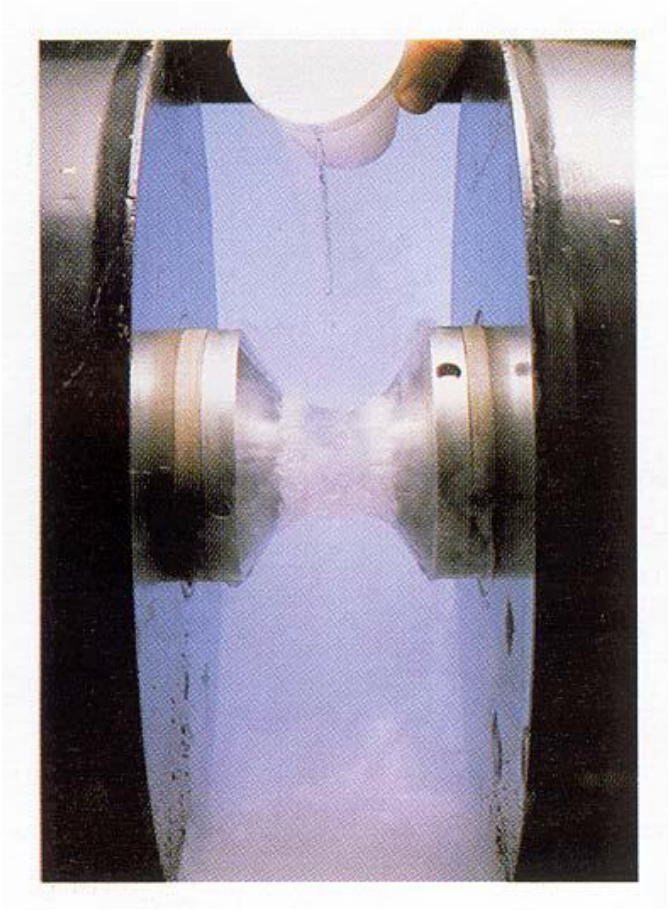
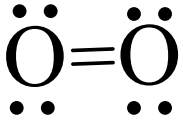


- Όταν υγρό οξυγόνο ρίχνεται ανάμεσα στους πόλους ενός ισχυρού μαγνήτη κολλάει πάνω σε αυτούς επιδεικνύοντας ότι είναι παραμαγνητική ουσία

- Όμως σύμφωνα με τη VB θεωρία θα έπρεπε να είναι διαμαγνητικό (κανένα αζύζευκτο e-).

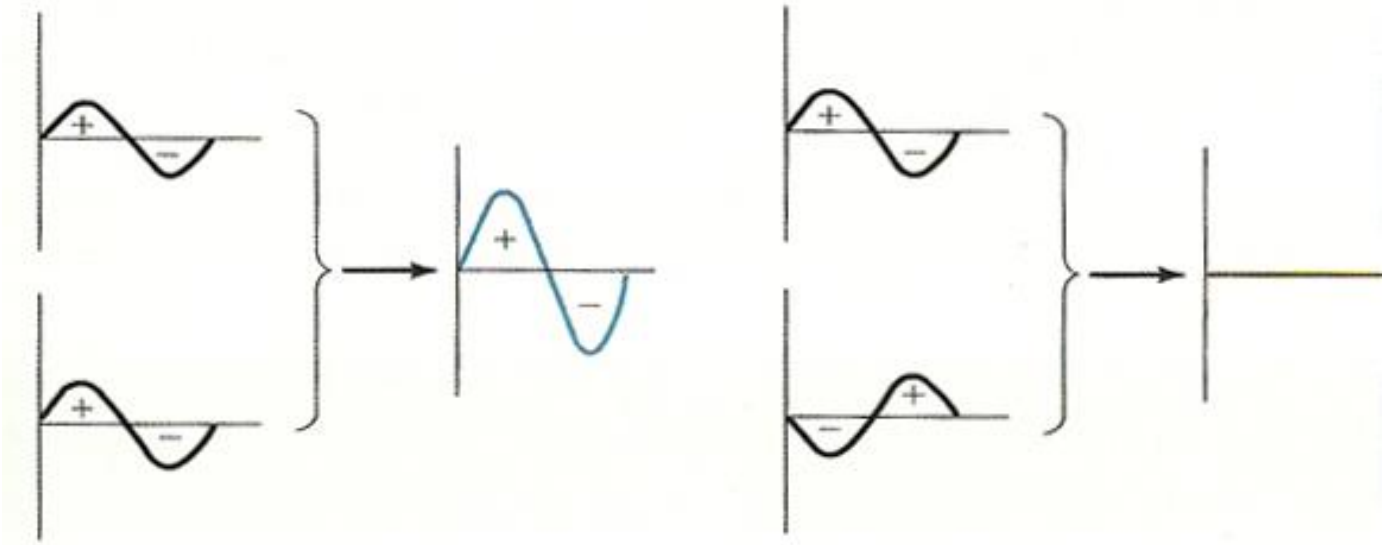


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών

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** (ΒΜΟ) και τα **αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά** (ΑΜΟ).



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 ότι τα ΑΟ για το άτομο, περιγράφουν δηλαδή το χώρο μέσα στον οποίο μπορούν να βρεθούνε τα e- δύο ή περισσοτέρων 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 συμβάλει 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)

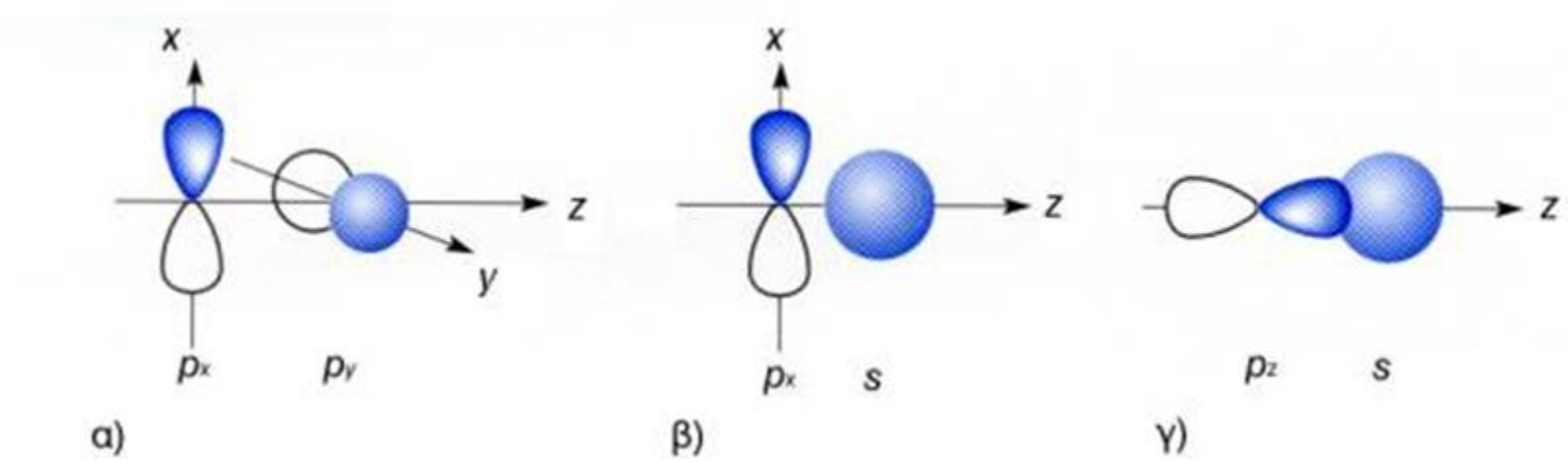
❖ **Πότε σχηματίζονται μοριακά τροχιακά;**

✓ 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 (MO)



- 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 μεγίστη επικάλυψη** τους.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Δημιουργία μοριακών τροχιακών**

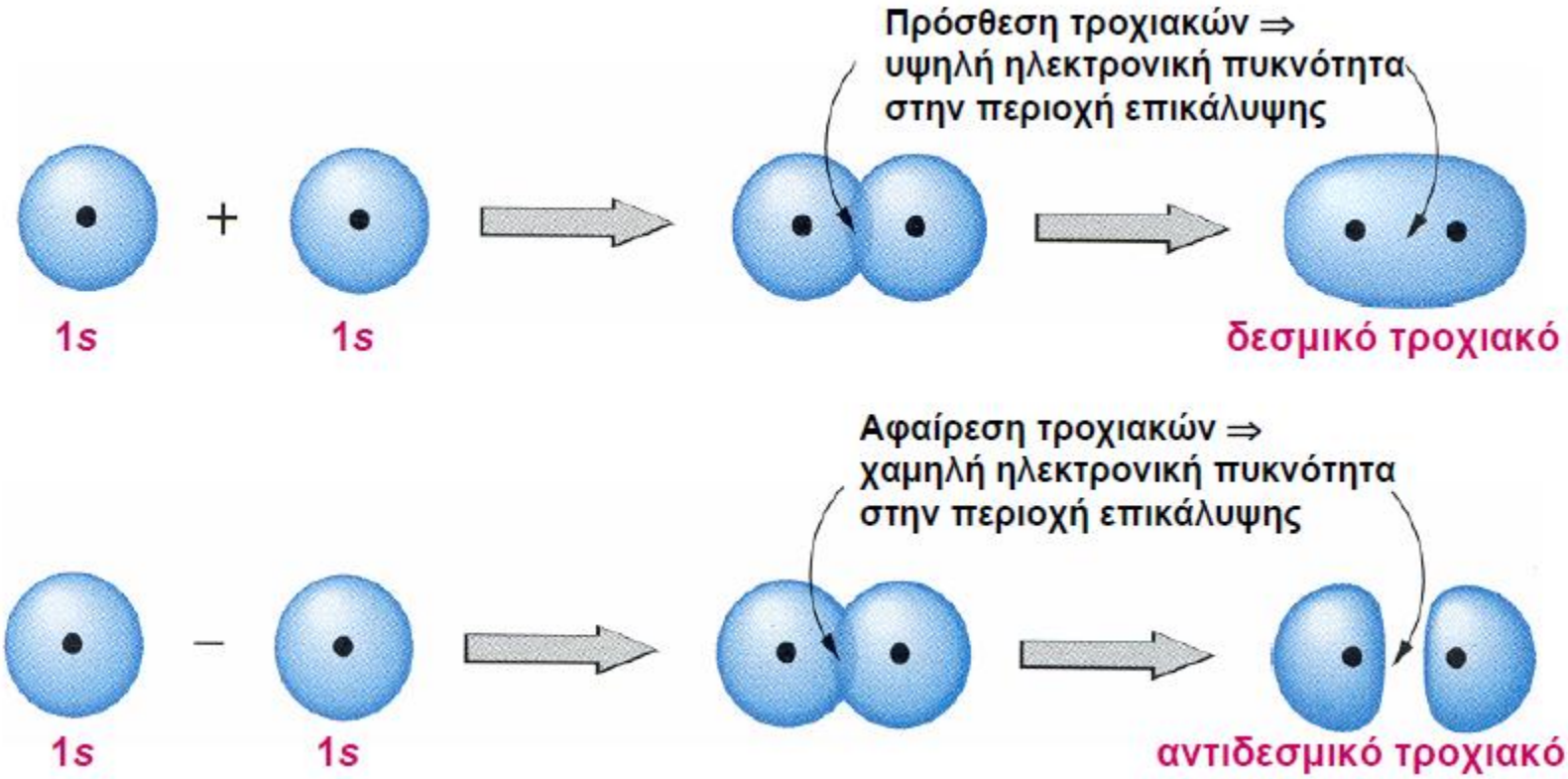
❑ Για τον σχηματισμό δύο MO πρέπει να συνδυαστούν δυο AO **ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας** έτσι ώστε οι κυματοσυναρτήσεις τους να **ενισχυθούν** ή να εξουδετερωθούν.

➢ Στην πρώτη περίπτωση έχουμε τον σχηματισμό δεσμικών τροχιακών (Bonding Molecular Orbitals) τα οποία έχουν μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα AO που συγχωνεύτηκαν.

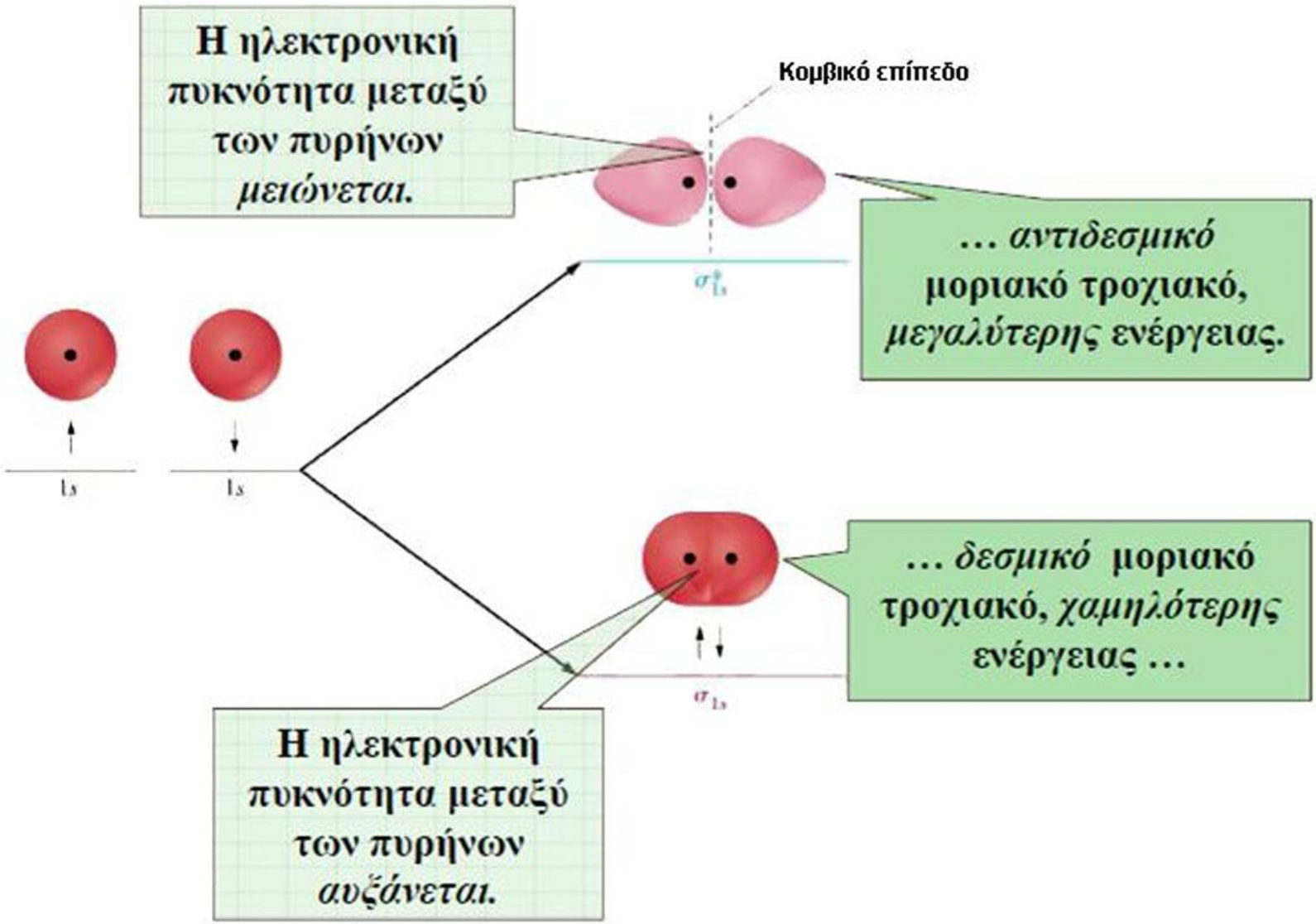
➢ Στην δεύτερη περίπτωση έχουμε τον σχηματισμό αντιδεσμικών τροχιακών (Antibonding Molecular Orbitals) τα οποία έχουν μεγαλύτερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα AO που συγχωνεύτηκαν.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

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



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ **Είδη μοριακών τροχιακών**

- Δεσμικά μοριακά τροχιακά: η ηλεκτρονιακή πυκνότητα βρίσκεται μεταξύ των δύο ατόμων.

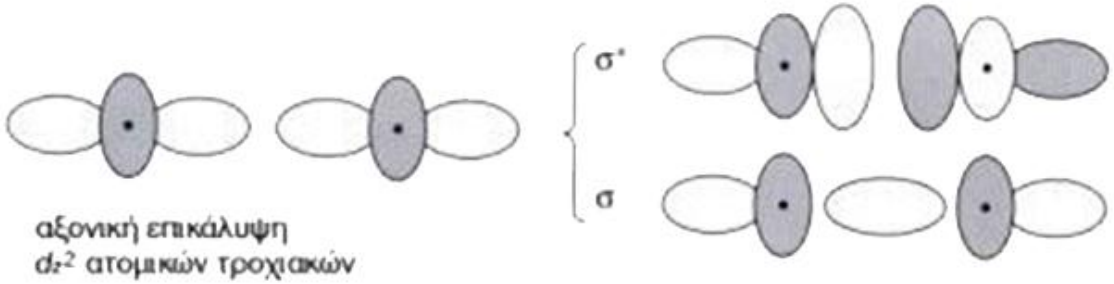
- Αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά: δεν υπάρχει καθόλου ηλεκτρονιακή πυκνότητα μεταξύ των δύο ατόμων (κομβικό επίπεδο).

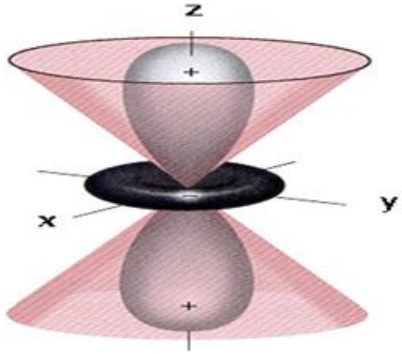
- Μη δεσμικά μοριακά τροχιακά (*n*): δεν συμμετέχουν στον σχηματισμό δεσμού.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ 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, $d_{z2}+d_{z2}$

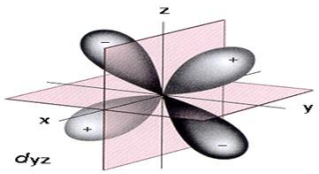


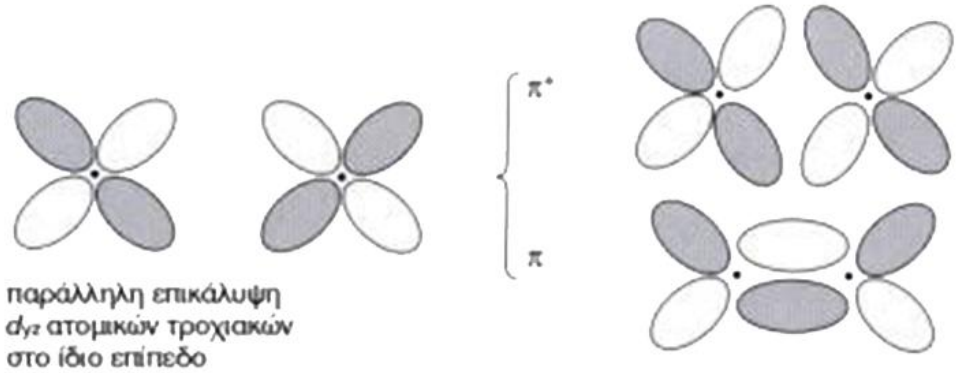


Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ 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, $d_{xz}+d_{xz}$, $d_{yz}+d_{yz}$.

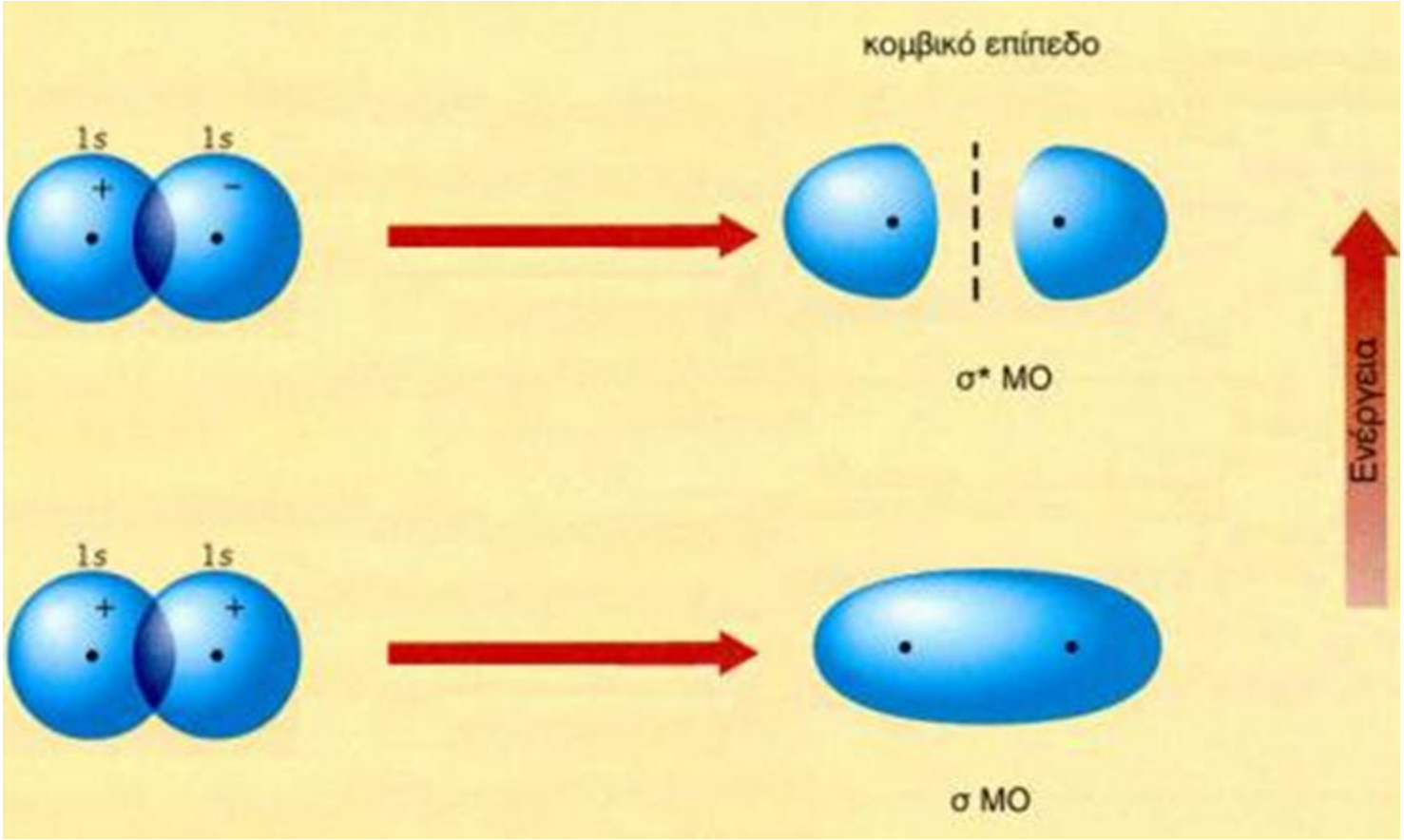




- **δ μοριακά τροχιακά:** τα οποία προκύπτουν με παράλληλη επικάλυψη και των τεσσάρων λοβών των d ατομικών τροχιακών, π.χ. $d_{xy}+d_{xy}$, $d_{x2-y2}+d_{x2-y2}$.

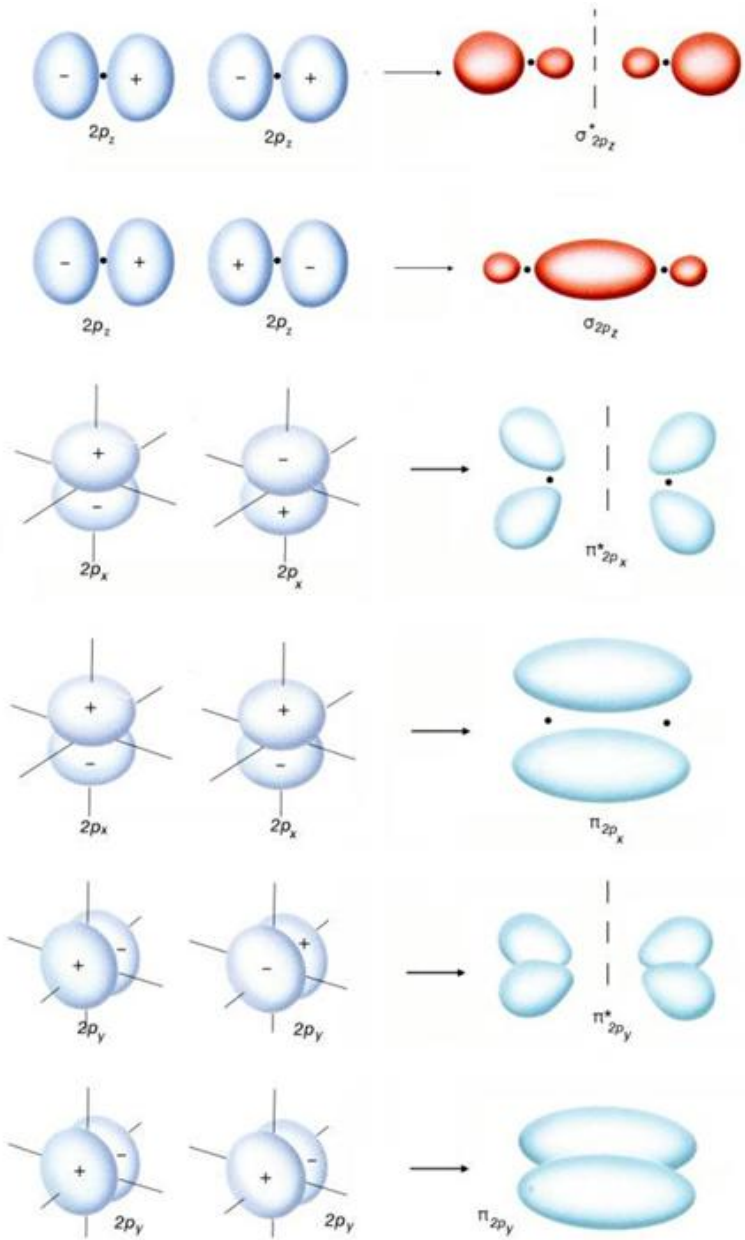
Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

❖ **Αλληλεπικάλυψη s ατομικών τροχιακών**



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

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)



Σχηματισμός MO από το συνδυασμό των 2*p* ατομικών τροχιακών για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια.

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

Τάξη – Μήκος – Ενέργεια δεσμού

- **Τάξη δεσμού = ½ (n_b – n_a)**

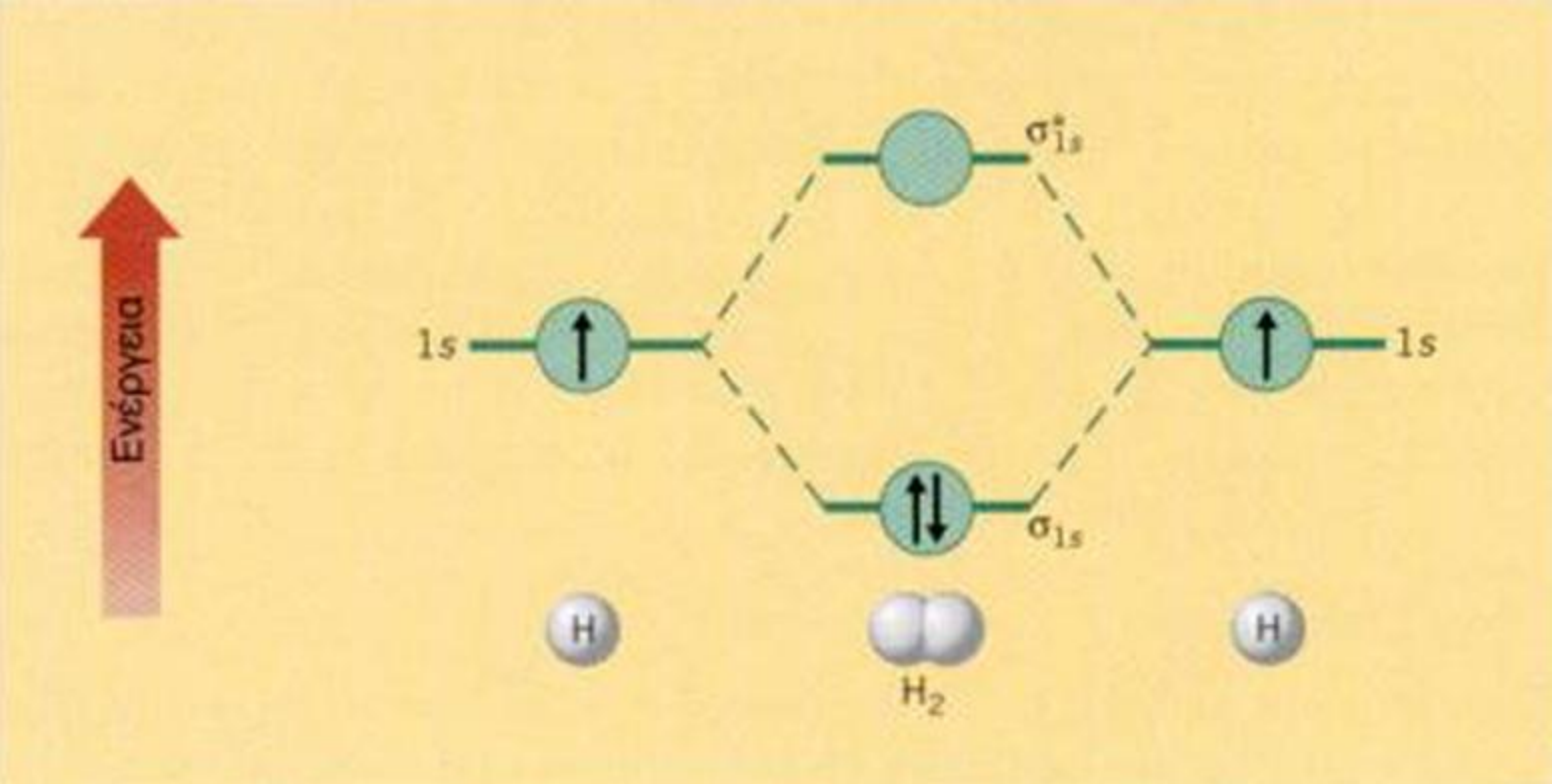
- **Όπου** **n_b = ο αριθμός των δεσμικών e-**

  n_a = αριθμός αντιδεσμικών e-

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

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

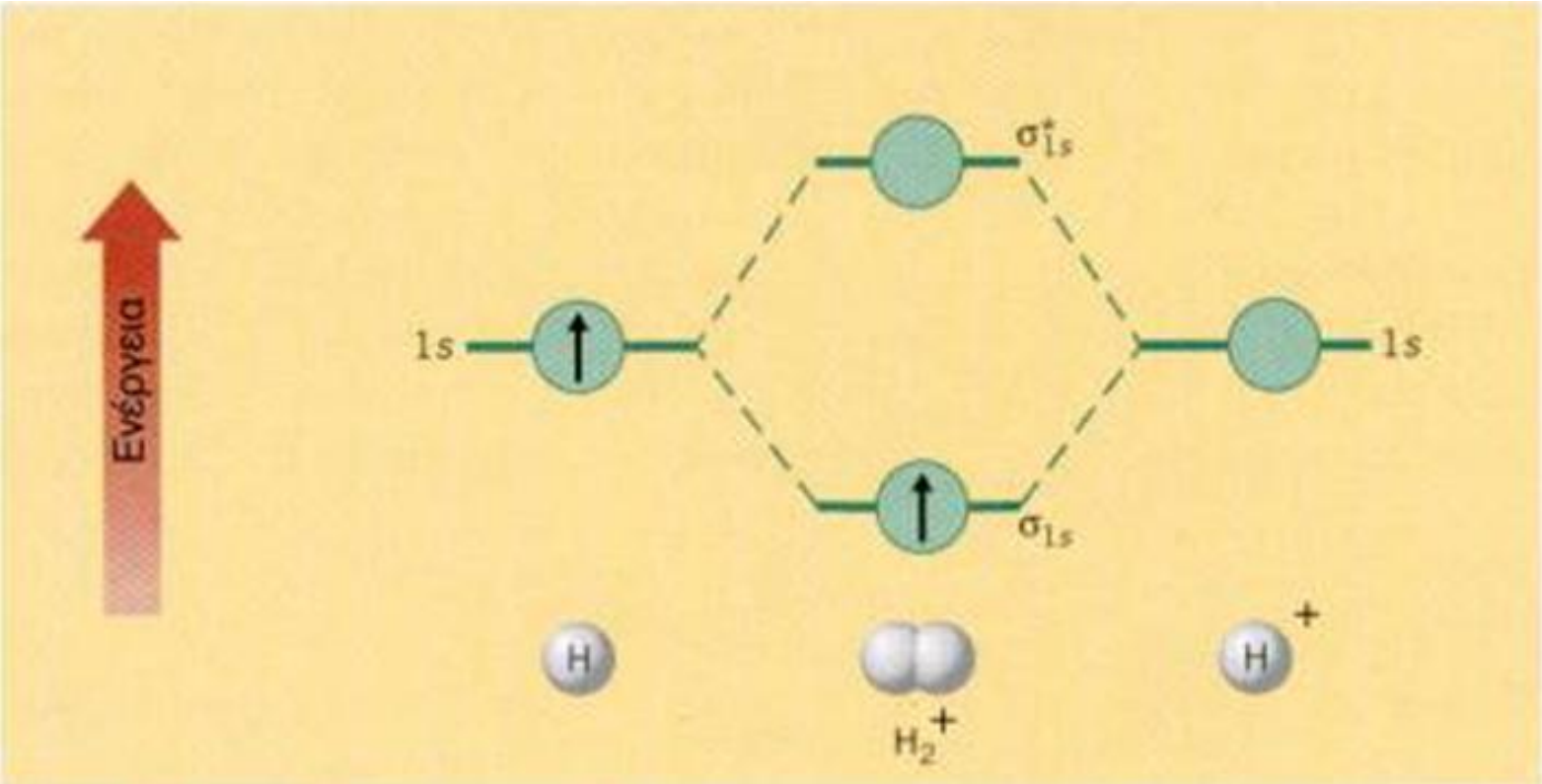
❖ **Μόριο H_2**



- Η ηλεκτρονιακή δομή του H_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (2-0) = 1**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

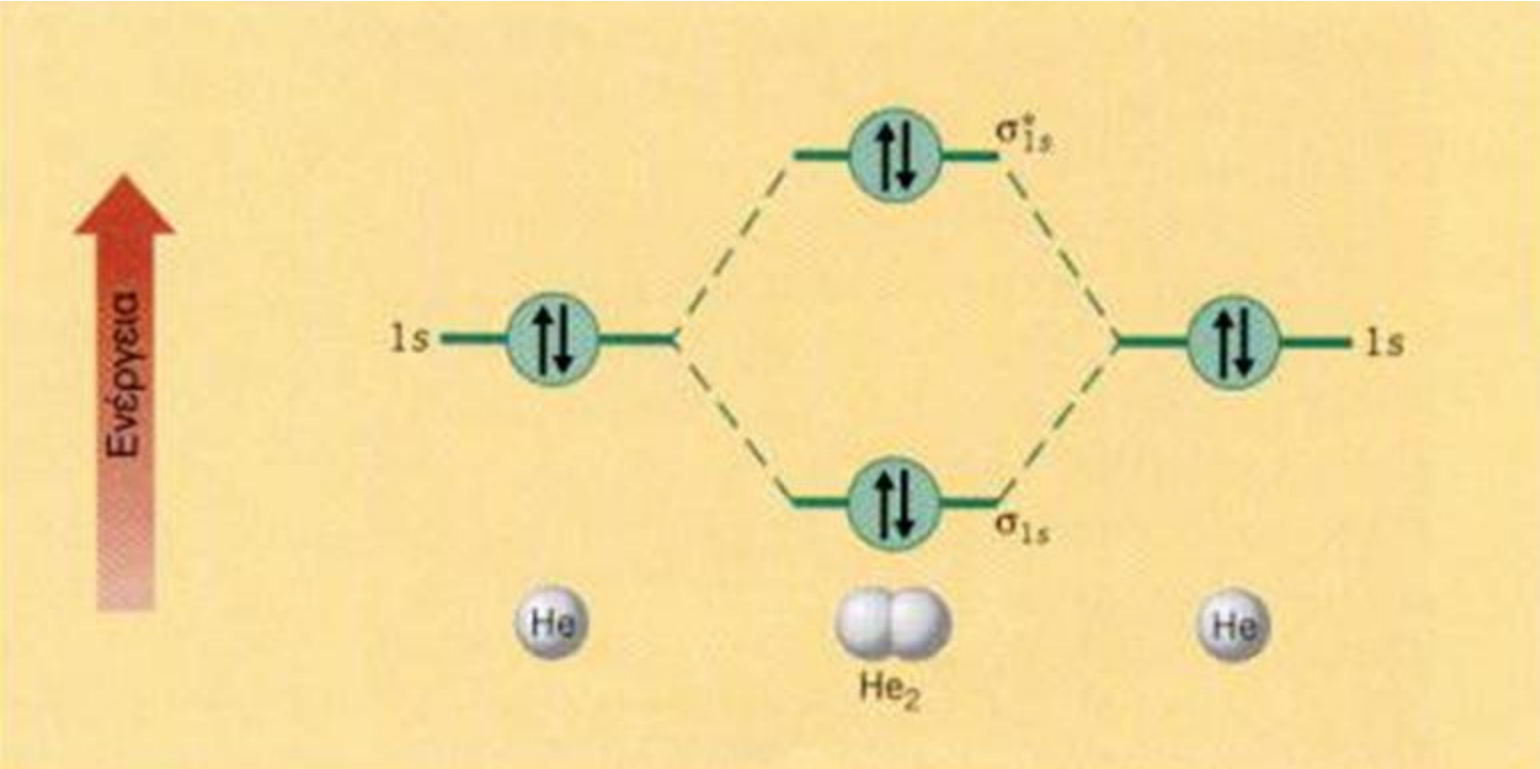
❖ **Μοριακό ιόν H_2^+**



- Η ηλεκτρονιακή δομή του H_2^+ είναι: $(\sigma_{1s})^1$
- **Τάξη δεσμού = ½ (1-0) = 0,5**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο He_2**

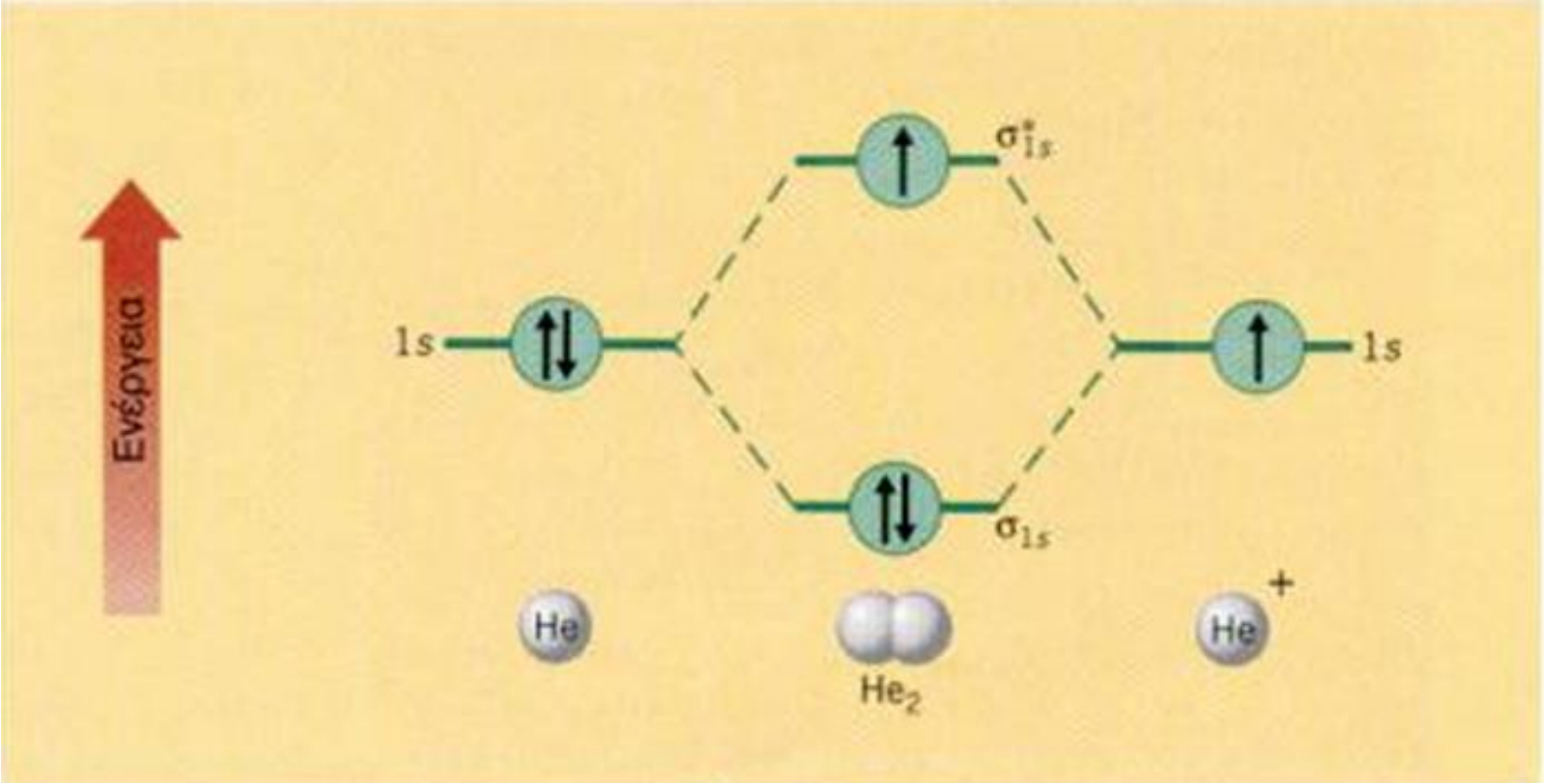


➢ Η ηλεκτρονιακή δομή του He_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$

➢ **Τάξη δεσμού = ½ (2-2) = 0**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μοριακό ιόν He_2^+**

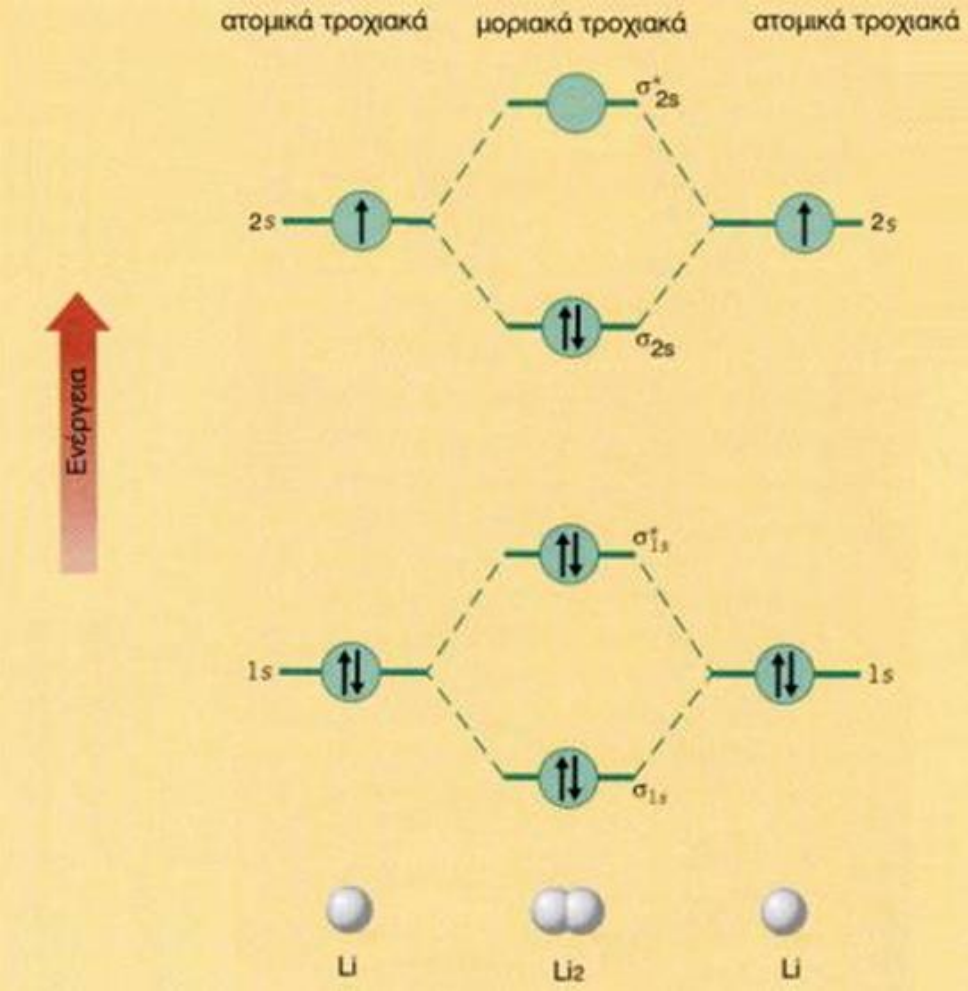


➢ Η ηλεκτρονιακή δομή του He_2^+ είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^1$

➢ **Τάξη δεσμού = ½ (2-1) = 0,5**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ Μόριο Li_2

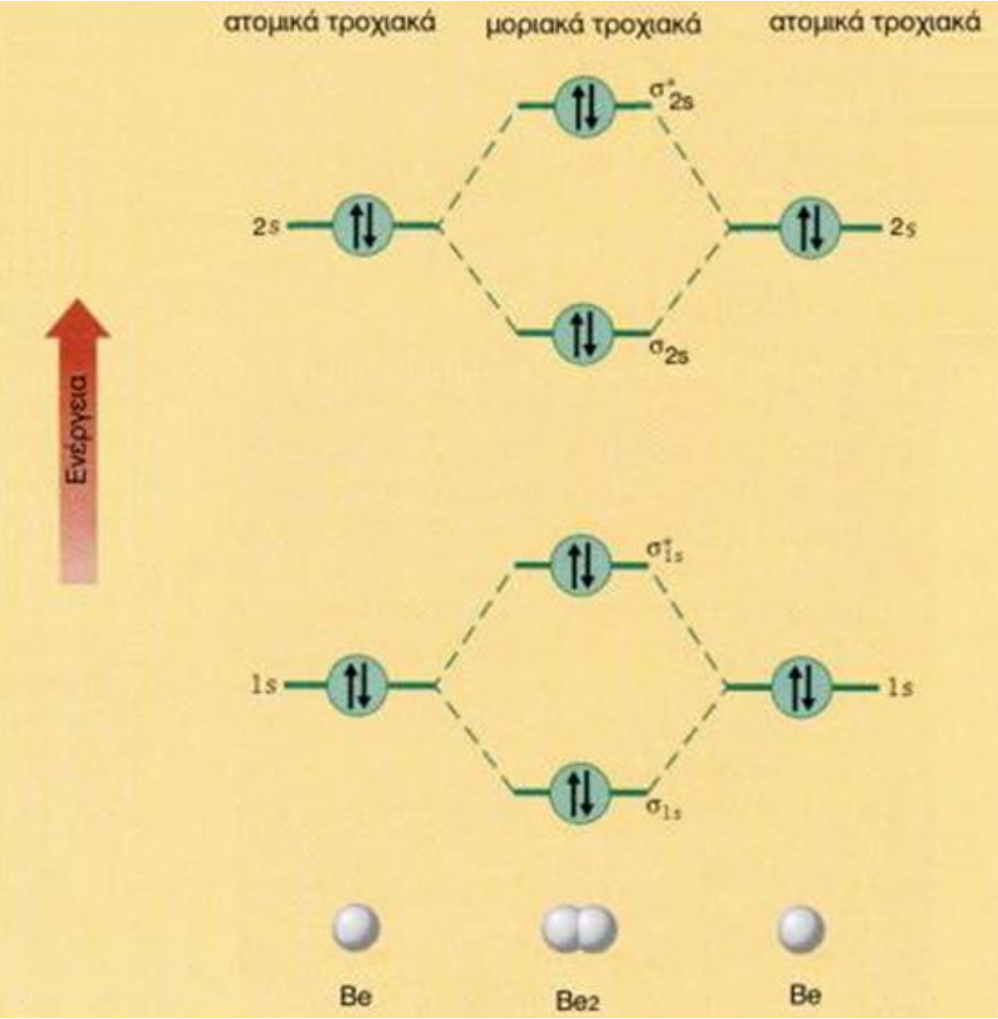


$_3Li$

- Η ηλεκτρονιακή δομή του Li_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (4-2) = 1**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ Μόριο Be_2

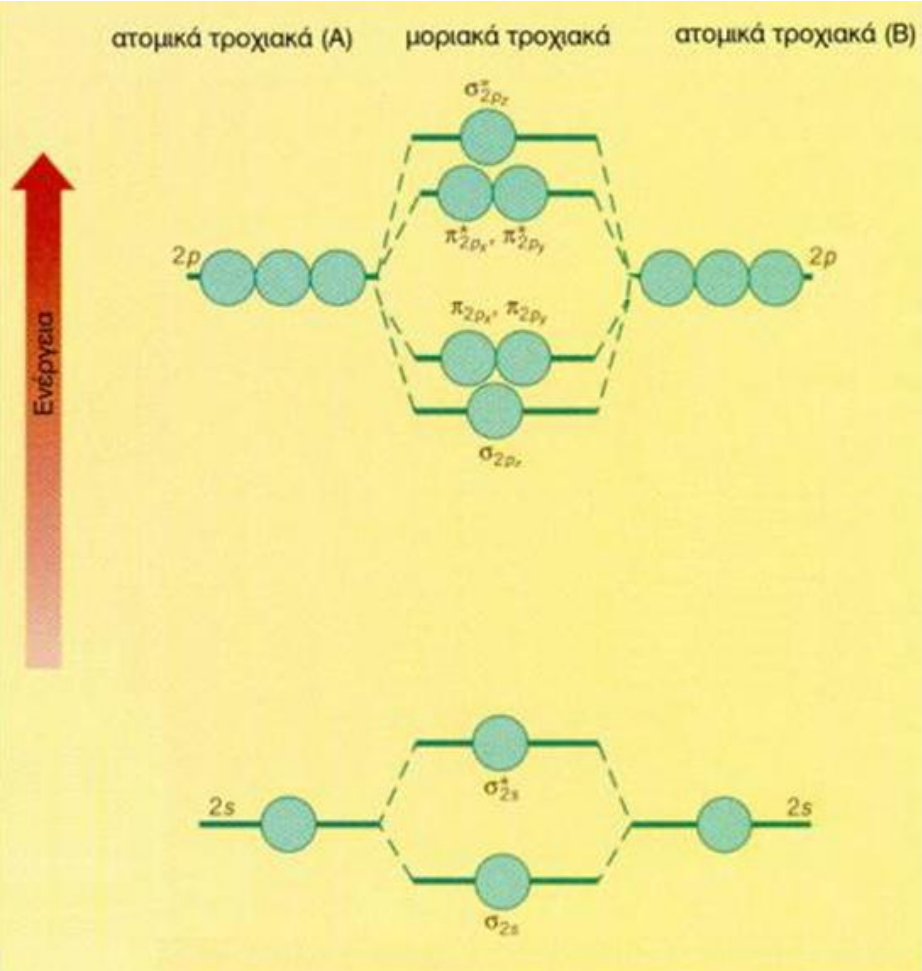


$_4$Be

- Η ηλεκτρονιακή δομή του Be_2 είναι: $(\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2$
- **Τάξη δεσμού = ½ (4-4) = 0**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

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

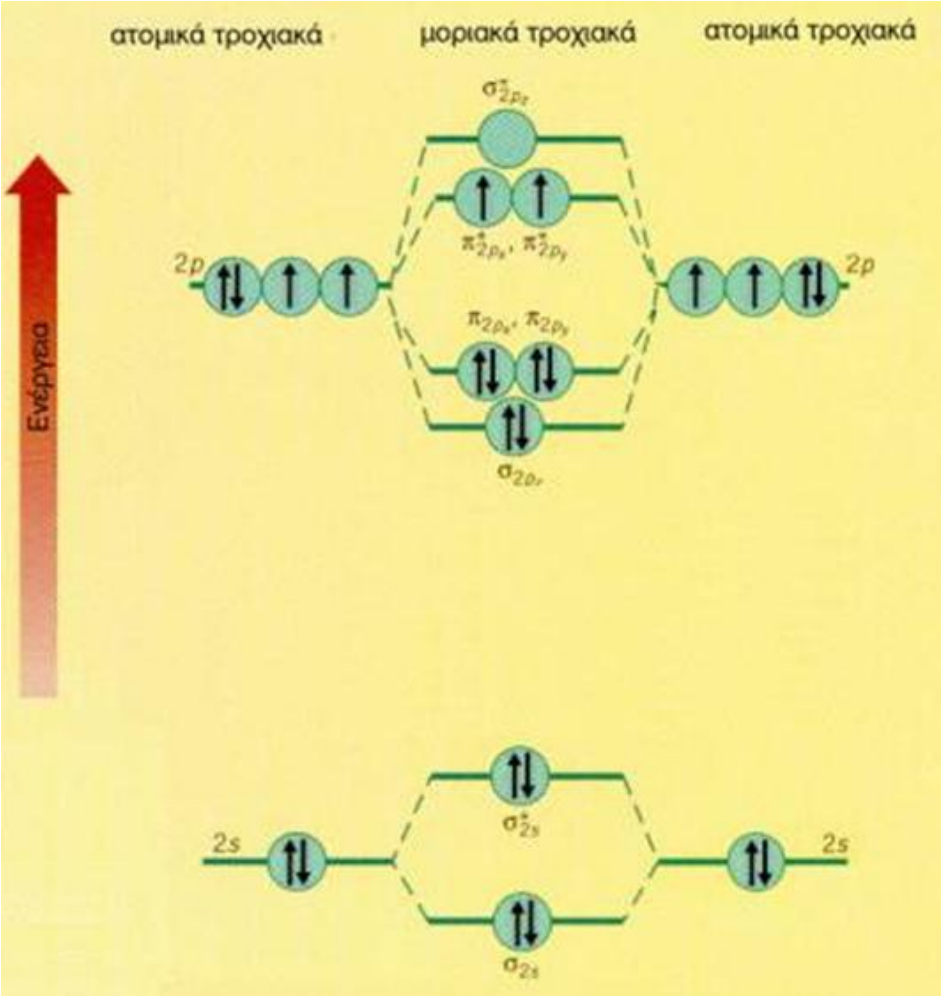


O_2, F_2, Ne_2

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

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο O_2**



$_8O$

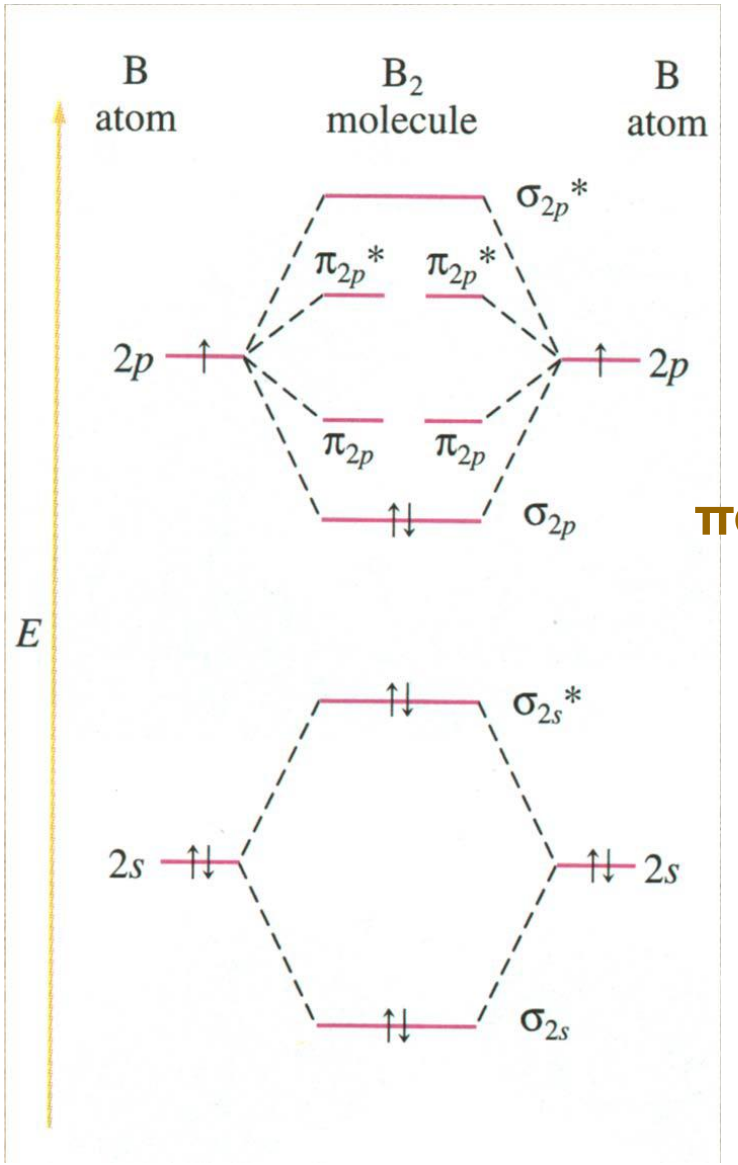
➢ Ηλεκτρονιακή δομή του O_2:

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

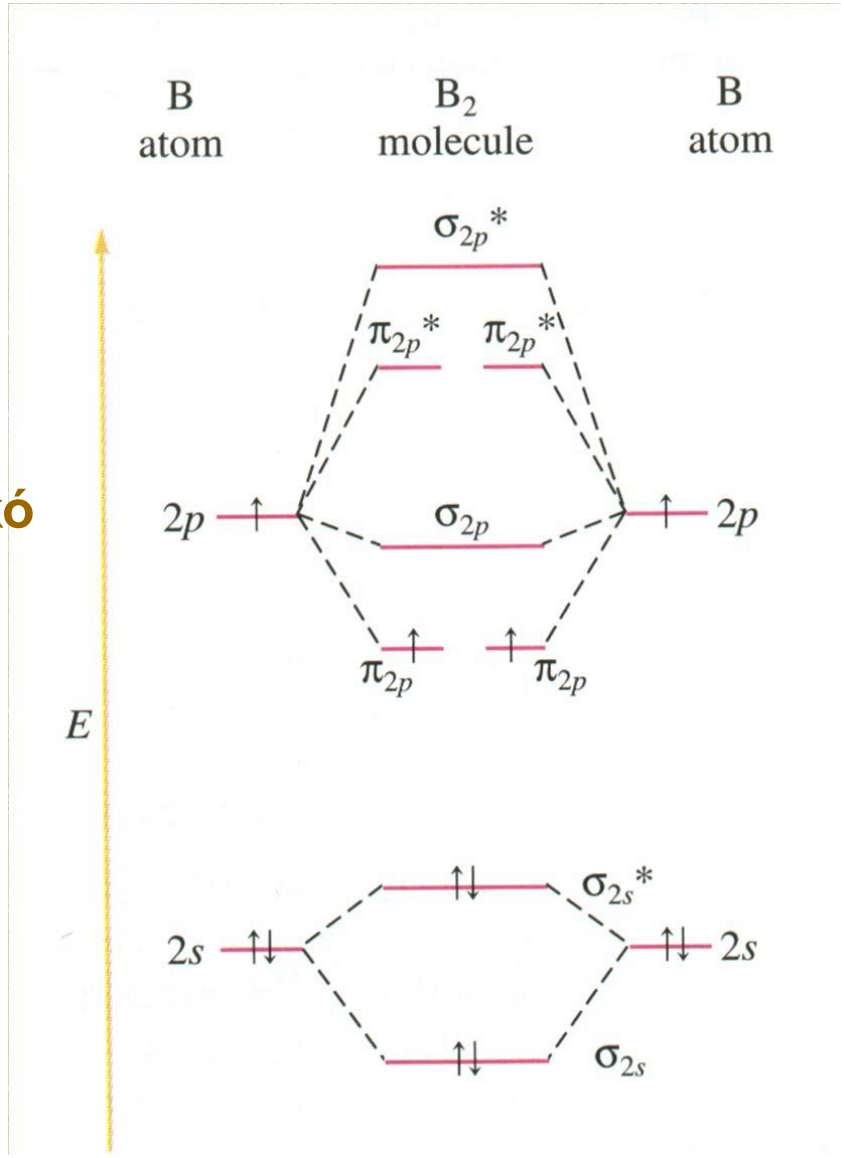
➢ **Τάξη δεσμού = ½ (10-6) = 2**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Ποια είναι η σωστή δόμηση του B_2;**

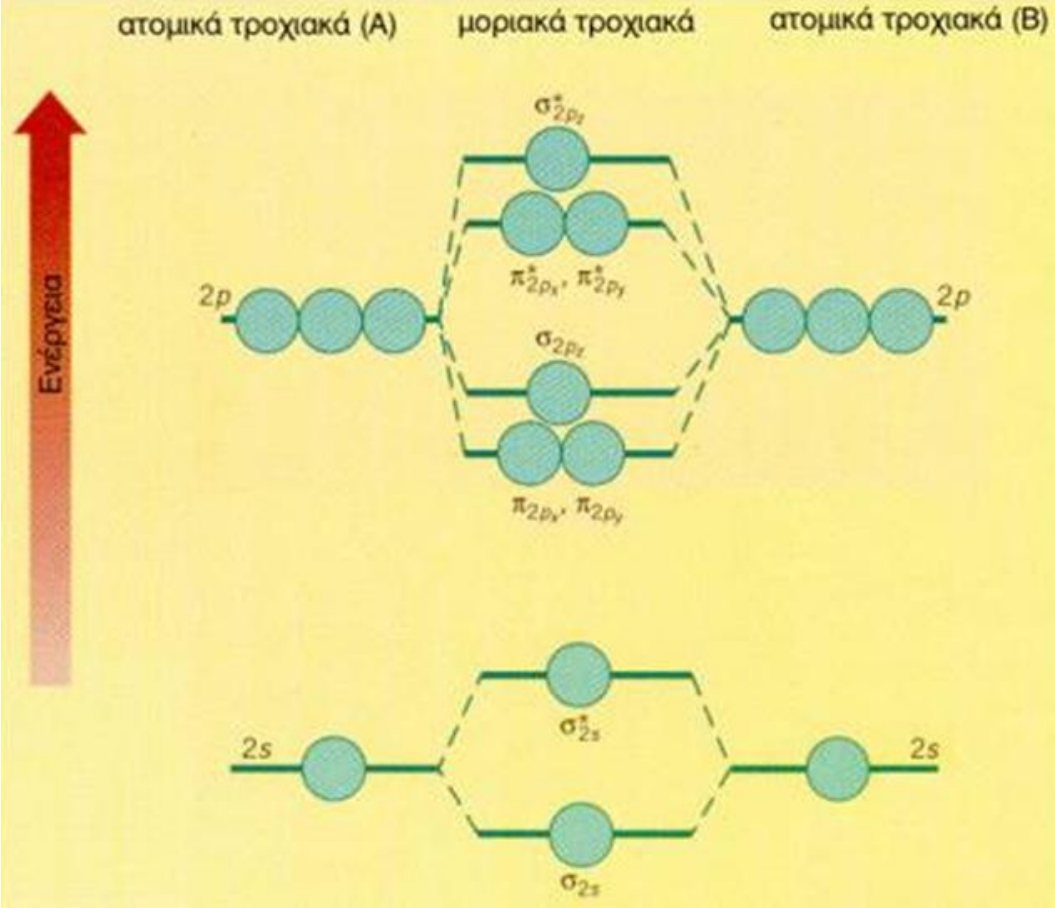


Το B_2 είναι παραμαγνητικό



Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

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

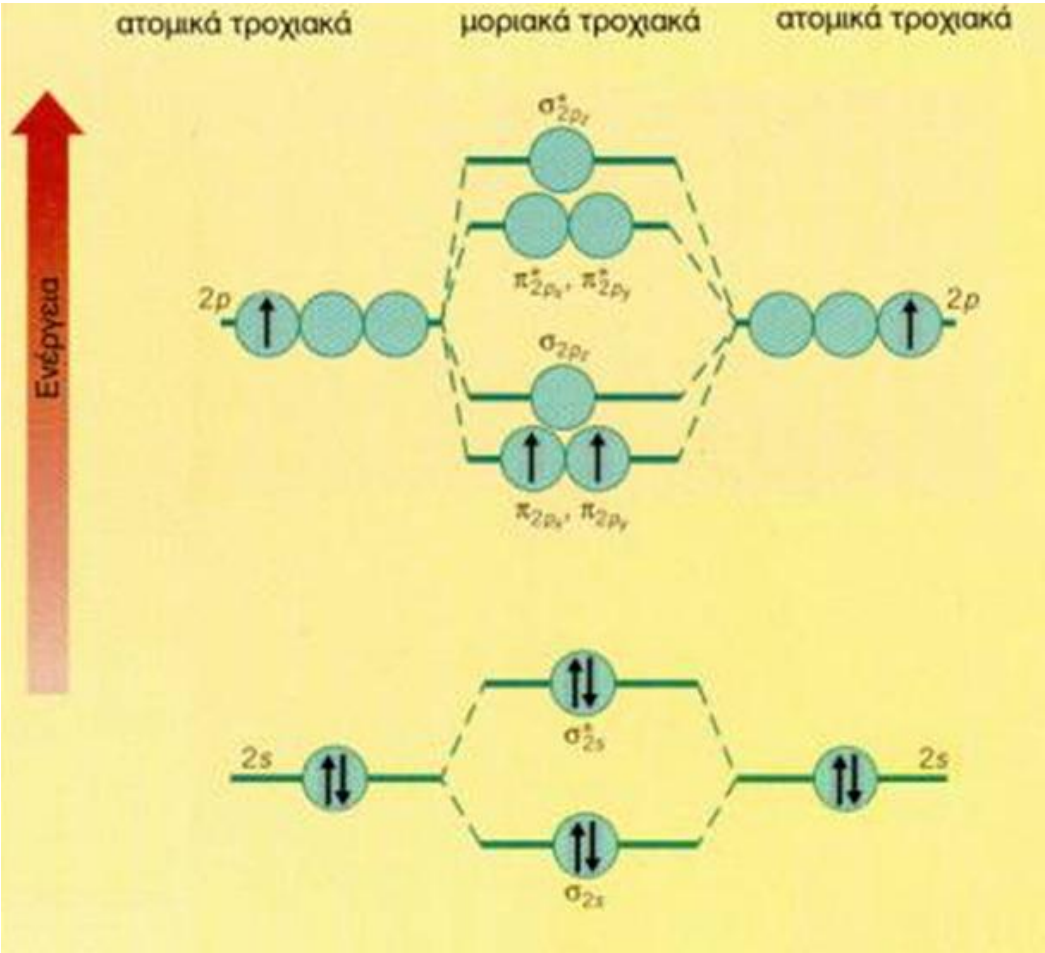


B_2, C_2, N_2

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

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο B_2**



$_5B$

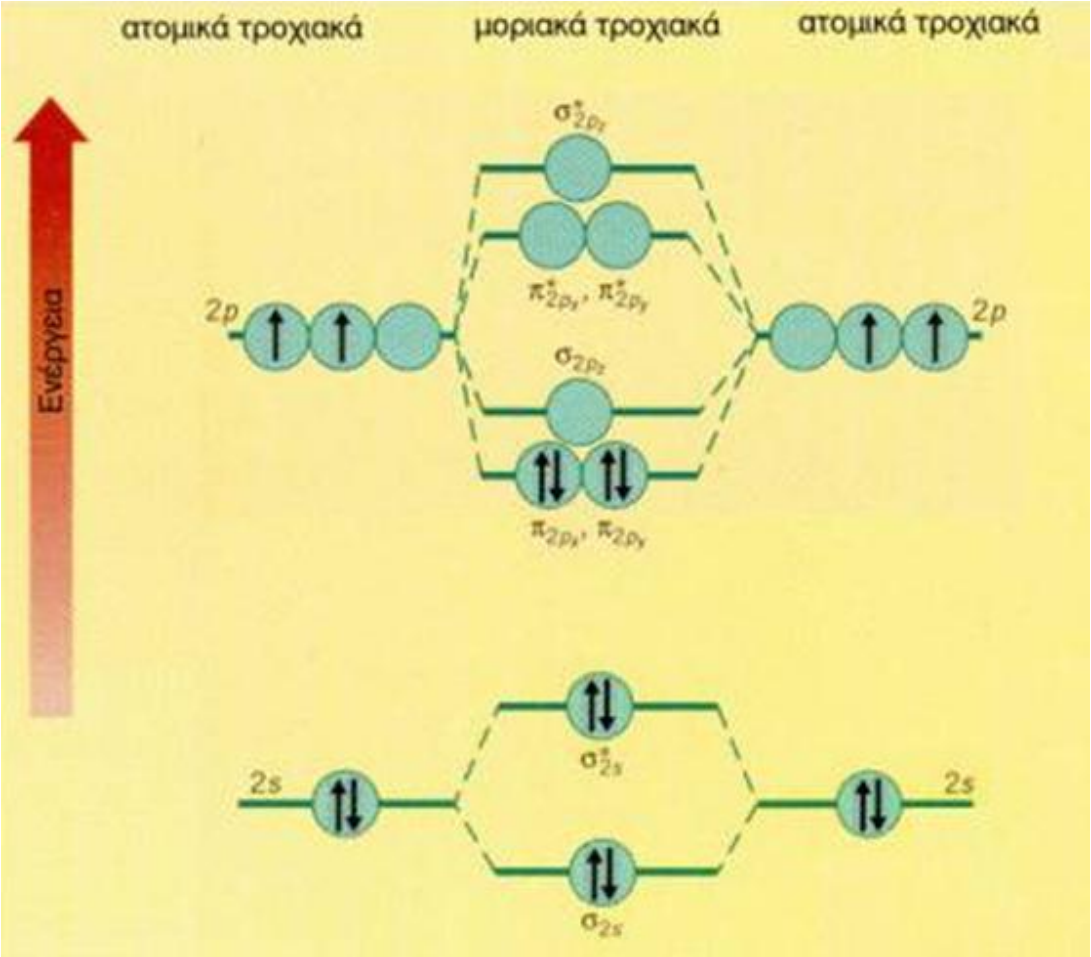
➢ Ηλεκτρονιακή δομή του B_2:

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

➢ **Τάξη δεσμού = ½ (6-4) = 1**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο C_2**



$_6C$

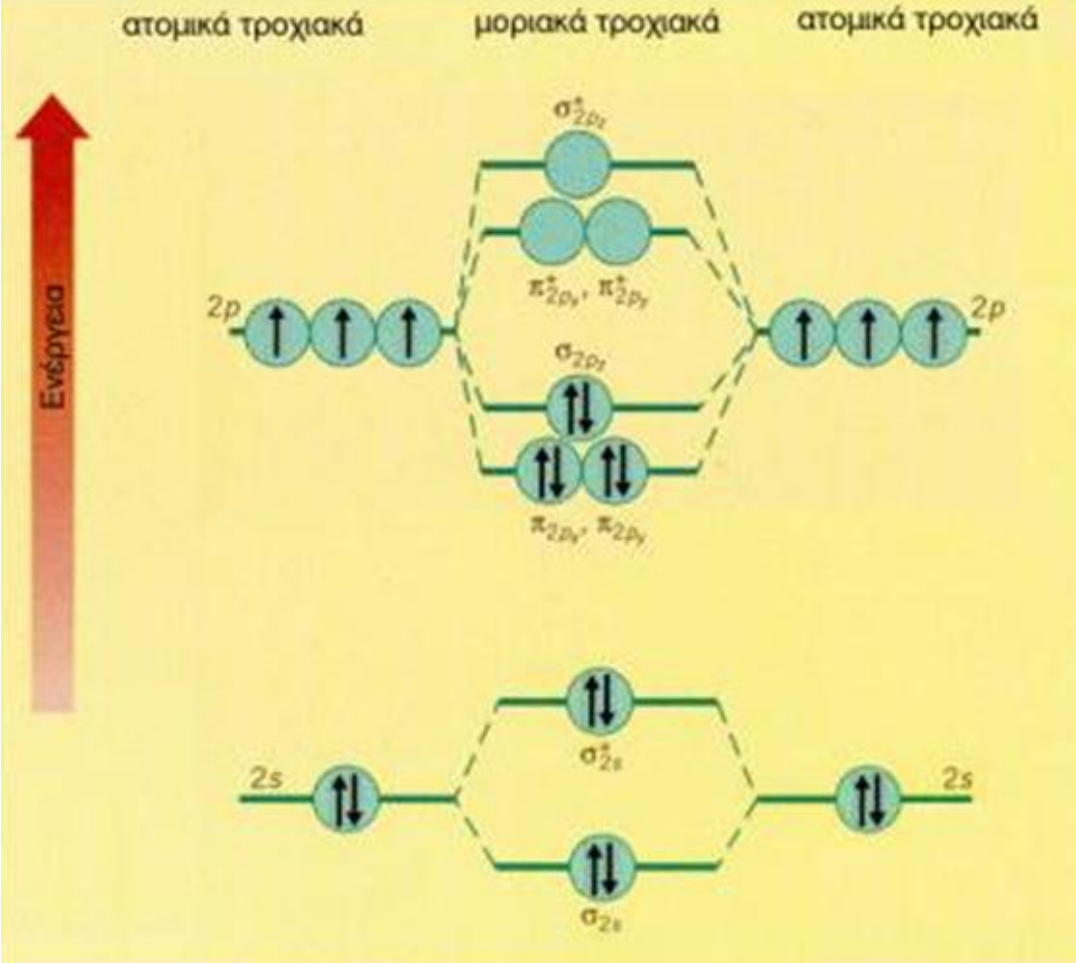
- Ηλεκτρονιακή δομή του C_2:

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

- **Τάξη δεσμού = ½ (8-4) = 2**

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

❖ **Μόριο N_2**



$_7N$

➢ Ηλεκτρονιακή δομή του N_2:

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

➢ **Τάξη δεσμού = ½ (10-4) = 3**

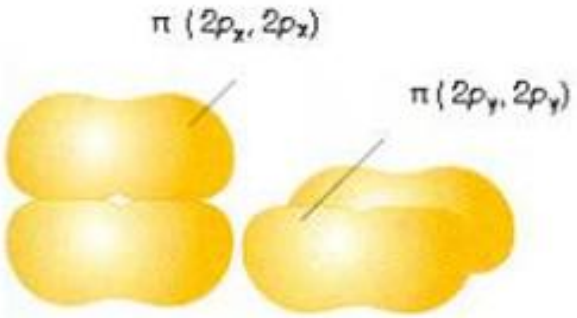
Θεωρία Δεσμού Σθένους (VB)

❖ Μόριο N_2

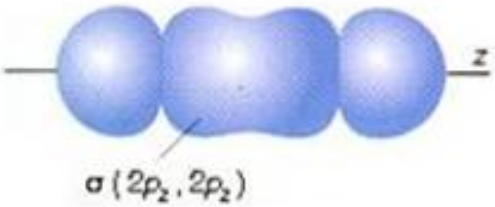
	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
$_7N$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

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

α. σχηματισμός δύο π δεσμών



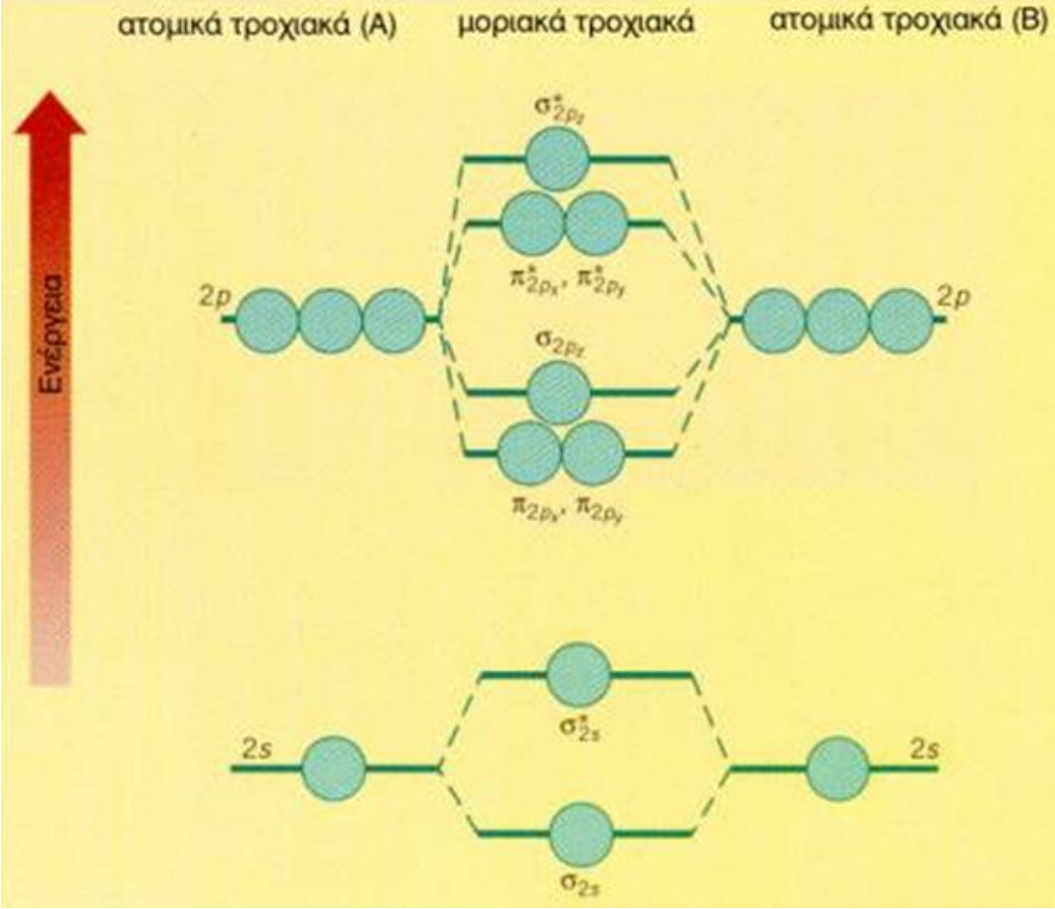
β. σχηματισμός ενός σ δεσμού



γ. σχηματική παρουσίαση τριπλού δεσμού

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (MO)

- Μοριακά τροχιακά για ομοιοπυρηνικά διατομικά μόρια της 3ης ή μεγαλύτερης περιόδου του Π.Π. έχουν παρόμοιο ενεργειακό διάγραμμα με ότι ισχύει για B_2, C_2 και το N_2.



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

Θεωρία Μοριακών Τροχιακών (ΜΟ)

Τάξη – Μήκος – Ενέργεια δεσμού

- **Τάξη δεσμού = ½ (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 2ης 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 $_7N$, $_8O$, $_3Li$.

- 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 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 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;