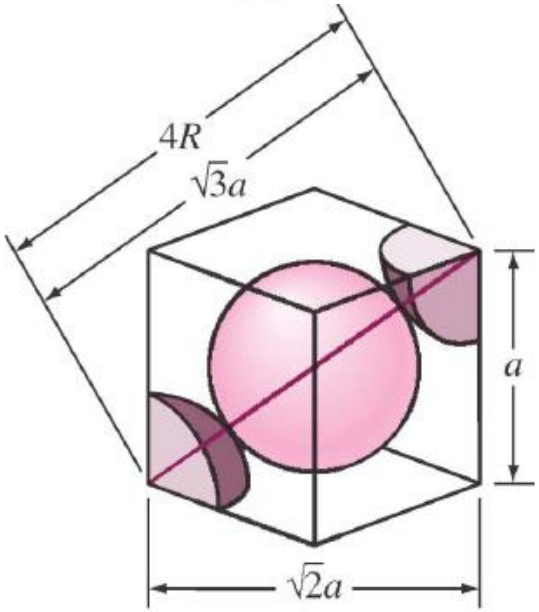
- Και τα τρία αυτά κρυσταλλικά συστήματα αντιστοιχούν σε δομές πυκνότατης συσσώρευσης ατόμων μέσα στη μοναδιαία κυψελίδα και αυτό έχει ως συνέπεια κατά κανόνα τα μέταλλα να εμφανίζουν μεγάλη πυκνότητα.

  - Βαρέα μέταλλα : πυκνότητα> 5 g/cm^3
  - Ελαφρότερο μέταλλο το Li με μία πυκνότητα 0,534 g/cm^3
  - Βαρύτερο μέταλλο το Ir με μία πυκνότητα 22,56g/cm^3

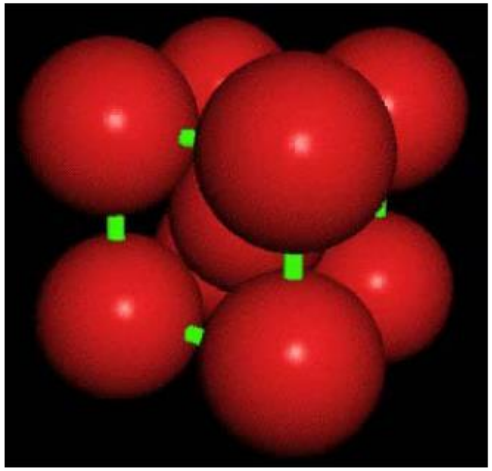
Χωροκεντρωμένη Κυβική Δομή (bcc)



(a) (b) (c)

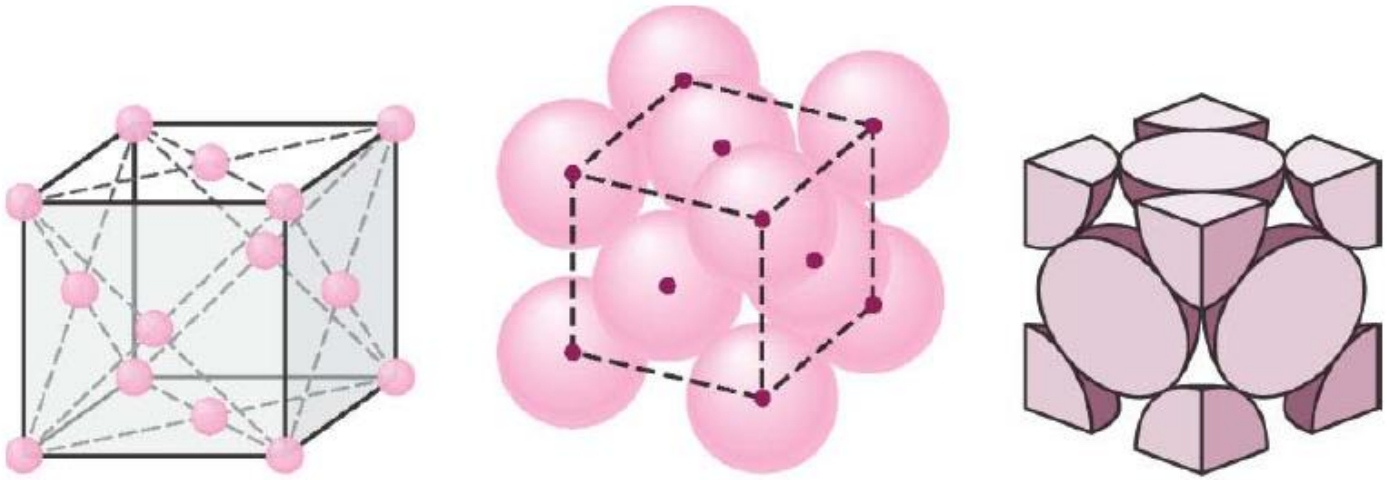


$\sqrt{3}a = 4R$

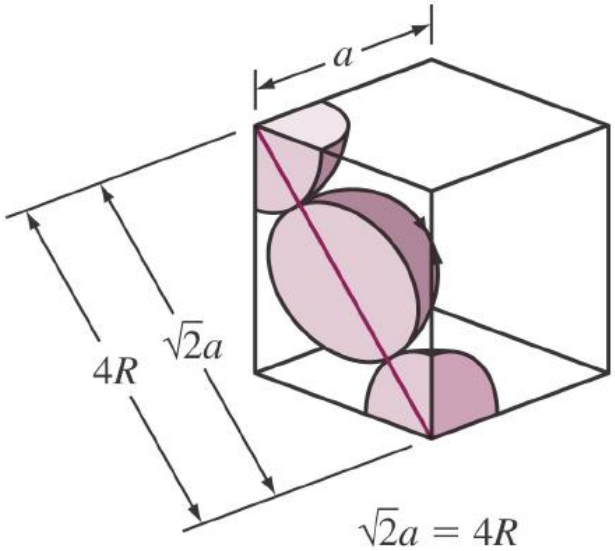


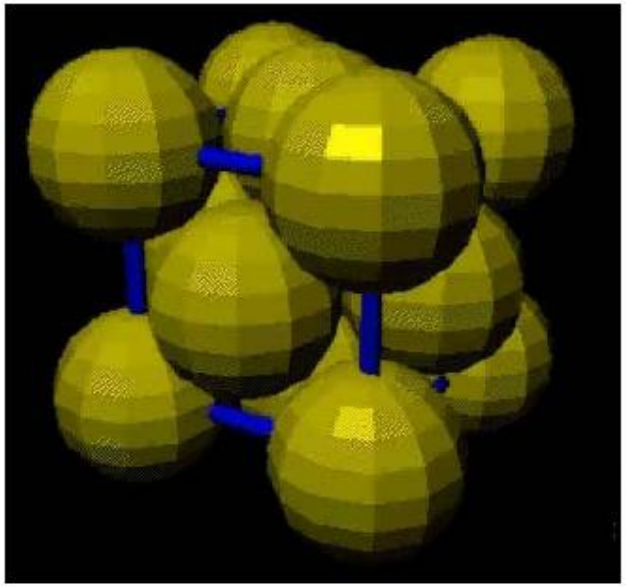
Μηχανική αντοχή

Εδροκεντρωμένη Κυβική Δομή (fcc)



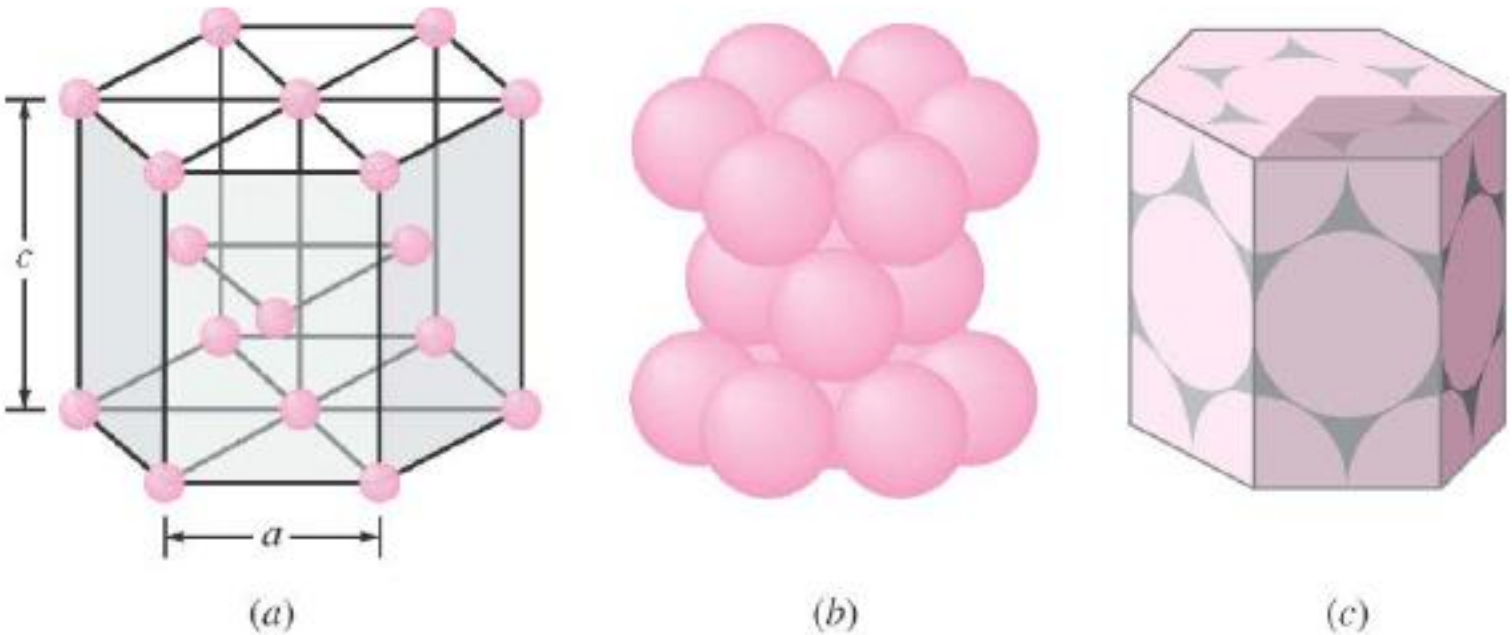
(a) (b) (c)





Ολκιμότητα

Εξαγωνική Δομή Μεγίστης Πυκνότητας (hcp)



Μη σφυρηλατίσιμο

Κρυσταλλικές Δομές Μετάλλων

IA	IIA											IIIA	IVA	VA
Li bcc	Be hcp													
Na bcc	Mg hcp	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	Al ccp		
K bcc	Ca ccp	Sc hcp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn bcc	Fe bcc	Co hcp	Ni ccp	Cu ccp	Zn hcp	Ga or		
Rb bcc	Sr ccp	Y hcp	Zr hcp	Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh ccp	Pd ccp	Ag ccp	Cd hcp	In bct	Sn bct	
Cs bcc	Ba bcc	La hcp	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir ccp	Pt ccp	Au ccp	Hg rh	Tl hcp	Pb ccp	Bi rh

bcc = χωροκεντρωμένη κυβική δομή

ccp ≡ fcc = εδροκεντρωμένη κυβική δομή (ή κυβική δομή μεγίστης πυκνότητας

hcp = Εξαγωνική δομή μεγίστης πυκνότητας

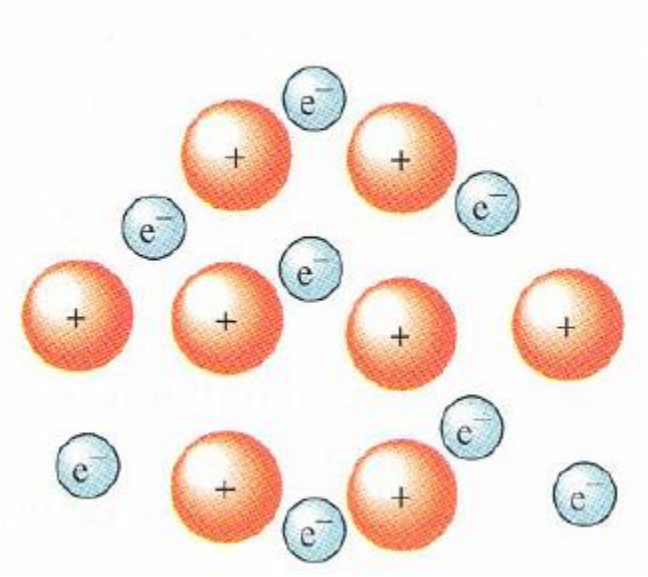
bct = Χωροκεντρωμένη τετραγωνική δομή

or = Ορθορομβική δομή

rh = Ρομβοεδρική δομή

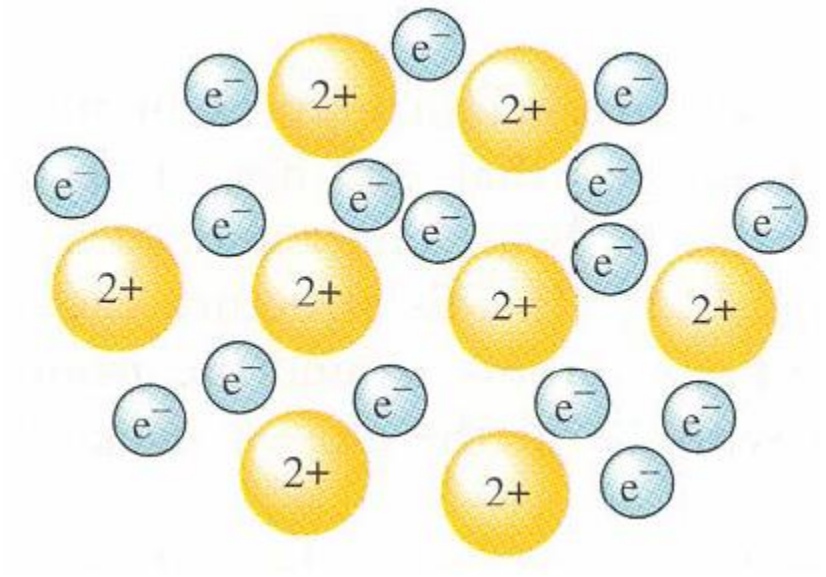
Μεταλλικός Δεσμός

- Ο μεταλλικός δεσμός είναι ένας ισχυρός δεσμός, γι' αυτό τα περισσότερα μέταλλα έχουν υψηλά σημεία τήξεως.
- Τα μέταλλα αποτελούνται από θετικά ιόντα τα οποία βρίσκονται μέσα σε ένα «αέριο ηλεκτρονίων», το λεγόμενο «**ηλεκτρονιακό νέφος**» (απεντοπισμός ηλεκτρονίων).



Αλκαλικό μέταλλο

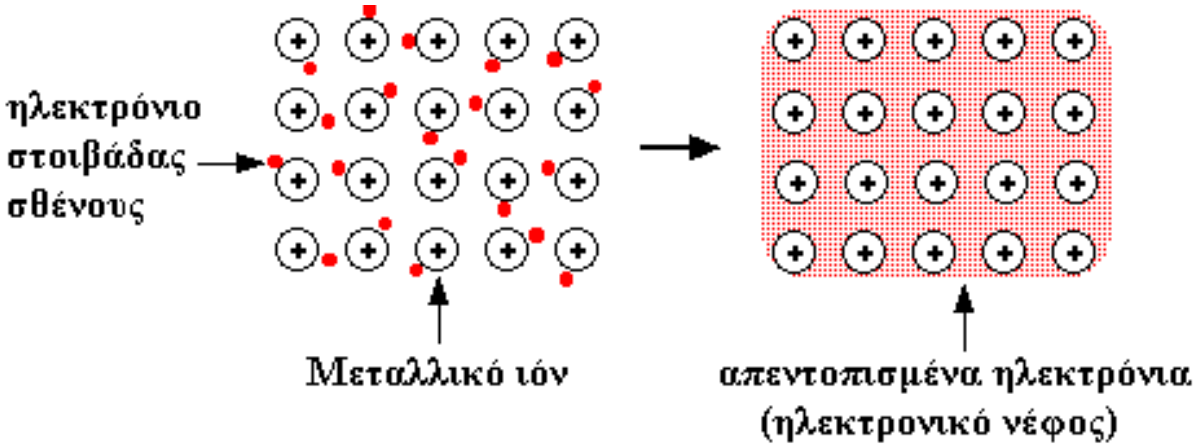
με ένα e- σθένους



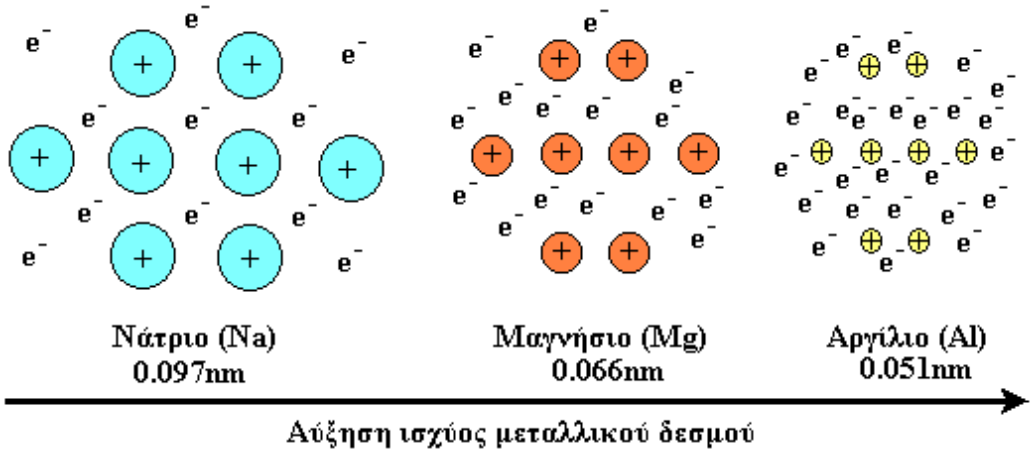
Αλκαλική γαία

με δύο e- σθένους

Μεταλλικός Δεσμός



- Ο μεταλλικός δεσμός οφείλει την ύπαρξη του σε ισχυρές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης.

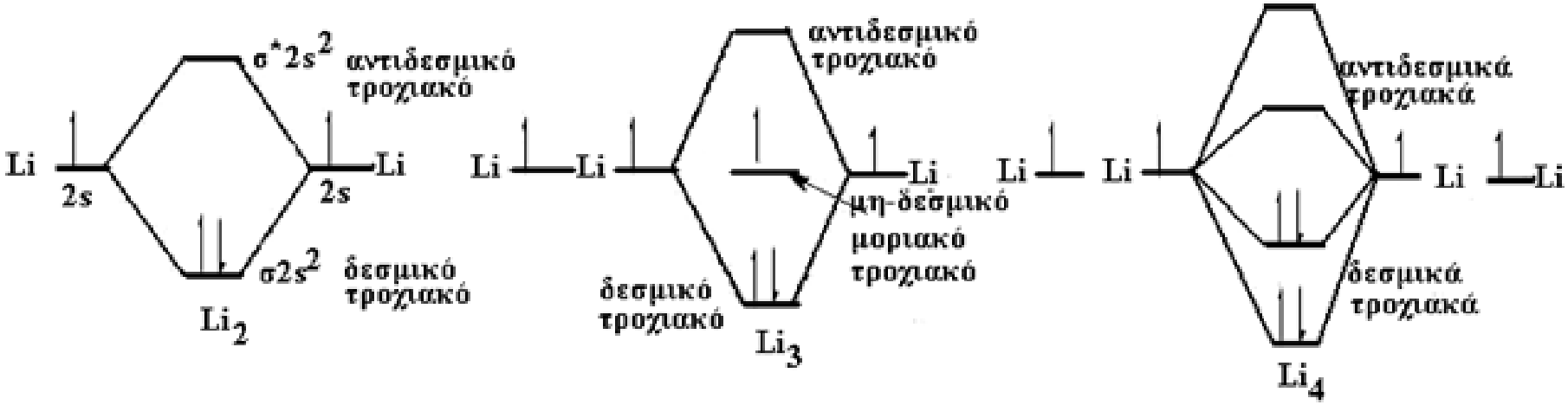


- Η ισχύς του μεταλλικού δεσμού αυξάνει καθώς μειώνεται το μέγεθος του ατόμου και αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους του μετάλλου.

Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

❖ Η θεωρία ζώνης αποτελεί στην ουσία εφαρμογή της θεωρίας μοριακών τροχιακών στα μέταλλα

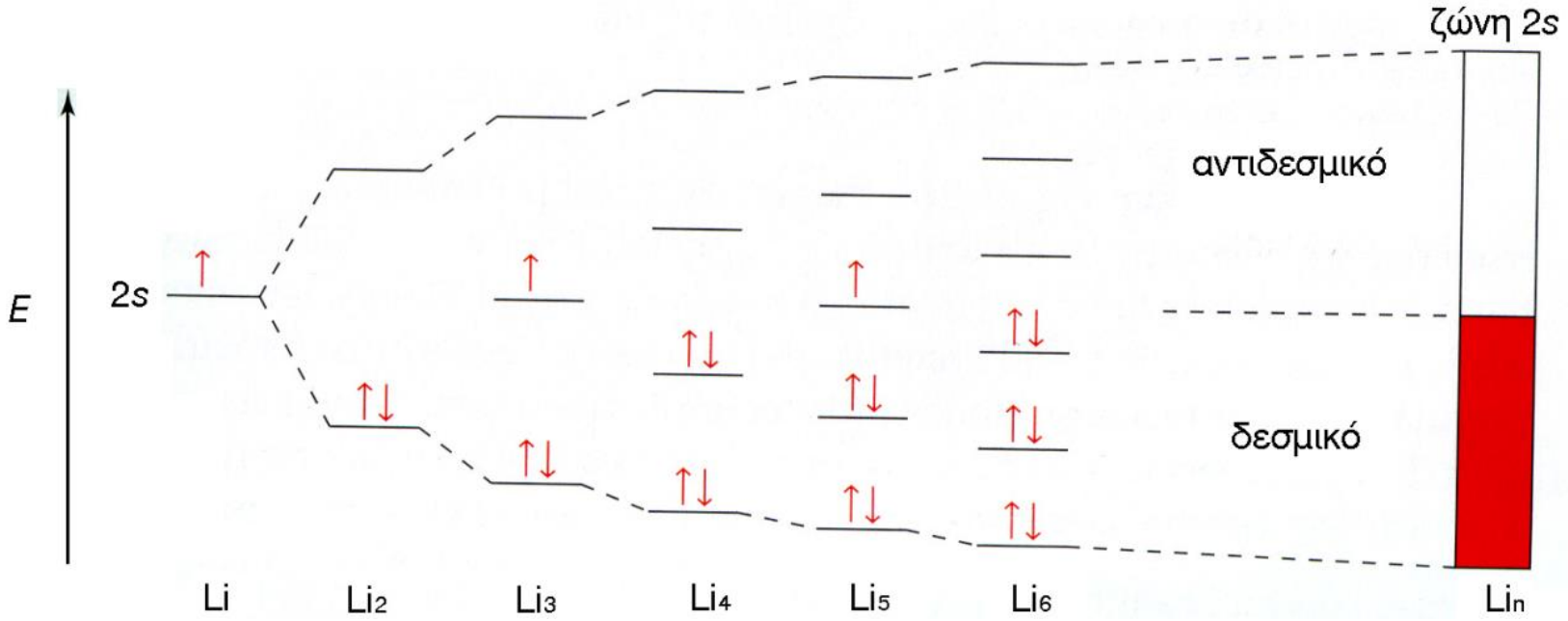
Li: [He]$2s^1 2p^o$



Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

➢ Ο αριθμός των ενεργειακών επιπέδων αυξάνεται μέχρι που τα επίπεδα συγχωνεύονται σε μια συνεχή ταινία ή ζώνη ενεργειών.

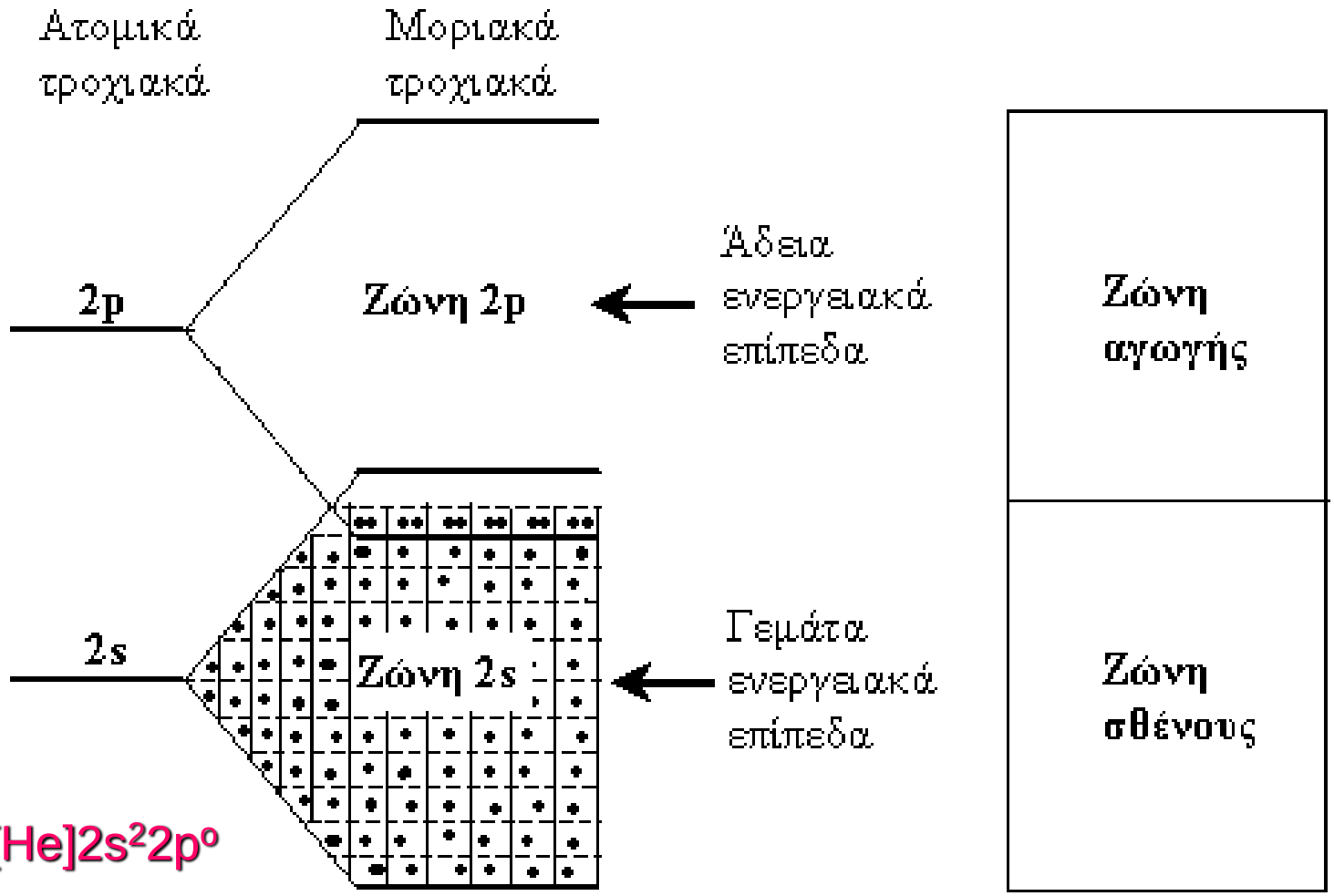
➢ Η ταινία 2s *είναι ημισυμπληρωμένη ⇒ δυνατότητα κίνησης e- στον κενό χώρο της ταινίας ⇒ ερμηνεία ηλεκτρικής αγωγιμότητας.*



Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

- Σχηματισμός των ταινιών 2s και 2p στο μεταλλικό Be.

- Οι ταινίες 2s και 2p αλληλοεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα να μπορεί να υπάρξει ροή e- ⇒ ερμηνεία ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Be: [He]$2s^2 2p^0$

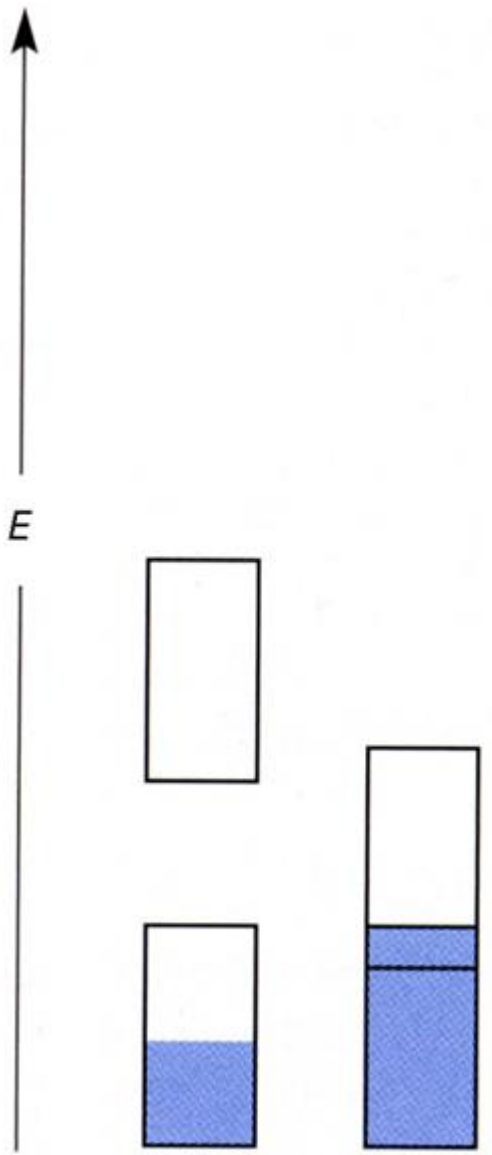
Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

- Στους μεταλλικούς αγωγούς

- είτε η ζώνη σθένους είναι μερικώς συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια (πχ. περίπτωση λιθίου, νατρίου κλπ.)

- ή οι ζώνες σθένους και αγωγής αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους (πχ. περίπτωση Βηρυλλίου).

- Σε αυτές τις περιπτώσεις δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στα άδεια και τα γεμάτα μοριακά τροχιακά και συνεπώς η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τα γεμάτα στα άδεια μοριακά τροχιακά μπορεί να γίνει πολύ εύκολα



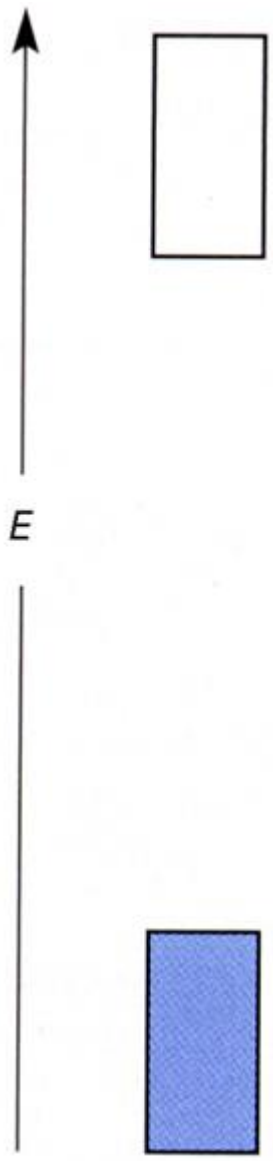
Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

- **Στους μονωτές** η ζώνη σθένους είναι γεμάτη.

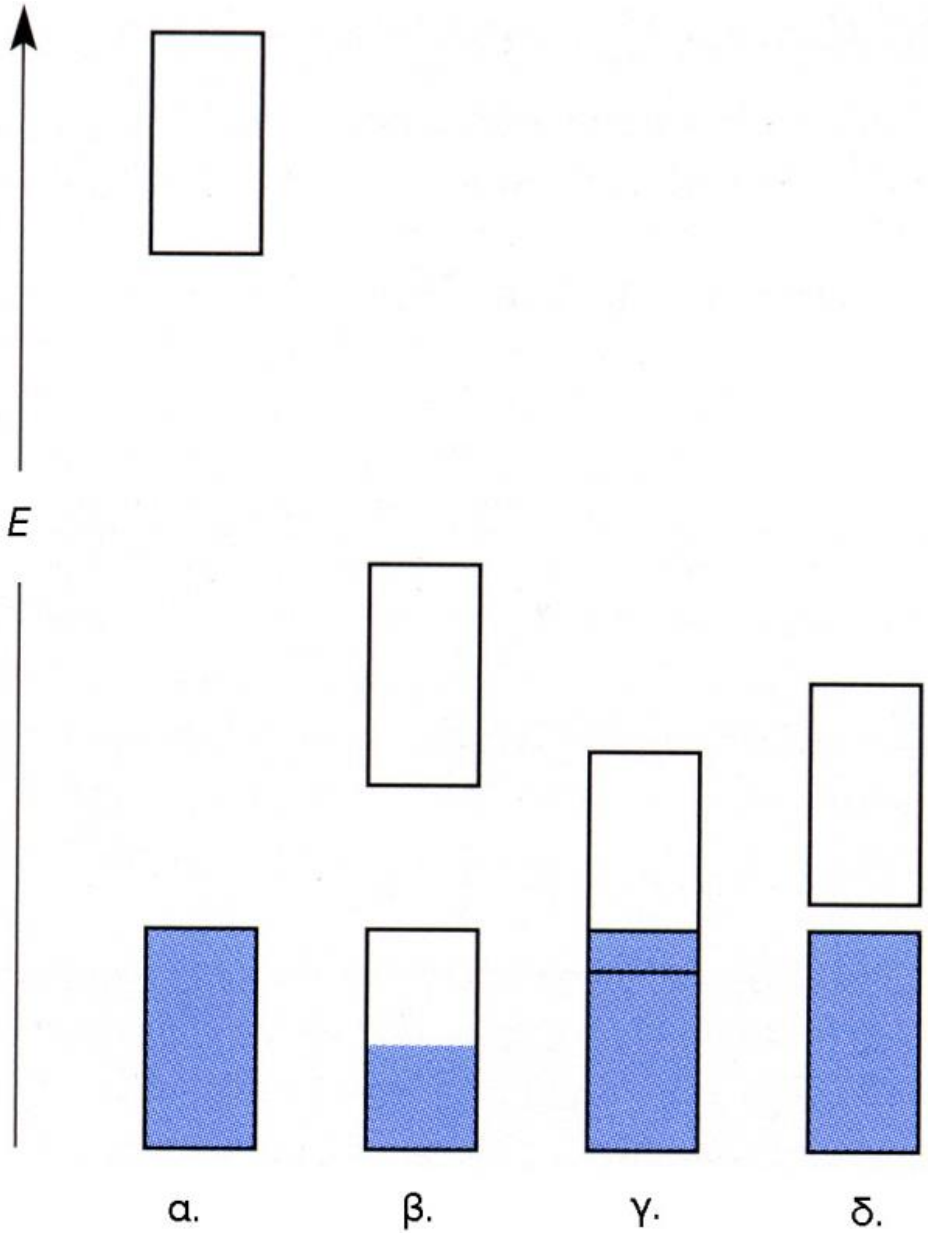
- Δεν υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά για να μεταβούν σε αυτά ηλεκτρόνια προκαλώντας αγωγιμότητα.

- Επιπλέον, υπάρχει σημαντικό ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη ζώνη σθένους και την επόμενη άδεια ζώνη μοριακών τροχιακών.

- Τα ηλεκτρόνια δεν μπορούν να προωθηθούν σε άδεια μοριακά τροχιακά και συνεπώς δεν μπορούν να κινηθούν ελεύθερα άγοντας το ηλεκτρικό ρεύμα.



Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης



Σχηματική ερμηνεία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας υλικών με βάση τη θεωρία των ζωνών.

α. μονωτής,

β. και γ. μεταλλικός αγωγός,

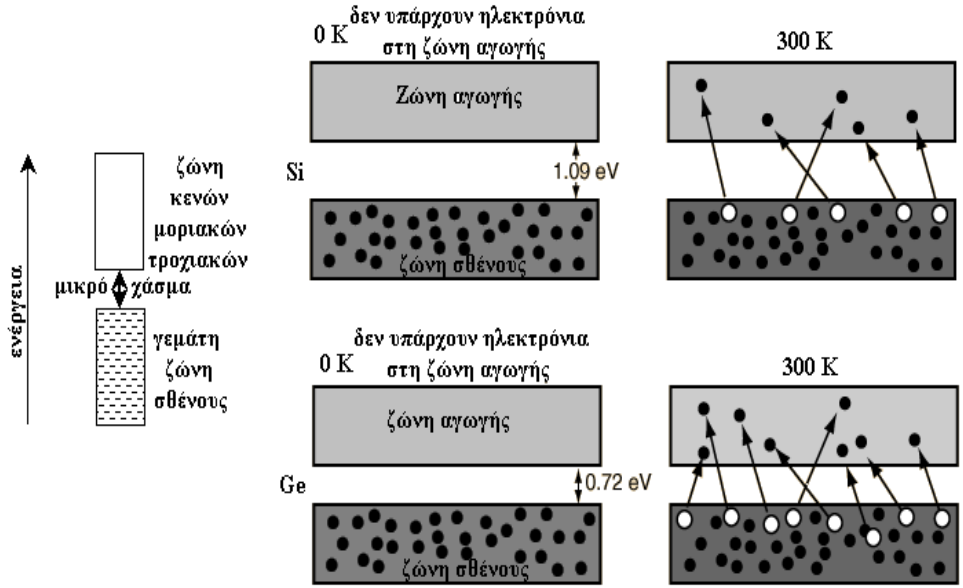
δ. ημιαγωγός

Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

- Οι φυσικοί ημιαγωγοί είναι βασικά μονωτές με αρκετά μικρό ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη ζώνη σθένους και την επόμενη άδεια ζώνη μοριακών τροχιακών.

- Με απορρόφηση θερμικής ενέργειας μπορεί ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων να προωθηθεί από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγής.

- Το προωθημένο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγής αλλά και το εναπομείναν ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους μπορούν να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα.

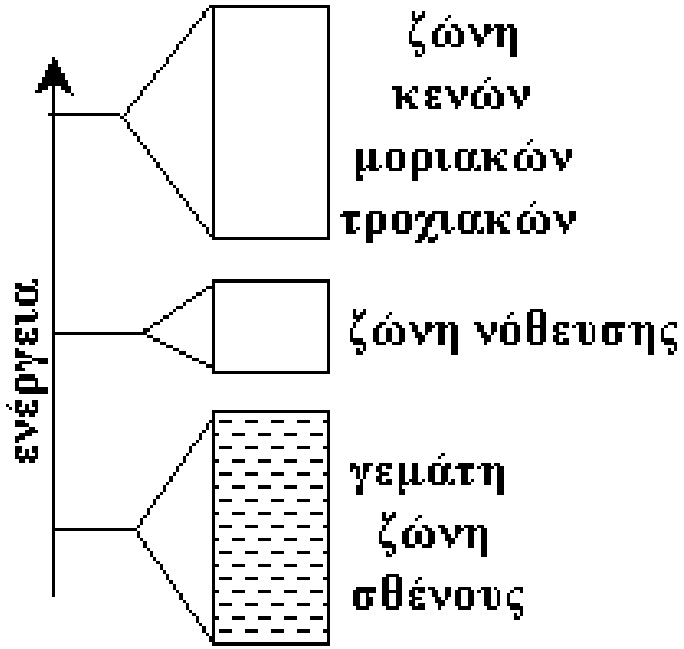


Μεταλλικός Δεσμός – Θεωρία ζώνης

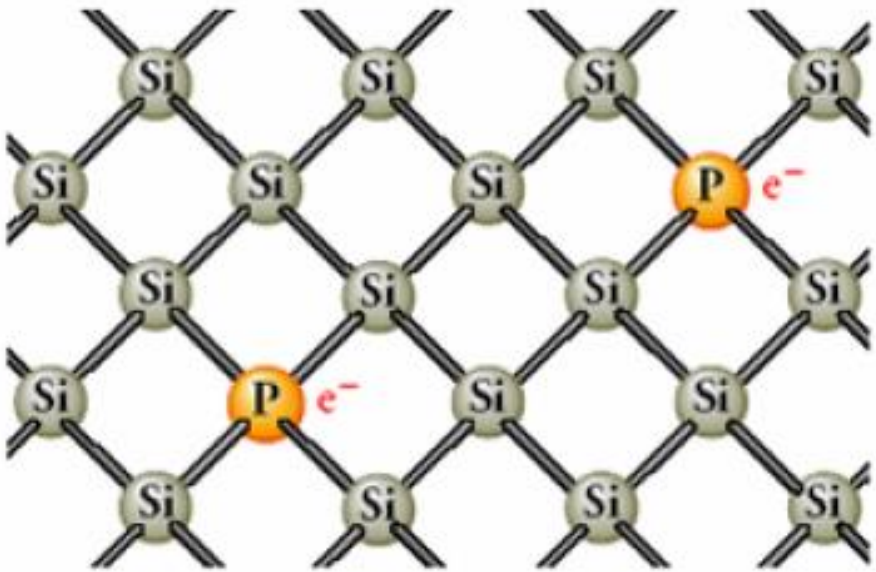
❖Ημιαγωγοί Νόθευσης (doped semiconductors): δημιουργούνται από τη νόθευση των μονωτών με κατάλληλες προσμίξεις.

➢Η πρόσμιξη δημιουργεί μια μικρή ζώνη μοριακών τροχιακών ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγής του μονωτή που δρα σαν γέφυρα ανάμεσα τους.

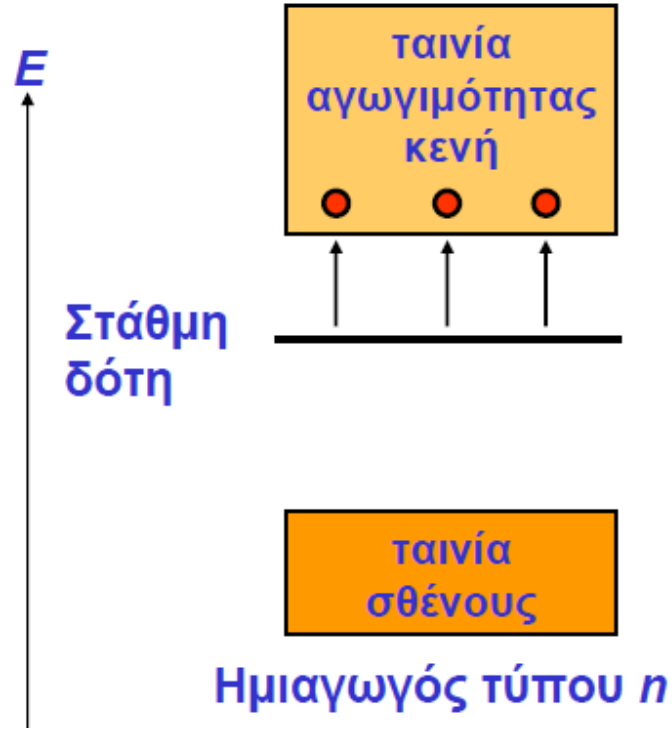
➢Με αυτό τον τρόπο ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του μονωτή μπορούν να περάσουν στη ζώνη νόθευσης ή και από τη ζώνη νόθευσης στη ζώνη αγωγής του μονωτή και να άγουν με αυτό το τρόπο το ηλεκτρικό ρεύμα.



Ημιαγωγοί Προσμίξεως



Ημιαγωγός τύπου *n*

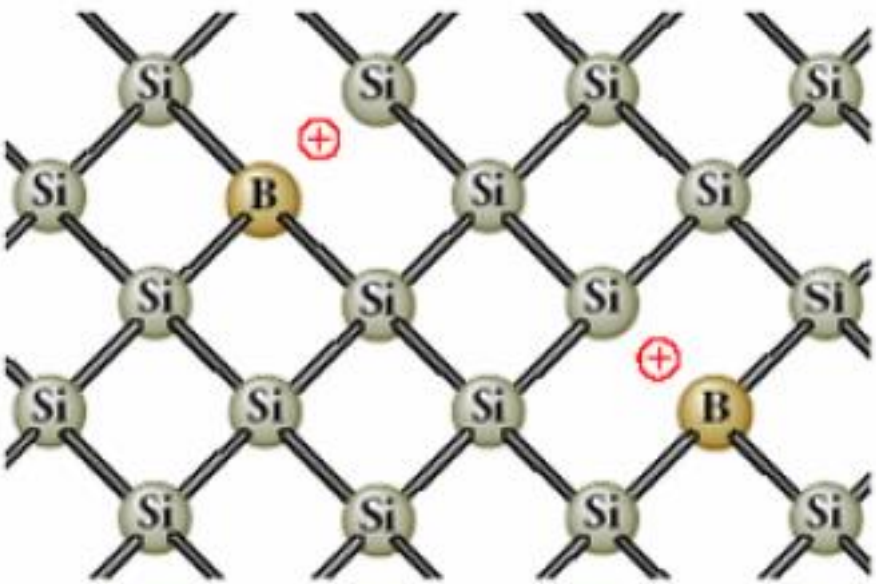


Ημιαγωγός τύπου *n*

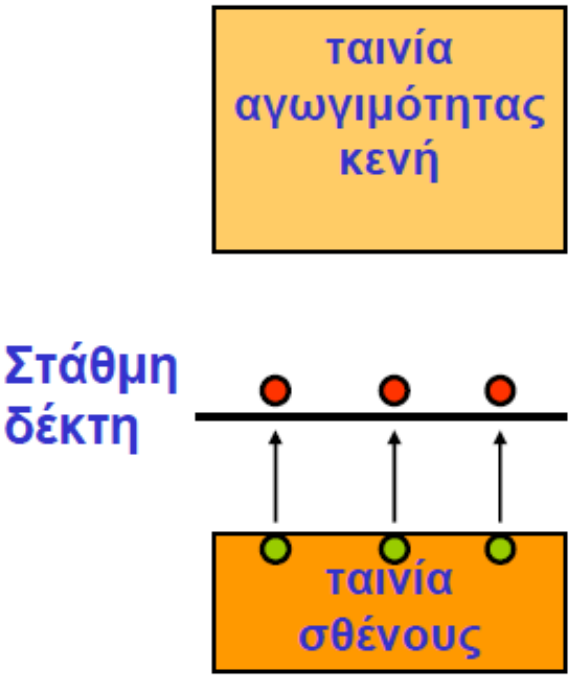
Πυρίτιο νοθευμένο με φώσφορο. Τα επιπλέον e- σθένους από τα άτομα του P είναι ελεύθερα να κινηθούν και να άγουν το ρεύμα.

Σε έναν ημιαγωγό τύπου n, η στάθμη του δότη είναι λίγο κάτω από τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, έτσι e- από τον δότη εύκολα μετακινούνται στη ζώνη αγωγιμότητας.

Ημιαγωγοί Προσμίξεως



Ημιαγωγός τύπου *p*



Ημιαγωγός τύπου *p*

Πυρίτιο νοθευμένο με βόριο. Ένας δεσμός στον οποίο λείπει ένα e- ισοδυναμεί με μία θετικά φορτισμένη οπή.

Σε έναν ημιαγωγό τύπου p, η στάθμη του δέκτη είναι λίγο πάνω από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού, έτσι e- από τον ημιαγωγό εύκολα μετακινούνται στη στάθμη του δέκτη αφήνοντας πίσω τους θετικές οπές.