

Γενική και Ανόργανη Χημεία

Στοιχεία για τα βασικά σημεία που απασχολούν τη Χημεία.

Τα πιο σύνθετα και περίπλοκα σημεία περιγράφονται και διδάσκονται σε πιο «προχωρημένα» εξάμηνα σπουδών.

Η βασική δομή της σκέψης για την περιγραφή και ανάλυση των δεδομένων που σχετίζονται με τα βασικά ζητήματα της Χημείας.

Χημεία: Παρατήρηση, περιγραφή, ανάλυση, κατανόηση και προσπάθεια για πρόβλεψη του αποτελέσματος χημικών διαδικασιών.

Χημική διαδικασία;

Είναι από τα πιο δύσκολα πράγματα να εξηγηθούν ειδικά σε μικρά παιδιά, π.χ.

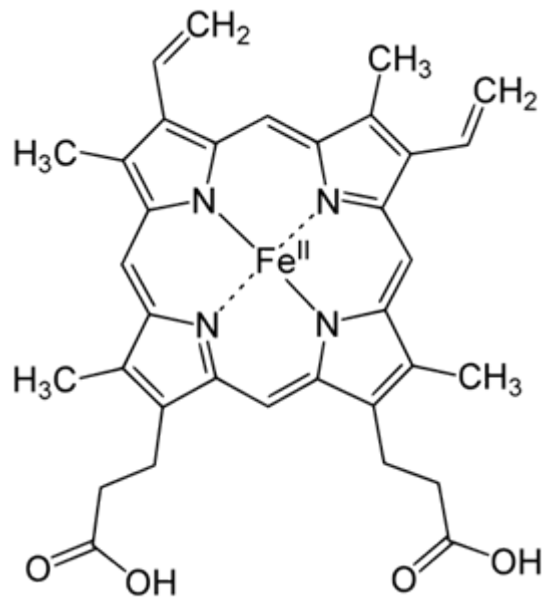
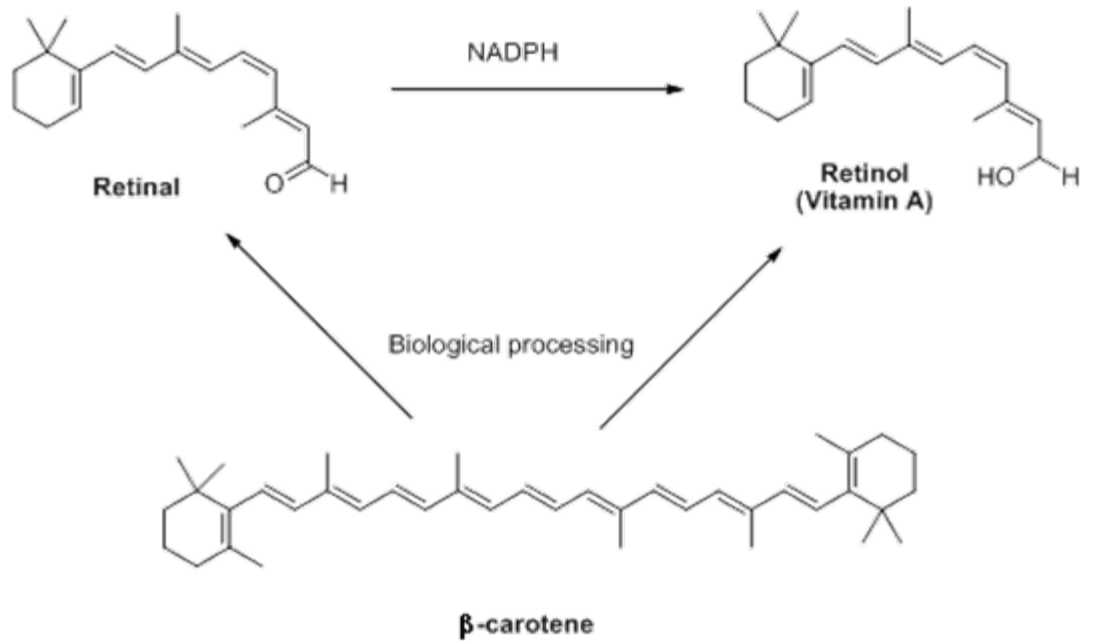
Το λιώσιμο του πάγου είναι φυσικό ή χημικό φαινόμενο;

Το «**λιώσιμο**» της ζάχαρης στο νερό είναι φυσικό ή χημικό φαινόμενο;

ΠΡΟΣΟΧΗ στη χρήση της «**επιστημονικής γλώσσας**».

Προσοχή επίσης στην «αντιστρεπτότητα».

Συχνά συνδέεται με τα φυσικά φαινόμενα
οπότε υπάρχει δυσκολία στη διαχείριση της χημικής ισορροπίας.



Χημικό φαινόμενο:

Συνδέεται με τη δημιουργία νέων χημικών ειδών.

Αυτό συνεπάγεται την καταστροφή χημικών δεσμών στις αρχικές ενώσεις (αντιδρώντα σώματα) και τη δημιουργία νέων στις τελικές (προϊόντα σώματα).

Αυτό συνεπάγεται γνώση του αντικειμένου «**χημικός δεσμός**».

Αυτό συνεπάγεται γνώση του αντικειμένου «**ηλεκτρονιακή διαμόρφωση**» μερικών βασικών χημικών ειδών (ατόμων, μικρών μορίων).

Αυτό συνεπάγεται γνώση του αντικειμένου «**ατομική δομή**» και «**περιοδικές ιδιότητες**» των ατόμων.

Αυτό συνεπάγεται γνώση της περιγραφής του ατόμου σύμφωνα με το σύγχρονο πρότυπο, το **ατομικό πρότυπο**.

Αυτό συνεπάγεται βασική γνώση της **σύγχρονης κβαντικής θεωρίας** και του πως αυτή αντιμετωπίζει και περιγράφει το άτομο.

Η κβαντική θεώρηση του ατόμου δεν είναι κάτι αυτονόητο και αυθόρμητο.

Είναι γνωστή εδώ και λίγο περισσότερο από ένα αιώνα και αποδεκτή για περίπου 80 χρόνια.

Με την έννοια αυτή είναι «νέα» θεωρία και προκαλεί το ενδιαφέρον όλων.

Επιπλέον, λύνει πολλά ζητήματα όσον αφορά τα αντικείμενα που η γνώση τους απαιτείται (όπως είδαμε πιο πάνω) άρα αποτελεί βασικό στοιχείο της διδασκαλίας του μαθήματος της Γενικής Χημείας.

Για το λόγο αυτό απαιτείται μια μικρή ιστορική αναδρομή στην κατάσταση της επιστήμης στα τέλη του 19^{ου} αιώνα και στο σύνολο των παρατηρήσεων που οδήγησαν στη διατύπωση του κβαντικού μοντέλου για το άτομο.

Ηλεκτρόλυση διαλυμάτων (ηλεκτρολυτών)

Ο ηλεκτρισμός ένα νέο σχετικά «παιχνίδι» των επιστημόνων. Εμπειρικά γνωστός από την εποχή του Θαλή (ήλεκτρον).

Πρώτη πρακτική εφαρμογή με τη βολταϊκή στήλη (Volta, 1800).

Άμεση εφαρμογή στην απομόνωση δραστικών μετάλλων από τήγματα αλάτων τους.

Νόμοι της ηλεκτρόλυσης του Faraday (1810-1840). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την ύπαρξη ενός στοιχειώδους σωματιδίου για τον ηλεκτρισμό που ονομάστηκε από τον Stoney «ηλεκτρίνο» για να μετατραπεί αργότερα σε «ηλεκτρόνιο».

Από τα αποτελέσματα της ηλεκτρόλυσης πάντως δεν ήταν δυνατόν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον αριθμό των στοιχειωδών αυτών φορτίων που μπορούσε να περιλαμβάνει ένα άτομο, ενώ μπορούσε να υποθεθεί ότι η εμφάνιση των φορτίων αυτών προϋπέθετε και την ύπαρξη ή την δημιουργία των αντιθέτως φορτισμένων σωματιδίων μέσα στο ίδιο το άτομο.

Ατομική φασματοσκοπία

Η πυροχημική ανίχνευση μετάλλων σε ενώσεις τους ήταν γνωστή και εφαρμόσιμη από την εποχή των πρωτοπόρων Kirchoff και Bunsen. Τα φάσματα των στοιχείων ήταν γραμμικά και όχι συνεχή.

Επίσης το φάσμα του ήλιου έδειχνε σκοτεινές περιοχές.

Η παρατήρηση του Ångström ότι διέλευση «λευκής» ακτινοβολίας από ατμούς που περιείχαν άτομα ενός στοιχείου φανέρωνε επίσης σκοτεινές ταινίες ακριβώς στη θέση όπου η πυροχημική μελέτη φανέρωνε ταινίες εκπομπής ήταν η πηγή για τη διευκρίνιση του φάσματος του ήλιου.

Στα 1885 ο Balmer πρότεινε μια εξίσωση για την ταξινόμηση των ορατών ακτινοβολιών των ατόμων με το μήκος κύματος λ να εξαρτάται από δύο ακέραιους αριθμούς m , n ($n=2$).

$$\lambda = \frac{Km^2}{(m^2 - n^2)}$$

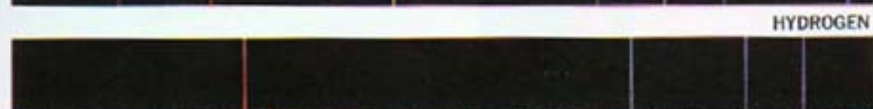
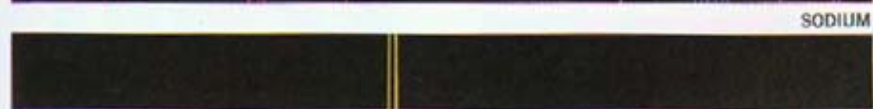
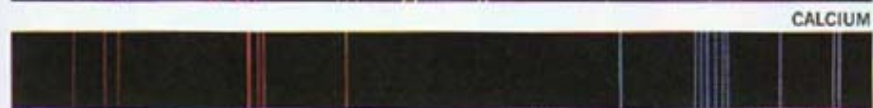
EMISSION SPECTRA

CONTINUOUS SPECTRUM (Incandescent solids or liquids and incandescent gases under high pressure give continuous spectra) **INCANDESCENT LAMP**

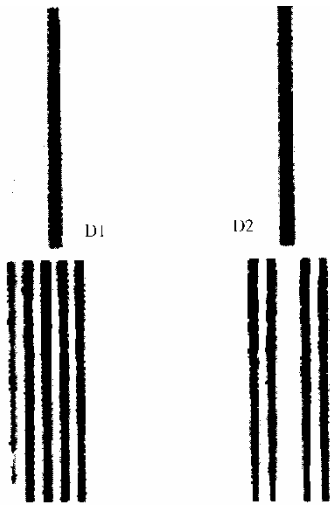


7500 7000 6500 6000 5500 5000 4500 4000 Å

BRIGHT LINE SPECTRA (Incandescent or electrically excited gases under low pressure give bright line spectra) **MERCURY**



7500 7000 6500 6000 5500 5000 4500 4000 Å

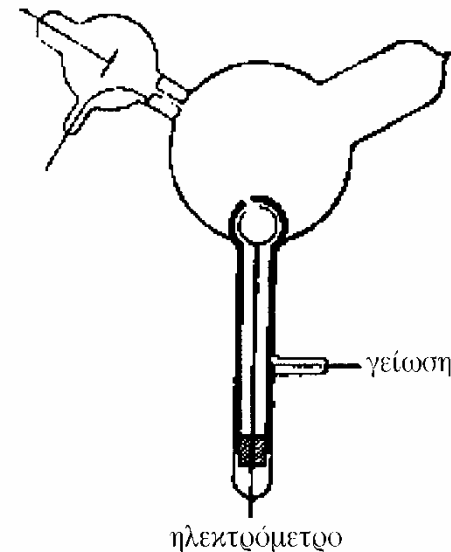
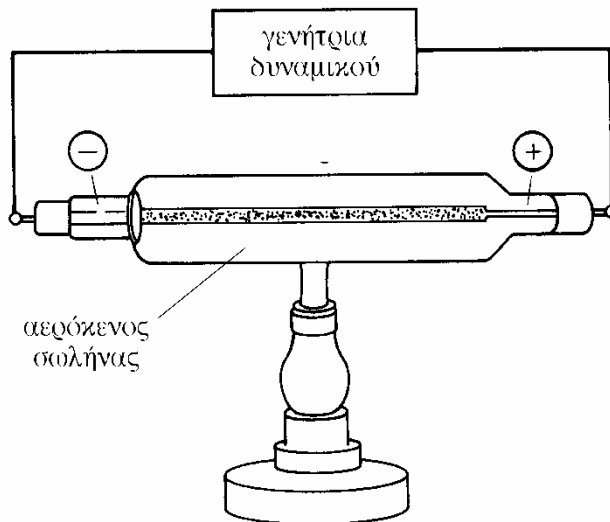


Ακόμη χειρότερα, ο Zeeman έδειξε ότι οι φασματικές γραμμές σχάζονται μέσα σε ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, άρα η ασυνέχεια των ενεργειών απορρόφησης ή εκπομπής γινόταν αρκετά πιο περίπλοκη.

Εδώ δίνεται η αντιστοιχία των δύο κίτρινων γραμμών απορρόφησης του ατόμου του νατρίου με εκείνες που παρατήρησε ο Zeeman. Είναι εντυπωσιακή η συμμετρία των πολλαπλών ταινιών.

Οι αερόκενοι σωλήνες ήταν γνωστοί από τα 1855 και χρησιμοποιήθηκαν επανειλημμένως σε πειράματα. Η ενσωμάτωση σ' αυτούς ηλεκτροδίων και η μελέτη των φαινομένων κατά την επίδραση διαφοράς δυναμικού στα ηλεκτρόδια έδειξε:

Την παραγωγή ακτίνων με πηγή την κάθοδο. Οι ακτίνες ήταν σωματίδια με αρνητικό φορτίο, εκτρέπονταν από ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο ενώ απουσία του είχαν πορεία ευθεία απομακρυνόμενες από την κάθοδο.

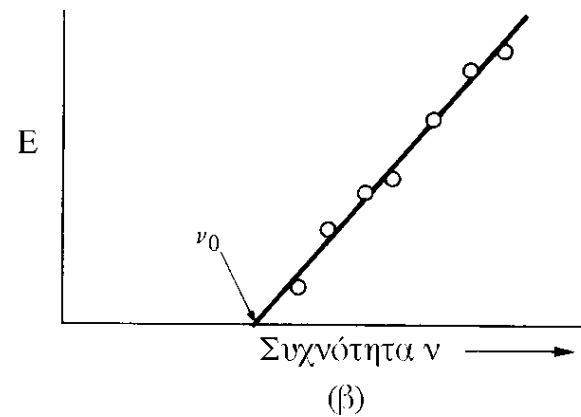
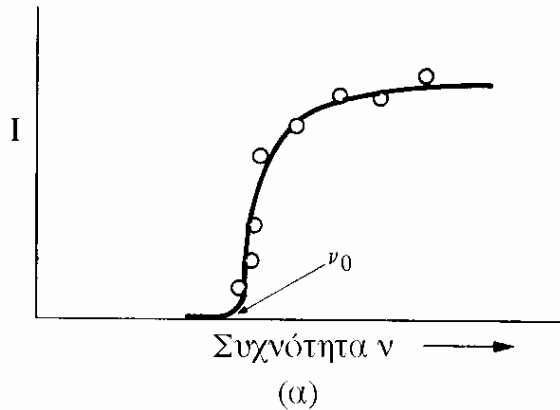


Φωτοηλεκτρικό φαινόμενο

Η πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας σε επιφάνειες μετάλλων είχε ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση ηλεκτρονίων (φωτοηλεκτρονίων).

Το ιδιόμορφο χαρακτηριστικό του φαινομένου αυτού ήταν η μεταβολή της έντασης του παραγόμενου ρεύματος καθώς και η κινητική ενέργεια των εκπεμπόμενων φωτοηλεκτρονίων.

Και τα δύο αυτά μεγέθη δεν είχαν μια απλή γραμμική εξάρτηση από την ενέργεια των ακτινοβολιών που χρησιμοποιούνταν για την παραγωγή τους. Η ελάχιστη απαιτούμενη ενέργεια για να παρατηρηθεί ηλεκτρικό ρεύμα, αποδείχθηκε ότι ήταν καθορισμένη και σταθερή για κάθε μεταλλική επιφάνεια και ονομάστηκε έργο εξόδου και ήταν χαρακτηριστική για κάθε υλικό.



Με κύριο στόχο την ερμηνεία του φάσματος εκπομπής του υδρογόνου προτάθηκε από τον Bohr το γνωστό ατομικό πρότυπο που έχει ως βάση το ηλιακό σύστημα. Το μοντέλο είναι απλοποιημένο με την έννοια ότι δέχεται την ύπαρξη μόνο κυκλικών τροχιών που διαγράφει το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου γύρω από τον πυρήνα του.

Κατανοώντας ότι κάθε γραμμή στο φάσμα εκπομπής αντιστοιχεί στη μετάβαση του ηλεκτρονίου από μια ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη (δηλαδή από μια κυκλική τροχιά σε μια άλλη), ο Bohr κατανόησε την ύπαρξη ορισμένων συγκεκριμένων ενεργειακών καταστάσεων για το ηλεκτρόνιο του ατόμου του υδρογόνου.

Θεωρώντας ότι σε καθεμιά κυκλική τροχιά (όπου τύχει να βρεθεί) έχει σταθερότητα, αποδέχθηκε σταθερή στροφορμή, δηλαδή

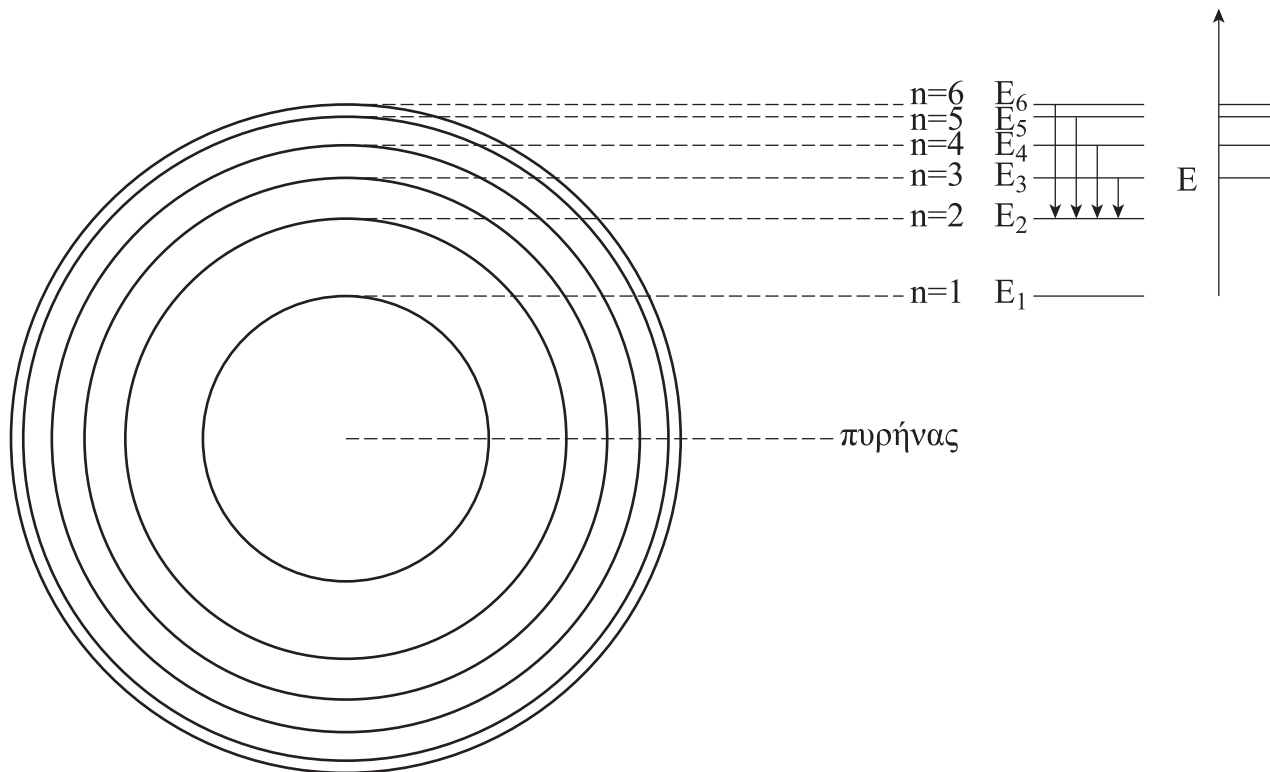
$$mvr = n \frac{h}{2\pi}$$

όπου n ακέραιος αριθμός, ο αύξων αριθμός της κυκλικής τροχιάς.

Θεωρώντας ακόμη ότι η ηλεκτροστατική έλξη από τον πυρήνα εξισορροπεί τη φυγόκεντρη δύναμη από την κυκλική κίνηση του ηλεκτρονίου μπόρεσε να προσδιορίσει την ακτίνα της πρώτης κυκλικής τροχιάς του ατόμου του υδρογόνου που συμβολίζεται ως a_0 .

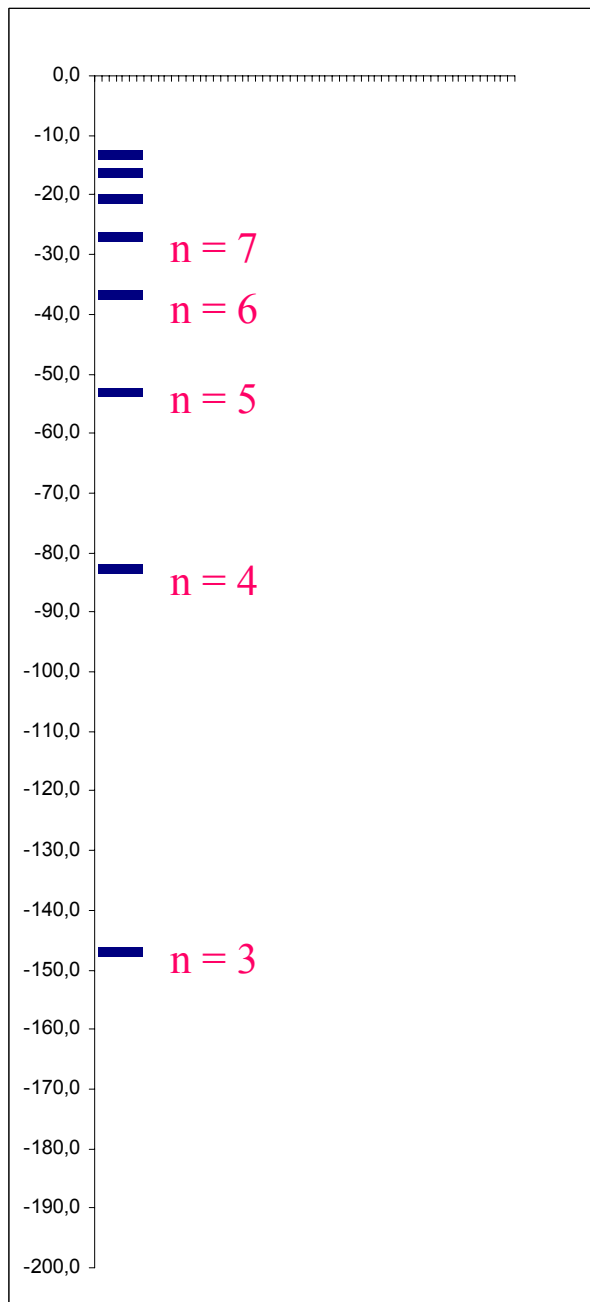
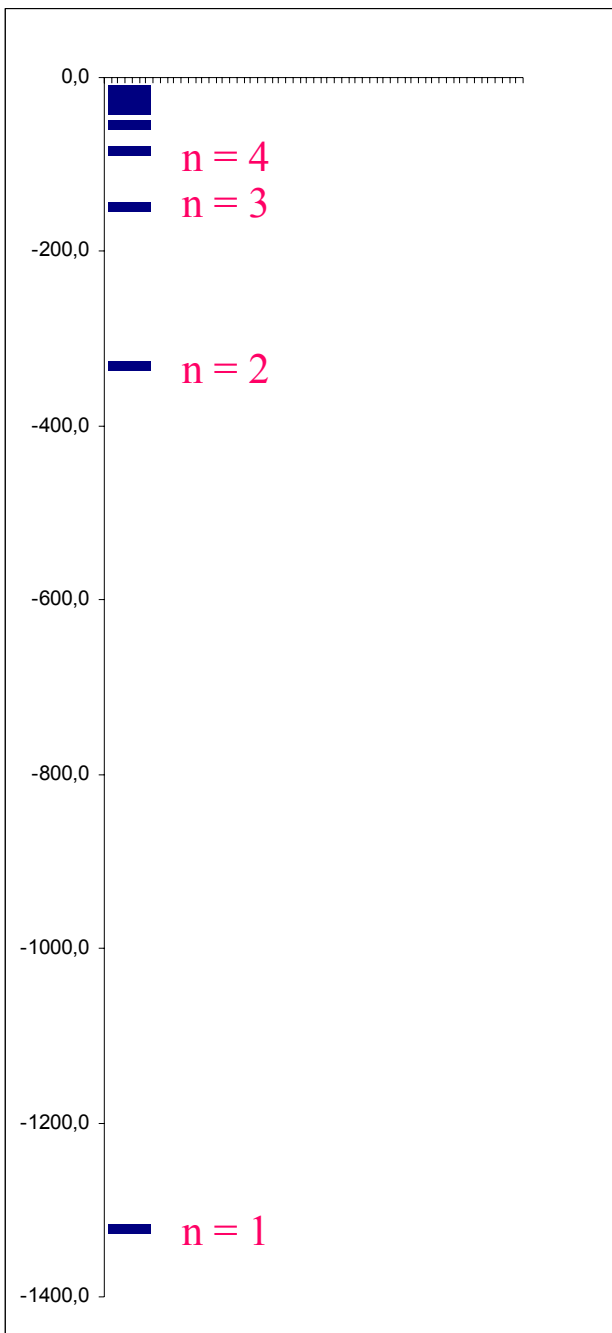
Το εντυπωσιακό είναι πως αν τα μεγέθη μετρηθούν με μονάδα μηκούς αυτή την ποσότητα, μονάδα ενέργειας την ενέργεια της συγκεκριμένης τροχιάς και φορτίου το φορτίο του ηλεκτρονίου, δημιουργείται ένα «σύστημα μονάδων» όπου οι γνωστές σχέσεις του ηλεκτρισμού και του μαγνητισμού δεν έχουν ανάγκη εισαγωγής κάποιων σταθερών αναλογίας, k .

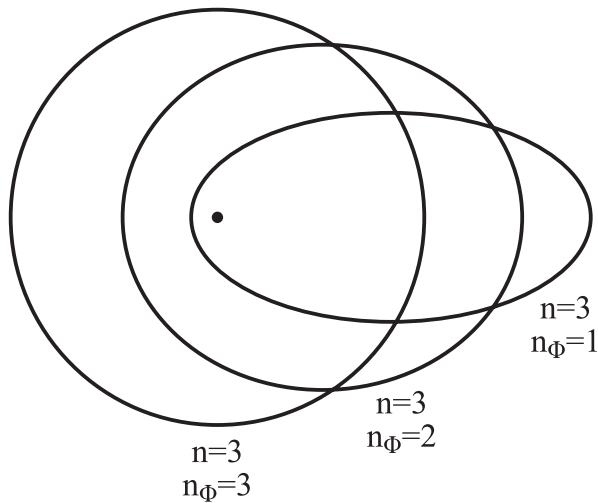
$$F = \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2}$$



Παράσταση των ενεργειακών καταστάσεων του ηλεκτρονίου στο άτομο του υδρογόνου σύμφωνα με το ατομικό πρότυπο του Bohr. Στο σχήμα παρουσιάζεται σχηματικά και η αντιστοίχιση ορισμένων από τις φασματικές γραμμές του ορατού φάσματος του ατόμου του υδρογόνου στις αποδιεγέρσεις των ηλεκτρονίων. Μεταπήδηση του ηλεκτρονίου από τις ανώτερες τροχιές στην τροχιά με $n=1$ και $n=3$ οδηγεί αντίστοιχα στην καταγραφή ενεργειών που σχηματίζουν τις σειρές φασματικών γραμμών που απαντούν στο υπεριώδες και το υπέρυθρο αντίστοιχα και ήταν γνωστές ως φασματικές σειρές του Lyman και του Paschen αντίστοιχα.

Φυσικά, η πρώτη σειρά φασματικών γραμμών που παρατηρήθηκε ήταν αυτή που εντοπίζεται στο ορατό (σχετίζεται με την 2η τροχιά) και η περιγραφή της με εξίσωση αποδίδεται στον Balmer.





Παράσταση των κυκλικών και ελλειπτικών τροχιών του προτύπου του Zommerfeld για μια συγκεκριμένη τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού. Η κάθε τροχιά συμβολίζεται με την αντίστοιχη τιμή του δεύτερου κβαντικού αριθμού, που την χαρακτηρίζει. Η τελεία στο κέντρο του κύκλου παριστάνει τον πυρήνα του ατόμου.

Η διόρθωση αυτή κρίθηκε απαραίτητη για την επέκταση του προτύπου του Bohr ώστε να περιλάβει και άτομα βαρύτερα από το υδρογόνο.

Η αδυναμία ικανοποιητικής προσέγγισης των φασμάτων εκπομπής των στοιχείων της 3ης περιόδου οδήγησε στην εγκατάλειψη του μοντέλου και την υιοθέτηση ενός νεότερου, ικανοποιητικότερου αλλά όχι άμεσα κατανοητού με βάση την καθημερινή εμπειρία.

Το κβαντικό μοντέλο του ατόμου βασίστηκε στην εξίσωση του Schrödinger η λύση της οποίας έδινε τις ενέργειες των ενεργειακών καταστάσεων στο άτομο με τη χρήση όμως κάποιων συναρτήσεων που το περιέγραφαν, των λεγόμενων κυματικών συναρτήσεων.

$$H = -\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2}{\theta x^2} + \frac{\partial^2}{\theta y^2} + \frac{\partial^2}{\theta z^2} \right) + V$$

Αποδείχθηκε ότι οι καλύτερες κυματικές συναρτήσεις για την προσέγγιση των ενεργειακών καταστάσεων στα άτομα ήταν μιγαδικές, είχαν δηλαδή φανταστικό μέρος! Όμως, όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση, το τετράγωνο της συνάρτησης περιγράφει την πιθανότητα να συμβεί το γεγονός που περιγράφει η συνάρτηση, στη συγκεκριμένη περίπτωση το γινόμενο της κυματικής συνάρτησης επί τη συζυγή μιγαδική μορφή της περιγράφει την πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου.

Μια κυματική συνάρτηση εκτείνεται θεωρητικά σ' όλο το χώρο. Για να έχει κάποιο νόημα η «παρακολούθηση» της κατανομής του ηλεκτρονίου στο χώρο (δηλαδή της πιθανότητας να βρεθεί σε κάποιο σημείο) προτάθηκε και **χρησιμοποιείται ως μοντέλο η γραφική παράσταση του χώρου στον οποίο το ηλεκτρόνιο εμφανίζει πιθανότητα 90% να υπάρξει.**

Αυτό σημαίνει ότι για κάθε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου, το οποίο περιγράφεται με μια ορισμένη κυματοσυνάρτηση, το τετράγωνό της (ορθότερα το $\Psi\Psi^*$) δίνει ένα αποτέλεσμα σ' όλο το χώρο.

Καταγραφή του χώρου αυτού που περικλείει το 90% της πιθανότητας εύρεσης του ηλεκτρονίου ονομάζεται τροχιακό και περιγράφει το συγκεκριμένο ηλεκτρόνιο. Τα είδη των ατομικών τροχιακών χαρακτηρίζονται από τους κβαντικούς αριθμούς. Οι πιθανές τιμές των κβαντικών αριθμών είναι γνωστές και υπόκεινται σε ορισμένους περιορισμούς, οι οποίοι είναι οι εξής.

Για κάθε τιμή του κύριου κβαντικού αριθμού n , οι αντίστοιχες επιτρεπτές τιμές του δευτερεύοντος κβαντικού αριθμού l είναι $0 \dots n-1$ και για κάθε τιμή του l οι αντίστοιχες επιτρεπτές τιμές του μαγνητικού κβαντικού αριθμού m_l είναι $-l \dots 0 \dots +l$

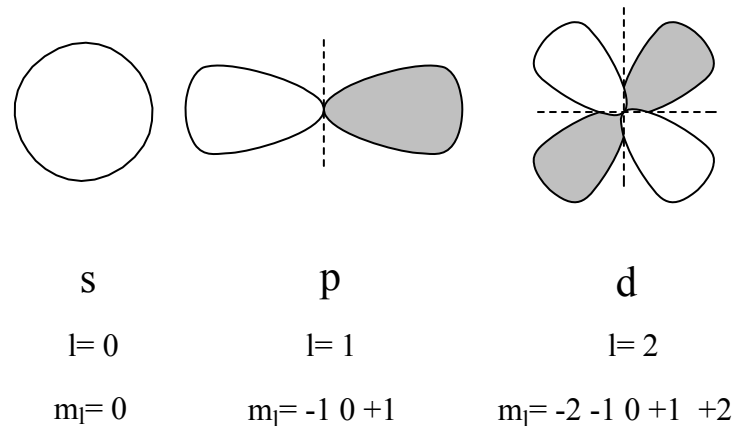
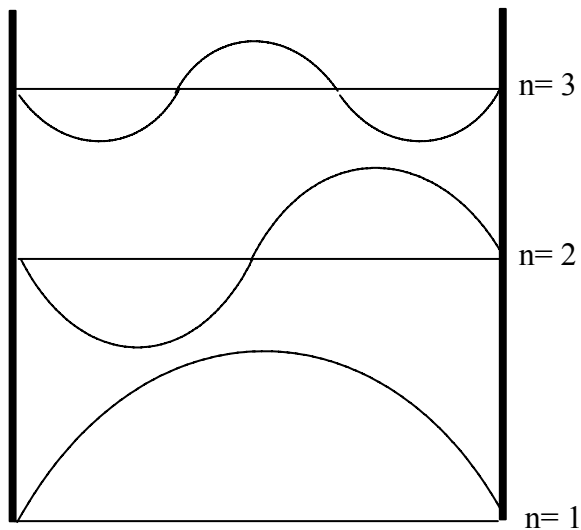
Τέλος, σε κάθε περίπτωση, η τιμή του μαγνητικού κβαντικού αριθμού του σπιν m_s , παίρνει δύο τιμές, $+1/2$ και $-1/2$ αντίστοιχα.

Χαρακτηρισμός των ατομικών τροχιακών

Προηγείται ένας αριθμός που είναι ίσος με τον κύριο κβαντικό αριθμό της ισοδύναμης τροχιάς του Bohr που περιγράφει το ηλεκτρόνιο.

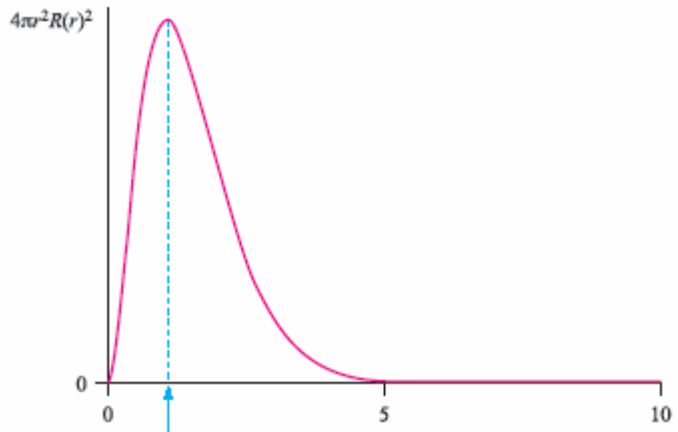
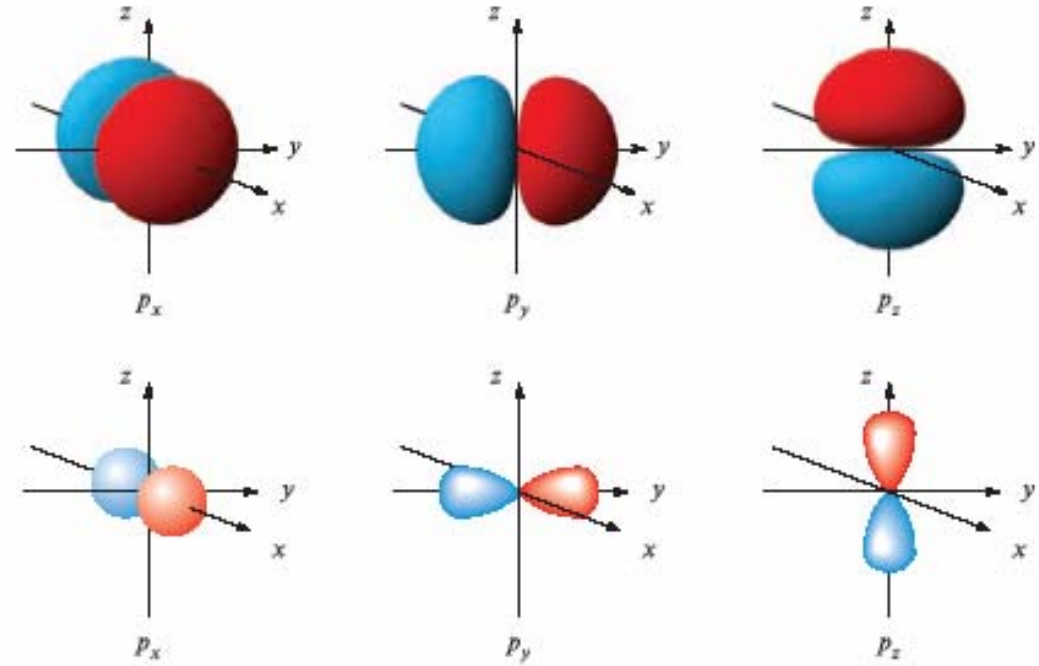
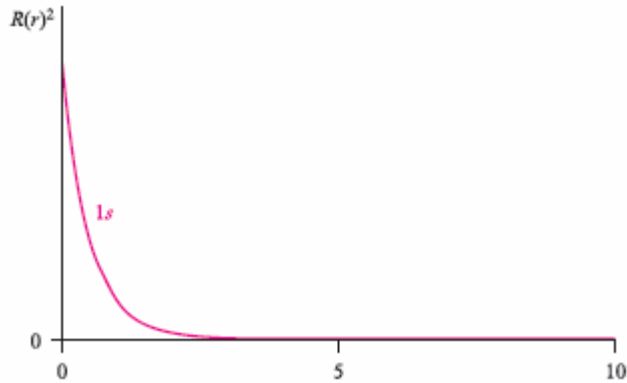
Ακολουθεί ένα γράμμα που αντιστοιχίζεται με το δευτερεύοντα κβαντικό αριθμό, με τον ακόλουθο τρόπο: $0 \rightarrow s$ $1 \rightarrow p$ $2 \rightarrow d$ $3 \rightarrow f$ $4 \rightarrow g$

Τα ατομικά τροχιακά έχουν μια διαβάθμιση της ενέργειάς τους ανάλογα προς τα στάσιμα κύματα.



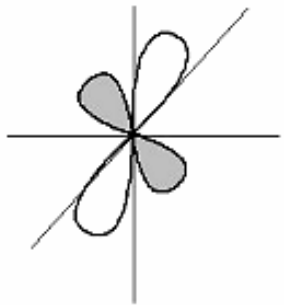
Τροχιακό s ομοιόμορφα κατανομημένο γύρω από τον πυρήνα.
Τροχιακό p με ένα δεσμικό επίπεδο και τροχιακό d με δύο δεσμικά επίπεδα.

Υπάρχουν προφανώς όλα τα σχετικά τροχιακά, από 1s, 2p, 3d και πάνω και είναι ένα, τρία και πέντε σε αριθμό αντίστοιχα.

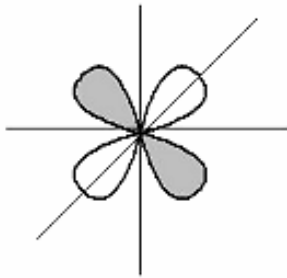


Πραγματικές (επάνω) και σχηματικές (κάτω) παραστάσεις των τριών p τύπου ατομικών τροχιακών. Τα διαφορετικά χρώματα δηλώνουν τις διαφορετικές φάσεις στους δύο λοβούς, της αρχικής συνάρτησης Ψ .

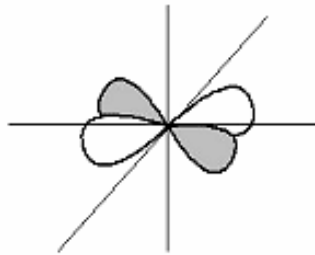
Γραφική παράσταση της πιθανότητας Ψ^2 και της ολικής πιθανότητας $4\pi r^2\Psi^2$ για το ηλεκτρόνιο σε $1s$ τροχιακό σε απόσταση από τον πυρήνα.



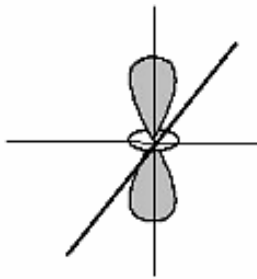
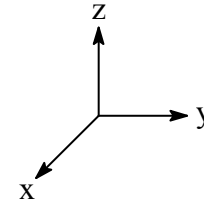
dyz



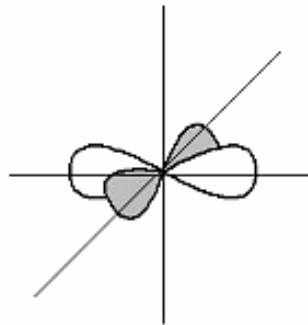
dxz



dxy



dz^2

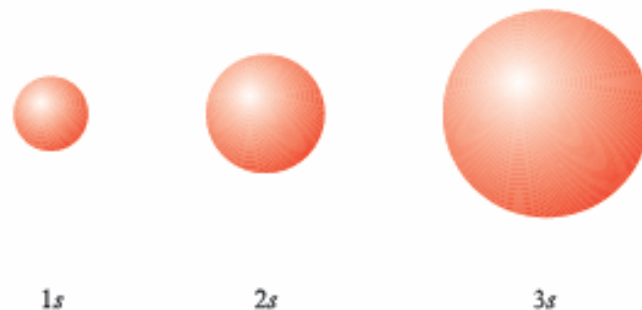
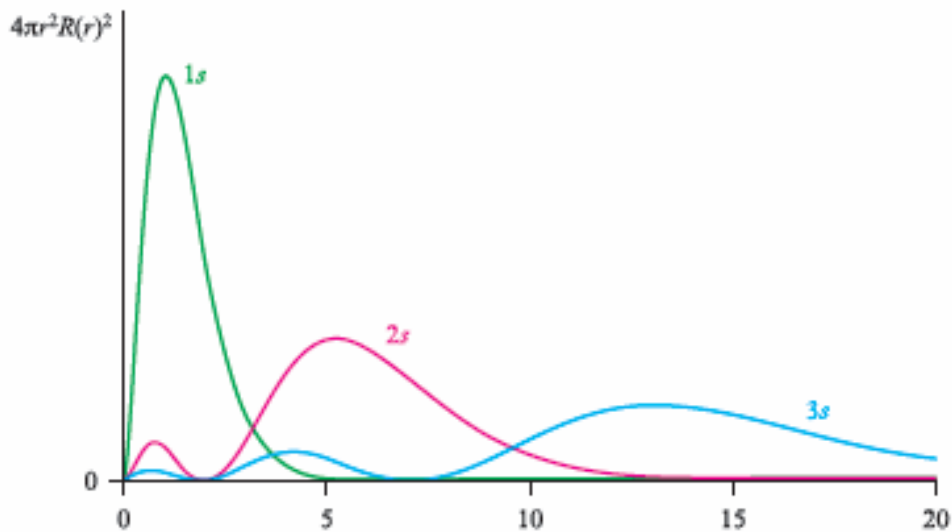


dx^2-y^2

Γραφική παράσταση των πέντε d τύπου τροχιακών. Το καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων στο οποίο αναφέρονται φαίνεται δεξιά.

Υπάρχει αντιστοιχία της εικόνας των τροχιακών και του απλού μοντέλου του Bohr για το άτομο.

Η απόσταση από τον πυρήνα στην οποία υπάρχει η μέγιστη πιθανότητα εύρεσης ενός ηλεκτρονίου στο τροχιακό που το περιγράφει, θεωρείται ως η ακτίνα της αντίστοιχης τροχιάς του Bohr. Προφανώς η ακτίνα αυτή για το ηλεκτρόνιο στην εξωτερική τροχιά αντιστοιχεί στη λεγόμενη ατομική ακτίνα του στοιχείου.

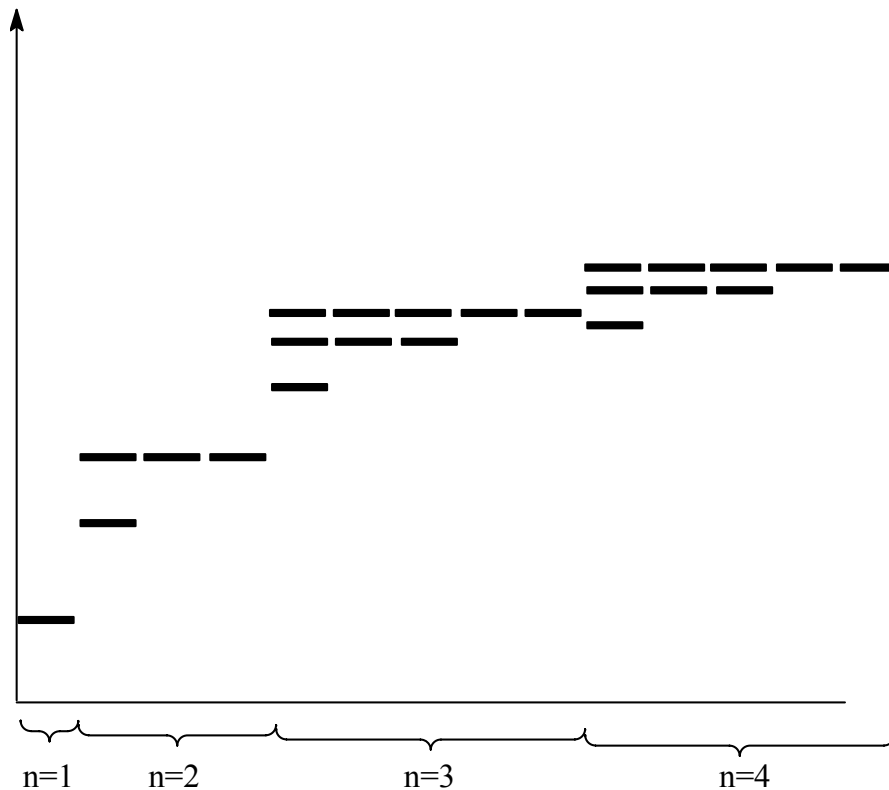


Αντιστοίχιση των συναρτήσεων ολικής πιθανότητας για ηλεκτρόνια στα 1s, 2s και 3s ατομικά τροχιακά με την «ατομική ακτίνα» στοιχείου που θα είχε εξωτερικό ηλεκτρόνιο στα τροχιακά αυτά.

Παρατήρηση

Οι πιθανότητες των 2s και 3s τροχιακών είναι μεν μικρές, όχι όμως μηδενικές στον χώρο κοντά στον πυρήνα, όπου βρίσκεται η μέγιστη πιθανότητα για το 1s τροχιακό. Αυτό σημαίνει ότι τα παραπάνω τροχιακά «διδεισδύουν» στο 1s τροχιακό.

Λύση της εξίσωσης Schrödinger **για ένα ηλεκτρόνιο** δίνει την ενέργεια της ατομικής ενεργειακής κατάστασης (ατομικού τροχιακού) την οποία περιγράφει το ηλεκτρόνιο αυτό.



Η διαδοχή των ατομικών τροχιακών που υπολογίζονται με τον τρόπο αυτό φαίνεται στο σχήμα και ακολουθεί την απλή σχέση της κβάντωσης, δηλαδή προηγούνται οι τροχιές με μικρότερο n και σε κάθε τροχιά με καθορισμένο n προηγούνται εκείνες με μικρότερο l , δηλαδή $ns < np < nd$.

Παρατήρηση: Οι ενεργειακές καταστάσεις συγκλίνουν όσο αυξάνει ο κύριος κβαντικός αριθμός.

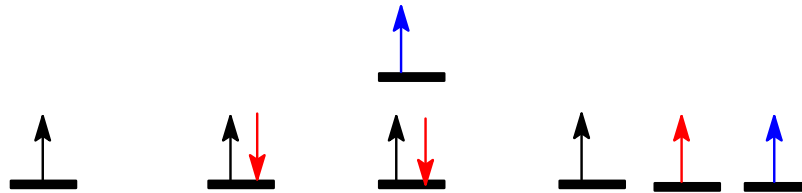
Παρατήρηση: Στα πραγματικά άτομα, προφανώς για το $3s$ ηλεκτρόνιο πρέπει να ληφθεί υπόψιν η ύπαρξη των ηλεκτρονίων στις ενεργειακές καταστάσεις $1s, 2s$ και $2p$. Κατά συνέπεια η απλή λύση της εξίσωσης όπως περιγράφηκε προηγούμενως δεν είναι αρκετή. *Πρέπει να υπολογιστεί η «προστασία» που προσφέρουν τα εσωτερικά ηλεκτρόνια στα εξωτερικά.*

Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση στοιχείου

Είναι η «κατανομή» των ηλεκτρονίων στις διαθέσιμες ενεργειακές καταστάσεις.

Για να γίνει αυτή με τον ορθό τρόπο, ακολουθούνται, απαραίτητα οι εξής «απλοί» κανόνες:

1. Χαμηλότερης δυνατής ενέργειας.
2. Διαδοχικής σειράς των ατομικών ενεργειακών σταθμών (ατομικών τροχιακών).
 - 2α. Για κάθε ενεργειακή κατάσταση εφαρμογή της αρχής του Pauli.
3. Για ενεργειακές καταστάσεις ίσης ενέργειας (εκφυλισμένες) εφαρμογή του κανόνα του Hund.



1ο ηλεκτρόνιο, 2ο ηλεκτρόνιο, 3ο ηλεκτρόνιο

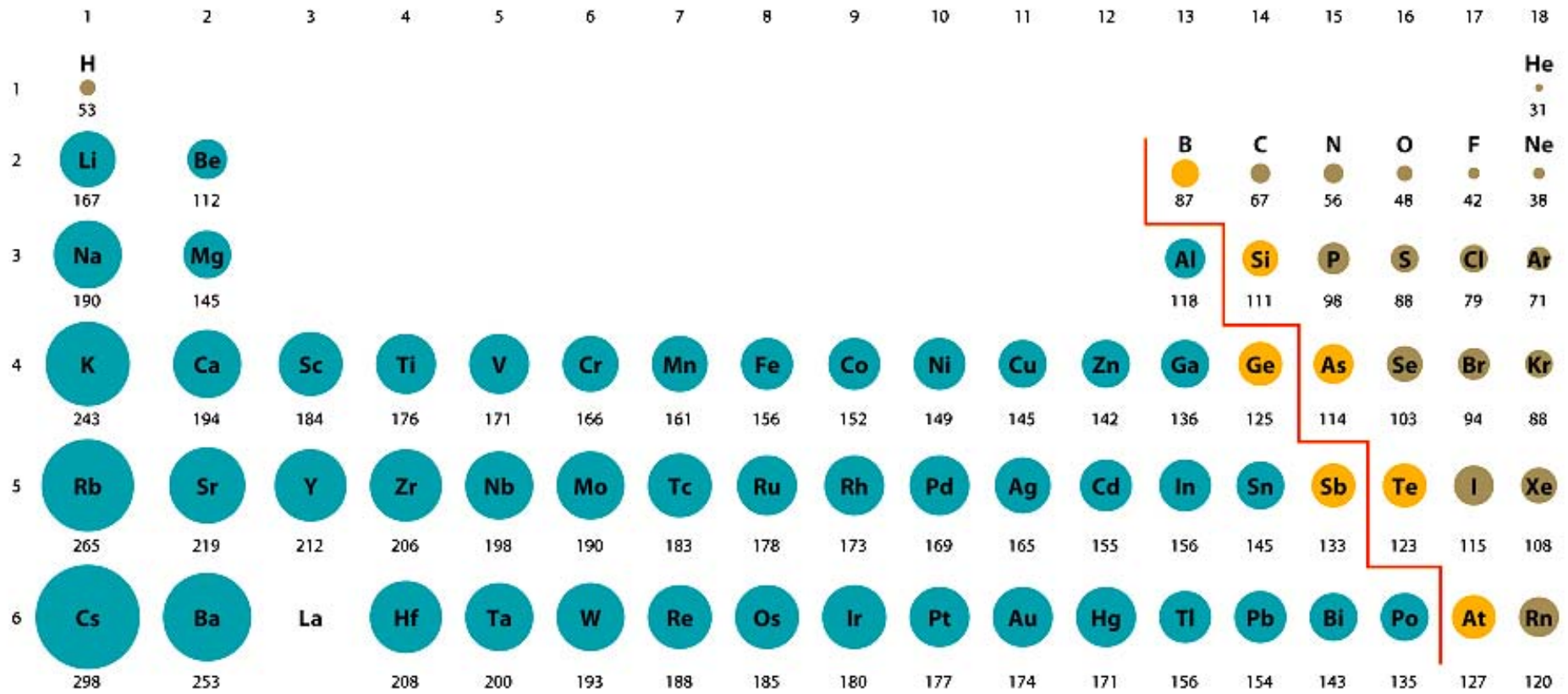
Η ατομική ακτίνα είναι μια βασική ιδιότητα των στοιχείων η οποία εμφανίζει περιοδικότητα στη διακύμανσή της.

Μεταξύ των στοιχείων μιας ομάδας (στήλης) του περιοδικού πίνακα, η ατομική ακτίνα αυξάνει προς τα κάτω επειδή κάθε επόμενο στοιχείο έχει εξωτερικά τροχιακά με αυξημένο κατά 1 τον κύριο κβαντικό αριθμό, άρα οι αντίστοιχες τροχιές Bohr αναμένεται να ήταν μεγαλύτερες σε μέγεθος.

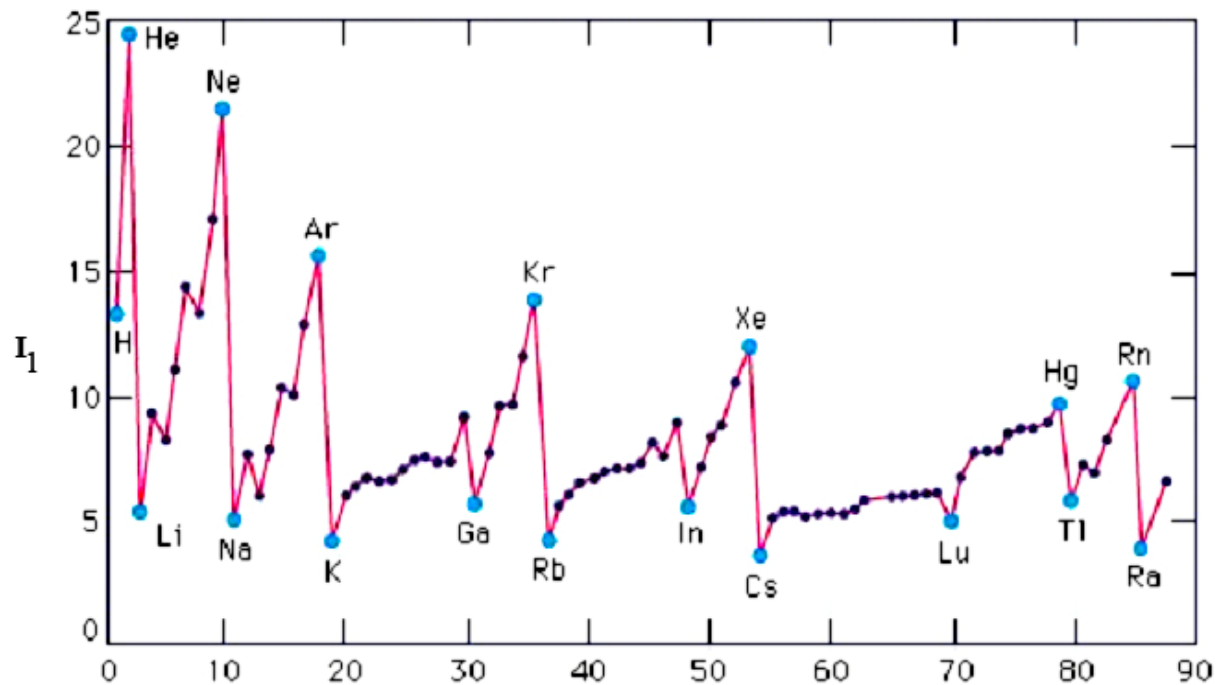
Μεταξύ των στοιχείων μιας περιόδου (γραμμής) του περιοδικού πίνακα η ατομική ακτίνα μειώνεται προς τα δεξιά κι αυτό οφείλεται στο ότι κάθε επόμενο στοιχείο έχει ένα περισσότερο πρωτόνιο στον πυρήνα του, το οποίο έλκει τα εξωτερικά ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια αυτά είναι επίσης αυξημένα κατά 1 σε σχέση με το προηγούμενο στοιχείο, όμως η προστασία που προσφέρουν το ένα στο άλλο είναι μειωμένη επειδή κινούνται στον ίδιο χώρο (περιγράφονται δηλαδή από τροχιακά με αντίστοιχη απόσταση από τον πυρήνα).

Σημαντικότερες είναι οι συρρικνώσεις που παρατηρούνται στα στοιχεία του τομέα P του περιοδικού πίνακα (το άκρο δεξιά μέρος του που αποτελείται από 6 στήλες) στην 4η και 6η περίοδο στις οποίες έχουν παρεμβληθεί για πρώτη φορά και ηλεκτρόνια σε τροχιακά τύπου d και f αντίστοιχα. Επειδή αυτά εμφανίζουν μεγάλες περιοχές με έλλειψη πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονίου, προφανώς προσφέρουν μικρότερη προστασία στα εξωτερικά ηλεκτρόνια σε σχέση με τα πιο συμπαγή s τροχιακά.

Προφανώς η ακτίνα ενός κατιόντος είναι μικρότερη από την ακτίνα του αντίστοιχου ουδέτερου στοιχείου ενώ ενός ανιόντος μεγαλύτερη. Στις περιπτώσεις αυτές αναφερόμαστε στις αντίστοιχες ιοντικές ακτίνες. Προφανώς επίσης οι ιοντικές ακτίνες κατιόντων ενός στοιχείου διαφέρουν και φυσικά αναμένεται να μικραίνουν καθώς αυξάνει το θετικό φορτίο του στοιχείου.

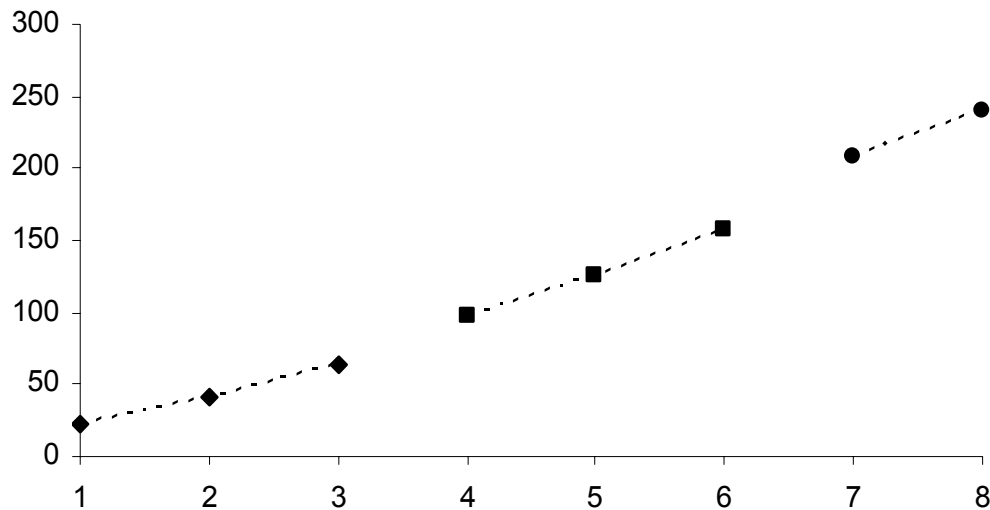


Ατομικές (ομοιοπολικές ή μεταλλικές) ακτίνες των στοιχείων σε pm (εκατοστά του Å).



Καταγραφή της πρώτης ενέργειας ιονισμού (I_1) σε eV με τον ατομικό αριθμό των στοιχείων.

Από τις παρατηρήσεις αυτού του τύπου, προέκυψαν στοιχεία για την πρόταση της ύπαρξης ορισμένων συγκεκριμένων **ευσταθών ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων**.



Καταγραφή των διαδοχικών ενεργειών ιονισμού σε eV για το άτομο του ευγενούς αερίου νέον.

Παρατηρείται εύκολα η ομαδοποίηση των διαφόρων ενεργειών.

Η πρώτη ενέργεια ιονισμού των στοιχείων είναι κάτι που μετριέται σχετικά εύκολα και εμφανίζει χαρακτηριστική περιοδικότητα. Συγκεκριμένα κι ενώ αυξάνει προς τα δεξιά σε κάθε περίοδο, παρουσιάζει κάποια σημεία μείωσης. Σε κάθε περίοδο μειώνεται από το 2ο στο 3ο στοιχείο καθώς και από το 5ο στο 6ο.

Επίσης, οι τιμές των στοιχείων κάθε περιόδου είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες της προηγούμενης περιόδου.

Η τελευταία παρατήρηση σχετίζεται με την αύξηση της ατομικής ακτίνας μεταβαίνοντας από τη μία περίοδο στην επόμενη (αύξηση κατά 1 του κύριου κβαντικού αριθμού).

Η πρώτη παρατήρηση οδήγησε στην υπόθεση ότι υπάρχουν κάποιες ηλεκτρονιακές κατανομές στα στοιχεία, οι οποίες χαρακτηρίζονται από αυξημένη σταθερότητα και γι αυτό απαιτείται υψηλότερη ενέργεια για να αποσπαστεί απ' αυτά τα στοιχεία το εξωτερικό ηλεκτρόνιο. Οι ευσταθείς αυτές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις είναι κατά σειρά μειούμενης σημασίας:

Συμπληρωμένη εξωτερική τροχιά. Αυτό σημαίνει πως για τα στοιχεία του δεξιού άκρου του περιοδικού πίνακα η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση είναι του τύπου ns^2np^6 .

Συμπληρωμένα τροχιακά τύπου d, δηλαδή διαμόρφωση nd^{10}

Ημι-συμπληρωμένα εξωτερικά τροχιακά np^3 και nd^5 αντίστοιχα.

Διαμόρφωση τύπου ns^2 κάτι που κερδίζει σε σημασία κατά την κάθοδο προς τα κάτω σε μία ομάδα και ήδη στην 5η και 6η περίοδο καταλήγει να είναι πολύ σημαντικό. Είναι το λεγόμενο φαινόμενο του αδρανούς ζεύγους ηλεκτρονίων.

Η ηλεκτρονιοσυγγένεια είναι μια ιδιότητα που μπορεί μεν να μετρηθεί αλλά όχι τόσο απλά όσο η ενέργεια ιονισμού ενός στοιχείου. Έχει ιδιαίτερη σημασία για τα στοιχεία στο δεξιό άκρο του περιοδικού πίνακα, τα οποία έχουν την τάση να προσλάβουν ηλεκτρόνια και να συμπληρώσουν με τον τρόπο αυτό την εξωτερική τους τροχιά αποκτώντας την ευσταθέστερη δυνατή ηλεκτρονιακή διαμόρφωση.

Η **χημική δραστηριότητα** ενός στοιχείου σχετίζεται προφανώς με το πόσο εύκολα δίνει ή παίρνει ηλεκτρόνια κι αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από τις τιμές της ενέργειας ιονισμού του και της ηλεκτρονιοσυγγένειάς του. Φυσικά, αν αναφερόμαστε στο τρικατιόν A^{3+} έχει έννοια η εξέταση των τριών πρώτων ενεργειών ιονισμού του κι όχι μόνο της πρώτης.

Εξήγηση των βαθμίδων οξείδωσης στις οποίες απαντούν συχνά κάποια στοιχεία.

Σε ποιες βαθμίδες οξείδωσης είναι ιδιαίτερα σταθερό το μαγγάνιο που έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $\dots 4s^2 3d^5$;

Σημαντική εξαίρεση αποτελεί ο χαλκός για τον οποίο εκτιμάται ότι η βαθμίδα οξείδωσης +1 πρέπει να είναι εξαιρετικά σταθερότερη από την +2, αφού έχει αποκτήσει συμπληρωμένη εξωτερική τροχιά d. Όμως είναι γνωστή η εξαιρετική σταθερότητα σε υδατικό περιβάλλον των ενώσεων του δισθενούς χαλκού, κάτι που οφείλεται στη σημαντικά μεγαλύτερη ενέργεια εφυδάτωσής του σε σχέση με το αντίστοιχο μονοσθενές κατιόν του, το οποίο είναι πολύ σταθερό (όπως αναμένεται) σε μη υδατικούς διαλύτες.

Συνοπτική μορφή του περιοδικού πίνακα. Διάκριση σε ομάδες και περιόδους.

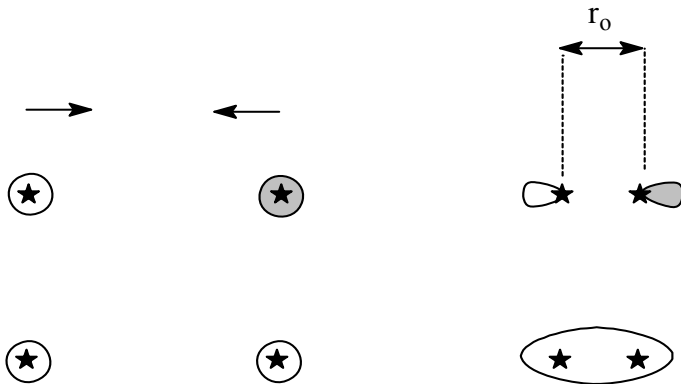
1		2										3		4	5	6	7	8										
1	H																	2	He	1								
3		4										5	6	7	8	9	10			2								
Li		Be										B	C	N	O	F	Ne											
2s																		2p										
11		12										13	14	15	16	17	18			3								
Na		Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar											
3s																		3p										
19		20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	4								
K		Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr									
4s																		4d										
37		38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	5								
Rb		Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe									
5s																		5p										
55		56		71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	6								
Cs		Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn									
6s																		6d										
87		88		103	104	105	106	107	108	109											7							
Fr		Ra		Lr	Unq	Unp	Unh	Uns	Une																			
7s																		6d										
														57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	8
														La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	
														4f														
														89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	8
														Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
														5f														

Περιγραφή του χημικού δεσμού με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών

Είναι μια προσπάθεια επέκτασης της αντίληψης των ατομικών τροχιακών για την περιγραφή των ενεργειακών καταστάσεων σε μόρια. Προφανώς πρόκειται για το σχηματισμό νέων κυματικών συναρτήσεων που δεν μπορεί να περιγράφονται όπως οι αντίστοιχες ατομικές κυματικές συναρτήσεις ούτε να έχουν την ίδια μορφή στο χώρο. Ωστόσο οι ατομικές κυματικές συναρτήσεις που «συνδυάζονται» για να δώσουν τις αντίστοιχες μοριακές, μπορούν να δώσουν μια ιδέα για το πώς σχηματίζεται ο αντίστοιχος δεσμός.

Πρώτο και απλούστερο παράδειγμα το μόριο του H_2 . Το κάθε άτομο H περιγράφεται με ένα $1s$ ατομικό τροχιακό, που έχει σφαιρική κατανομή γύρω από τον πυρήνα, έχει παντού την ίδια φάση και περιλαμβάνει ένα ηλεκτρόνιο.

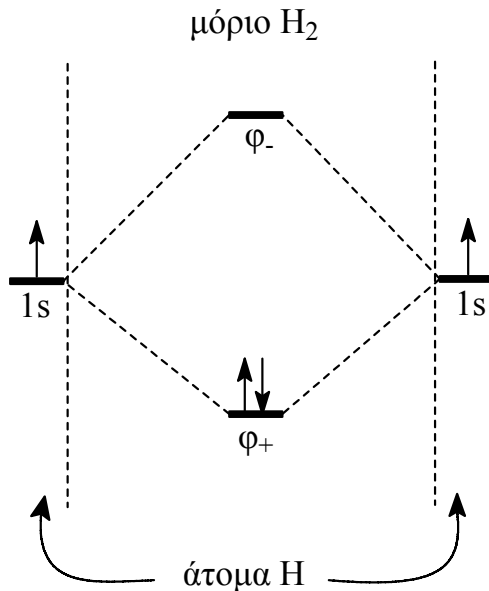
Όταν τα δύο άτομα είναι μακριά το ένα από το άλλο, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους και κατά συνέπεια δεν μας ενδιαφέρει η φάση του κάθε τροχιακού. Όταν όμως πλησιάσουν, τότε η επικάλυψή τους μπορεί να γίνει είτε με συμφωνία είτε με διαφωνία φάσης.



Και οι δύο δυνατές επικαλύψεις πραγματοποιούνται και με τον τρόπο αυτό προκύπτουν δύο μοριακές κυματικές καταστάσεις που η μορφή τους φαίνεται αριστερά, εκεί όπου τα δύο άτομα βρίσκονται σε απόσταση που μπορεί να πραγματοποιηθεί η επικάλυψη των $1s$ τροχιακών τους.

Στην περίπτωση επικάλυψης με συμφωνία φάσης, μεταξύ των δύο πυρήνων παρατηρείται μια αύξηση της πιθανότητας να βρεθεί το ηλεκτρόνιο, κάτι που αντιπροσωπεύει το χημικό δεσμό. Αντίθετα, στην περίπτωση της προσέγγισης με διαφωνία φάσης, η μία ατομική συνάρτηση «καταστρέφει» την άλλη κι έτσι υπάρχει μεγάλος χώρος μεταξύ των ατόμων όπου αποκλείεται να υπάρχει ηλεκτρόνιο και κατά συνέπεια τα δύο αυτά μοριακά τροχιακά χαρακτηρίζονται ως δεσμικό και αντιδεσμικό αντίστοιχα.

Ενεργειακά, το δεσμικό τροχιακό βρίσκεται χαμηλότερα από τα αρχικά ατομικά τροχιακά και το αντιδεσμικό ψηλότερα, φανερώνοντας έτσι τη θετική συμβολή του δεσμικού τροχιακού στο σχηματισμό σταθερού μορίου και την αρνητική του αντιδεσμικού τροχιακού.



Εδώ έχουμε την εικόνα και στο χώρο των ενεργειών. Το δεσμικό τροχιακό είναι πάντα χαμηλότερα σε ενέργεια από το αντίστοιχο αντιδεσμικό.

Προφανώς στο μόριο του H_2 , ενδιαφερόμαστε πλέον για τα μοριακά τροχιακά που βρίσκονται στο κέντρο του σχήματος και όπου τα ηλεκτρόνια έχουν τοποθετηθεί με βάση το ενεργειακό κριτήριο.

Ορισμός: τάξη δεσμού = (δεσμικά ηλεκτρόνια – αντιδεσμικά ηλεκτρόνια)/2.

Ποια είναι η τάξη δεσμού που υπολογίζεται για το μόριο H_2 ;

Προφανώς, 1 αφού υπάρχει ένας δεσμός μεταξύ των δύο ατόμων. Πράγματι, δύο ηλεκτρόνια στο δεσμικό τροχιακό, βρίσκονται μεταξύ των δύο πυρήνων και άρα εφαρμόζουν σ' αυτούς ηλεκτροστατική έλξη, σταθεροποιώντας το σύστημα..

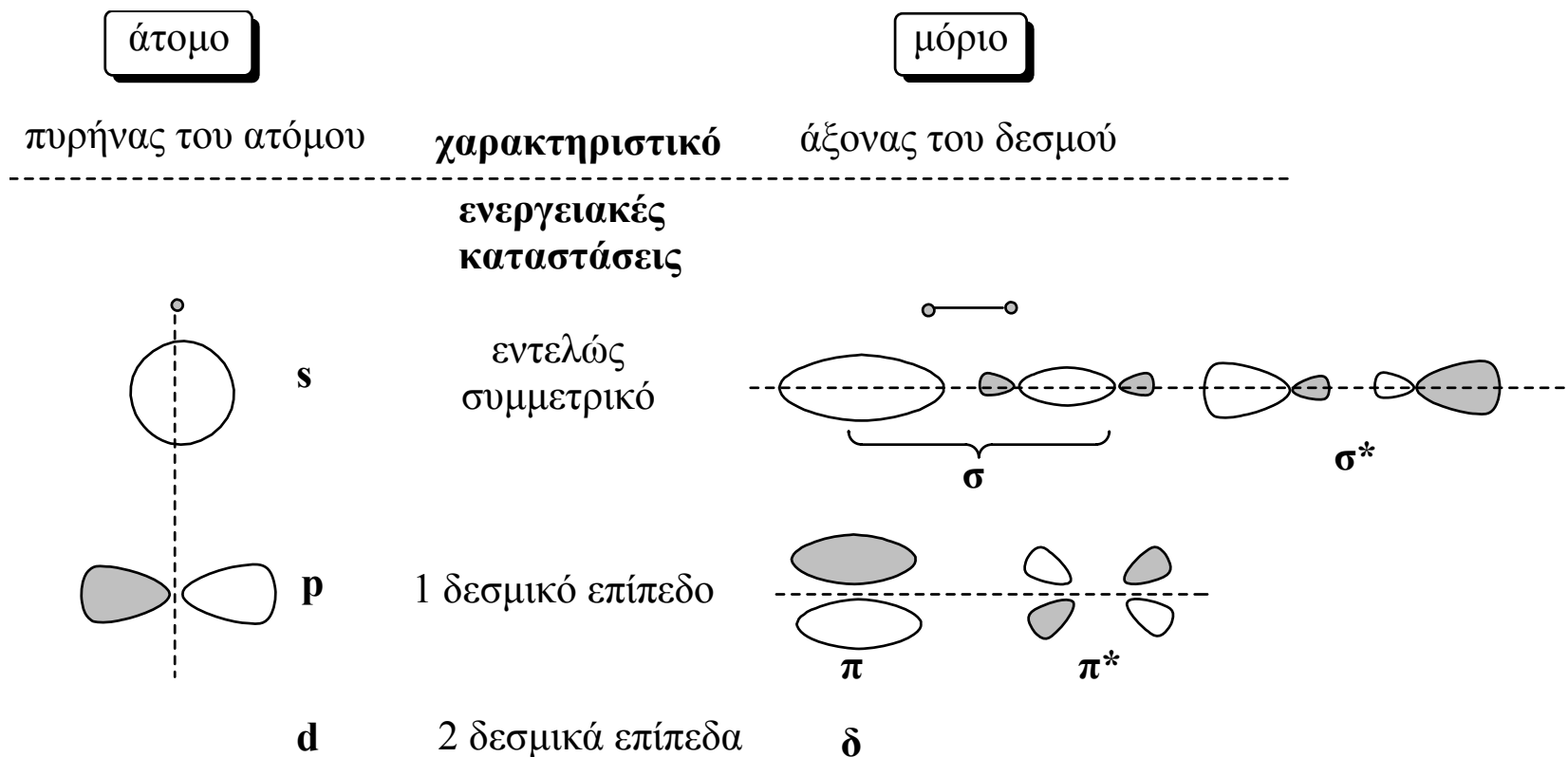
Ποια είναι η τάξη δεσμού που υπολογίζεται για το μόριο He_2 ;

Αν υποθέσουμε ότι το μόριο υπάρχει, το διάγραμμα των μοριακών τροχιακών του είναι παρόμοιο μ' αυτό του H_2 . Ωστόσο κάθε άτομο He έχει δύο ηλεκτρόνια στο 1s τροχιακό του και κατά συνέπεια στα μοριακά τροχιακά του διατομικού μορίου πρέπει να τοποθετηθούν 4 ηλεκτρόνια.

Που τοποθετούνται αυτά;

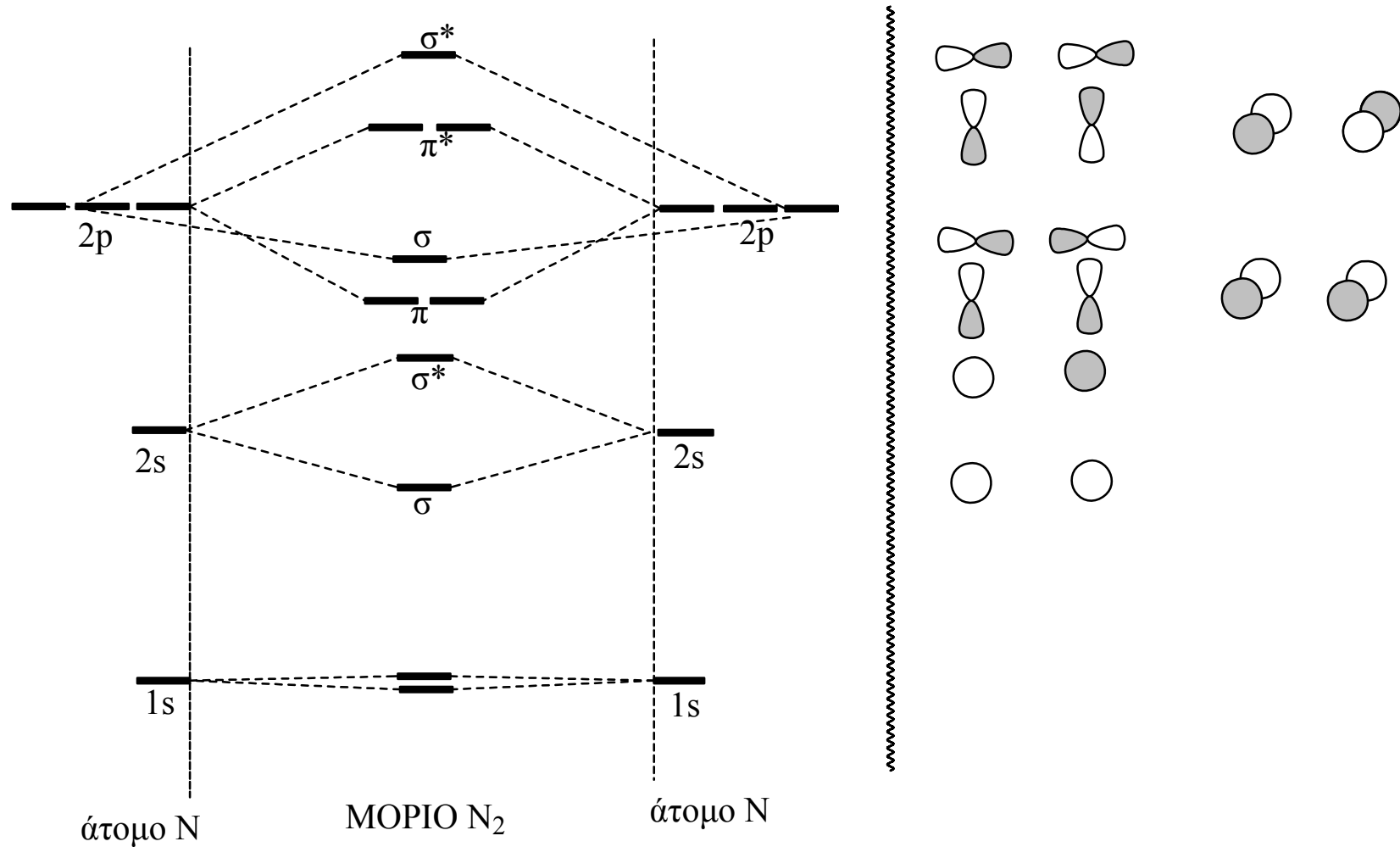
Τι συμπέρασμα βγάζουμε για το μόριο He_2 ;

Γίνεται χρήση κάποιων συμβόλων για την παράσταση των μοριακών ενεργειακών καταστάσεων. Τα σύμβολα αυτά έχουν πλήρη αντιστοίχιση με τα σύμβολα που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των ατομικών τροχιακών.

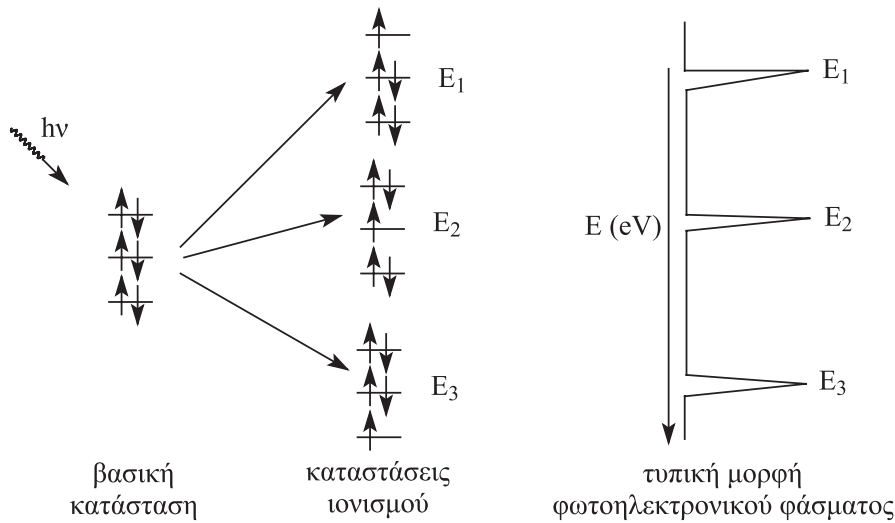


Τα δεσμικά μοριακά τροχιακά παριστάνονται ως σ , π ή δ ενώ τα αντίστοιχα αντιδεσμικά ως σ^* , π^* και δ^* .

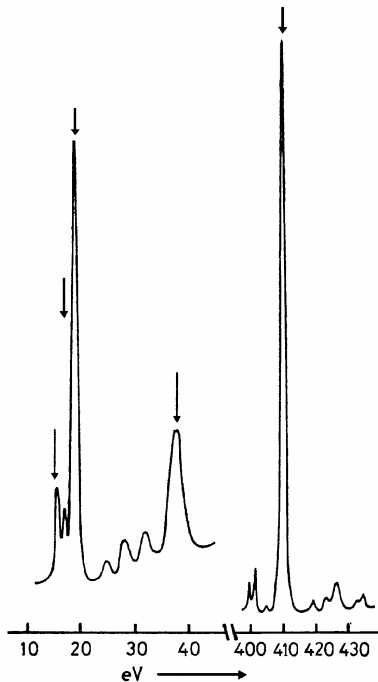
Προσοχή: σ μοριακό τροχιακό μπορεί να προκύψει από την επικάλυψη είτε s είτε p ατομικών τροχιακών.



Σχηματική παράσταση των μοριακών τροχιακών στο μόριο του N_2 . Στα μοριακά τροχιακά στο κεντρικό τμήμα του σχήματος, τα οποία περιγράφουν τις ενεργειακές καταστάσεις στο μόριο του N_2 , θα τοποθετηθούν τα $7+7=14$ συνολικά ηλεκτρόνια του συστήματος.



Σχηματική παράσταση της διαδικασίας λήψης φωτοηλεκτρονικού φάσματος και ερμηνείας των κορυφών του. Στο ενεργειακό διάγραμμα στο δεξιό άκρο του σχήματος δίνεται ένα ποιοτικό διάγραμμα του φάσματος.



Φωτοηλεκτρονικό φάσμα του μορίου του αζώτου. Οι διάφορες ταινίες παριστάνουν ηλεκτρόνια που απομακρύνθηκαν από το μόριο κατά την πρόσπτωση σ' αυτό φωτονίων με συγκεκριμένη ενέργεια. Για το λόγο αυτό ο οριζόντιος άξονας ονομάζεται και άξονας ενέργειας συγκράτησης.

Καταγράφονται ταινίες στις περιοχές των -410 , -40 , $-18,7$, -17 και $-15,6$ eV αντίστοιχα. Η χαμηλότερης ενέργειας ταινία εμφανίζει μια πολύ μικρή σχάση (μικρή αλληλεπίδραση των $1s$ τροχιακών). Οι 5 ταινίες αντιστοιχούν απολύτως στις 5 ομάδες κατεχόμενων μοριακών τροχιακών του συστήματος.

Προσοχή στον υπολογισμό της τάξης δεσμού σε διατομικό σύστημα. Δεν είναι όλα συγκρίσιμα μεταξύ τους. Κυρίως έχει έννοια για τη σύγκριση ατόμων στην ίδια περίοδο οπότε αυτά χρησιμοποιούν του ίδιου τύπου τροχιακά για το σχηματισμό των δεσμών.

Προσοχή επίσης στα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη στοιχειώδη αυτή μελέτη των διατομικών μορίων. Για παράδειγμα, μπορεί να γίνει κατανοητό γιατί το μόριο του οξυγόνου είναι παραμαγνητικό;

Παραμαγνητικό είναι οποιοδήποτε σύστημα περιέχει τουλάχιστον ένα **μονήρες ηλεκτρόνιο**. Υπάρχουν διατάξεις που μετρούν την μαγνητική επιδεκτικότητα των μορίων και δίνουν ποσοτικά αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα αυτά συσχετίζουν την τιμή της μαγνητικής επιδεκτικότητας με τον αριθμό των μονήρων ηλεκτρονίων του συστήματος.

Για την απλή περιγραφή που πραγματοποιούμε και για τον ποιοτικό τρόπο δημιουργίας του διαγράμματος των μοριακών τροχιακών σε διατομικά μόρια, το N_2 δεν διαφέρει ως σχήμα από το O_2 . Διαφέρει στον αριθμό των ηλεκτρονίων που θα τοποθετηθούν στα μοριακά τροχιακά. Για το μόριο του O_2 ο αριθμός αυτός είναι $8+8=16$ και κατά συνέπεια θα υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια στις π^* ενεργειακές καταστάσεις, άρα σύμφωνα με τον κανόνα του Hund θα τοποθετηθεί ένα σε καθένα τροχιακό, δίνοντας έτσι δύο μονήρη ηλεκτρόνια.

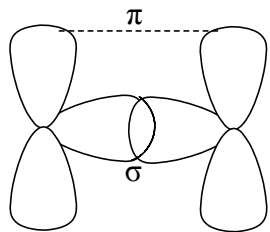
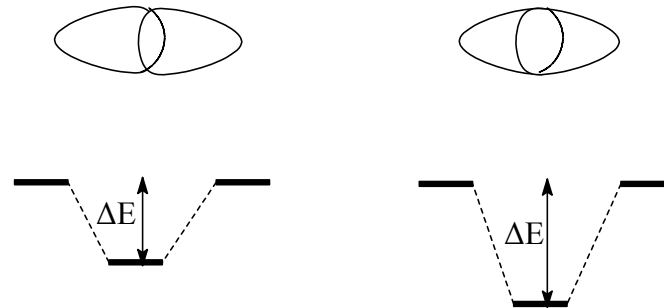
Η μέτρηση της μαγνητικής επιδεκτικότητας για το μόριο του οξυγόνου δίνει σε μαγνητόνες Μπορ (Bohr Magnetons, B.M.)

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{2(2+2)} = \sqrt{8} = 2,83 \text{ B.M}$$

Πόσο καλή είναι η επικάλυψη των p ατομικών τροχιακών όταν γίνεται πλάγια;

Είναι ικανοποιητική για να σχηματιστεί δεσμός αλλά μικρή σε έκταση για να είναι τόσο ισχυρός όσο ένας που σχηματίζεται με κατά μέτωπο επικάλυψη.

Σημείωση: Μεγαλύτερη επικάλυψη τροχιακών σημαίνει ισχυρότερο δεσμό, δηλαδή μεγαλύτερη σταθεροποίηση του δεσμικού μοριακού τροχιακού που προκύπτει.



Γενικά η πλάγια επικάλυψη είναι μικρότερη σε έκταση και ο σχηματιζόμενος π - δεσμός είναι ασθενέστερος του αντίστοιχου σ - δεσμού. Έτσι, το μήκος ενός διπλού δεσμού (που περιλαμβάνει έναν σ κι έναν π δεσμό) δεν είναι το μισό από το αντίστοιχο του απλού δεσμού ούτε η ενέργειά του διπλάσια από την ενέργεια του αντίστοιχου απλού δεσμού.

Τι γίνεται όμως με πιο περίπλοκα μόρια; Ας μην πάμε πολύ μακριά, αλλά ας δούμε τα πολύ γνωστά και πολύ απλά μόρια του μεθανίου, της αμμωνίας και του νερού.

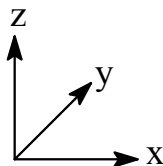
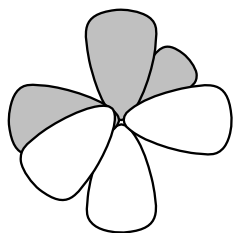
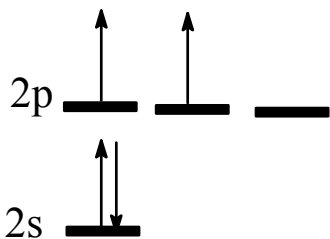
Μεθάνιο, CH₄. Υποθέτει κανείς αμέσως την ύπαρξη τεσσάρων δεσμών μεταξύ του άνθρακα και των ατόμων υδρογόνου.

Πως μπορεί να παρασταθεί αυτό και να γίνει κατανοητό;

Εκκινούμε από την ηλεκτρονιακή διαμόρφωση των στοιχείων. H: 1s¹. C: 1s² 2s² 2p².

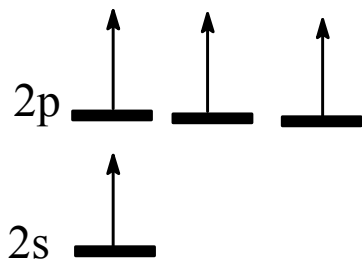
Ο άνθρακας έχει 4 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τροχιά, επιχειρεί να τα κάνει 8 ενώ το υδρογόνο έχει ένα και προσπαθεί να τα κάνει 2.

Άρα η υπόθεση είναι εύκολη. Ένα ηλεκτρόνιο του C με ένα ηλεκτρόνιο ενός H σχηματίζουν ένα δεσμικό ζευγάρι., έχουμε 4 τέτοια ζευγάρια και συνεπώς 4 δεσμούς C-H.



Πως θέλουμε να τοποθετήσουμε τα ηλεκτρόνια σθένους του C; Τα δύο p τροχιακά που θα έχουν από ένα ηλεκτρόνιο προφανώς μπορούν να κάνουν από ένα δεσμό με H. Οι δεσμοί αυτοί θα είναι κάθετοι μεταξύ τους.

Μετά όμως;



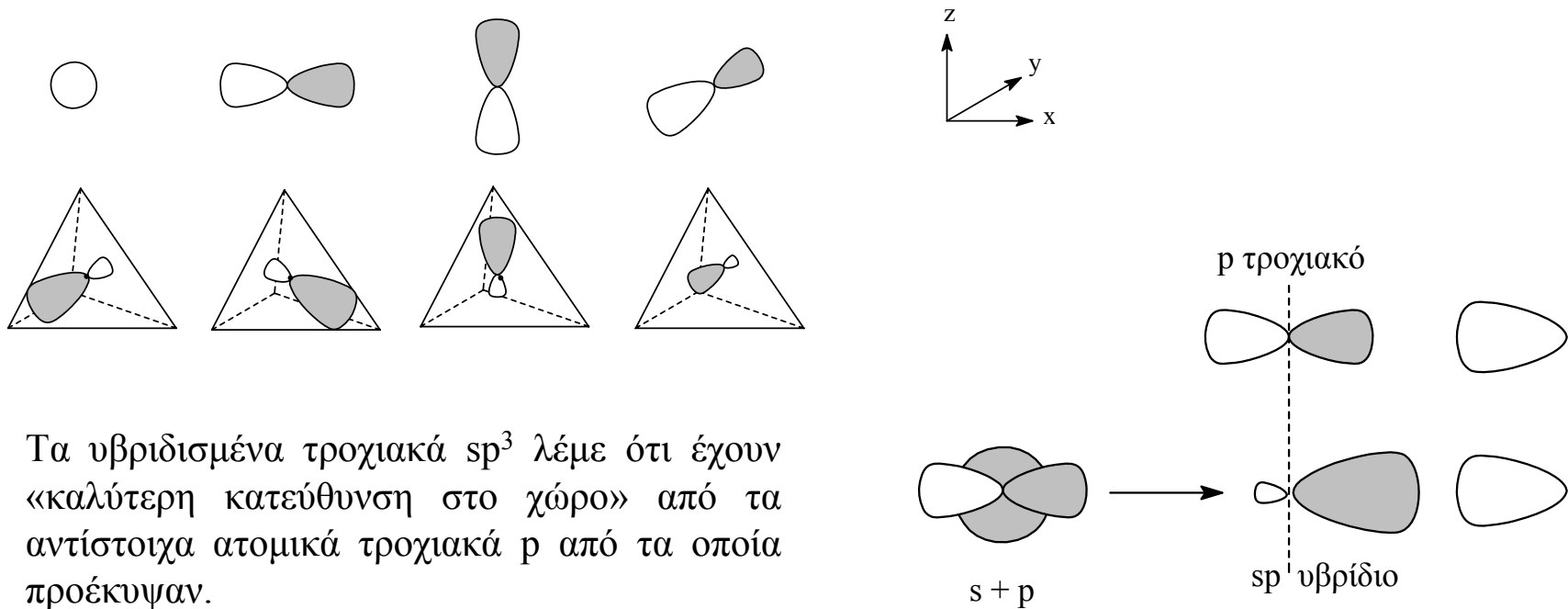
Παρόλο που ενεργειακώς δεν είναι λογικό, κάτι τέτοιο εξασφαλίζει τη δημιουργία 4 δεσμών C-H στο μεθάνιο. Τι γεωμετρία αναμένεται για το μόριο αυτό;

Ξέχωρα από τις μετρήσεις που έχουν πραγματοποιηθεί, η απλή λογική αναμένει τέσσερις ίδιους και συμμετρικά καταναμημένους δεσμούς C-H. Αυτό δε γίνεται με κανένα τρόπο θεωρώντας τα ατομικά τροχιακά του άνθρακα κατεχόμενα από ηλεκτρόνια με οποιοδήποτε συνδυασμό.

Προκύπτει η ανάγκη για κάτι άλλο κι αυτό είναι η «μείξη» των τριών p και του ενός s τροχιακού σθένους του άνθρακα.

Η μείξη αυτή θα δώσει $3+1=4$ νέες κυματικές συναρτήσεις οι οποίες θα έχουν κατεύθυνση παντού στο χώρο και που θα είναι από άποψη μεγέθους, σχήματος και ενέργειας ισότιμες μεταξύ τους.

Αυτά τα νέα τροχιακά, ονομάζονται **υβριδισμένα** επειδή έχουν χαρακτήρα και s και p. Συμβολίζονται, ως sp^3 και είναι 4 στον αριθμό. Η διάταξή τους είναι συμμετρική γύρω από το άτομο του C.



Τα υβριδισμένα τροχιακά sp^3 λέμε ότι έχουν «καλύτερη κατεύθυνση στο χώρο» από τα αντίστοιχα ατομικά τροχιακά p από τα οποία προέκυψαν.

Θυμίζουμε ότι:

Μεγαλύτερη επικάλυψη δύο τροχιακών σημαίνει

Μεγαλύτερη σταθερότητα για το σύστημα

Μεγαλύτερη μείωση της ενέργειας του δεσμικού τροχιακού

Σταθερότερο χημικό δεσμό


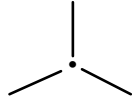
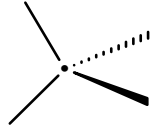

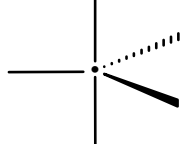
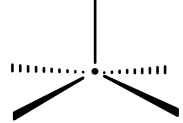
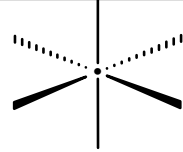
Άρα η ενέργεια που «χάνει» το σύστημα για να «προωθήσει» το ένα ηλεκτρόνιο από το 2s στο 2p ατομικό τροχιακό αντισταθμίζεται από τη μεγαλύτερη σταθερότητα που προσφέρει τελικά στο σύστημα ο σχηματισμός δεσμών με το sp^3 υβρίδιο σε σχέση με το αντίστοιχο p ατομικό τροχιακό.

Εντελώς ανάλογα είναι τα συμπεράσματα καθώς και ο τρόπος δράσης για τα μόρια της αμμωνίας και του νερού. Μόνο που εκεί έχουμε ένα και δύο αντίστοιχα, τροχιακά του κεντρικού ατόμου που είναι αδεσμικά, δηλαδή δε συμμετέχουν στη δημιουργία δεσμών με τα άτομα H των μορίων.

Ισορροπημένη διάταξη στο χώρο των τεσσάρων sp^3 υβριδισμένων τροχιακών (είτε πρόκειται για τον C στο CH_4 είτε για το N στην NH_3 είτε για το O στο OH_2) σημαίνει διάταξη σε τετραεδρικό σχηματισμό γύρω από το κεντρικό άτομο, δηλαδή σε γωνία $109,5^\circ$ μεταξύ τους.

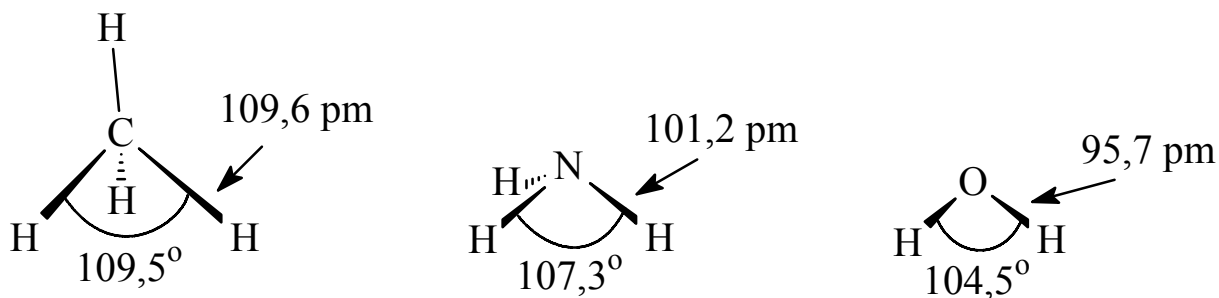
Ποια ατομικά τροχιακά μπορεί να υβριδοποιηθούν σε ένα άτομο;

Αυτά που ανήκουν στη στοιβάδα σθένους του στοιχείου.

<i>Υβριδισμός</i>	<i>Αριθμός υβριδίων</i>	<i>Τοπική γεωμετρία</i>	<i>Σχηματική παράσταση</i>
sp	2	Γραμμική	
sp²	3	Τριγωνική	
sp³	4	Τετραεδρική	
sd³			
dsp²	4	Τετραγωνική	
dsp³	5	Τριγωνική Διπυραμιδική	
		Τετραγωνική Πυραμιδική	
d²sp³	6	Οκταεδρική	

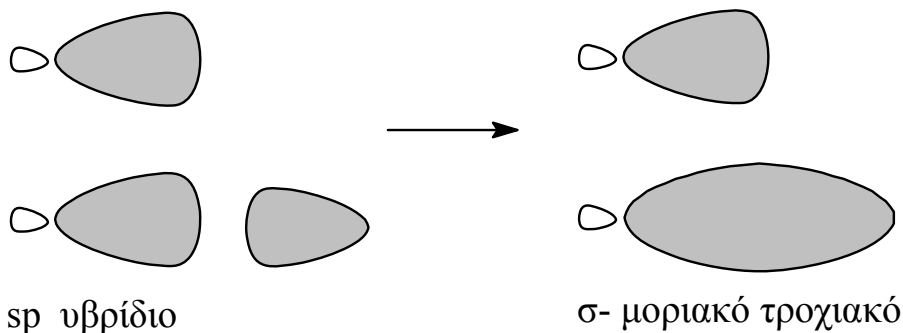
Άρα, στα μόρια CH_4 , NH_3 και OH_2 , το κεντρικό άτομο έχει υβριδισμό sp^3 και σχηματίζει 4, 3 και 2 δεσμούς αντίστοιχα με τα υβριδισμένα τροχιακά του, κρατώντας 0, 1 και 2 υβριδισμένα τροχιακά ως αδесμικά αφού τοποθετεί σ' αυτά από ένα ζευγάρι ηλεκτρονίων του που δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό των σ -δεσμών.

Συνεπώς τα μόρια αυτά αναμένεται να εμφανίζουν γωνίες H-A-H ίσες μεταξύ τους και ίσες με $109,5^\circ$.



Αφού οι παρατηρήσεις είναι οι παραπάνω πρέπει να γίνει κάποια «διόρθωση» στη θεωρία ώστε να προκύψουν οι σωστές γωνίες.

Ποιος ευθύνεται για τις αποκλίσεις αυτές;



Ποιο από τα δύο τροχιακά έχει το «κέντρο βάρους» του πιο κοντά προς τον πυρήνα του ατόμου; Αν έχουν αλληλεπίδραση με ένα άλλο σ -μοριακό τροχιακό ίδιου τύπου από το ίδιο άτομο, ποιο θα επιδράσει ισχυρότερα;

Μετά τον υβριδισμό, οι απώσεις των ζευγών ηλεκτρονίων σθένους παίζουν το σημαντικότερο ρόλο στον καθορισμό του σχήματος των μορίων.

Σημείωση: Το σχήμα καθορίζεται από τις θέσεις των ατόμων, στην προσπάθεια εντοπισμού των θέσεών τους συμβάλλουν πολλές μεθοδολογίες, όλες εντοπίζουν τις θέσεις των πυρήνων, καμία των ηλεκτρονίων σθένους.

Έτσι, τα τρία μόρια που εξετάστηκαν εμφανίζουν όλα υβριδισμό sp^3 για το κεντρικό άτομο, εμφανίζουν κάποιες όχι σημαντικές αποκλίσεις από την τετραεδρική αναφέρονται όμως ως σχήματα με τον ακόλουθο τρόπο:

CH_4 , **τετραεδρικό**

NH_3 , **πυραμιδικό** (το N στην κορυφή της πυραμίδας και τα τρία H στη βάση της)

OH_2 , **γωνιακό** (οι δύο δεσμοί O-H έχουν μεταξύ τους γωνία, το μόριο δεν είναι γραμμικό)

Πως μπορεί να περιγραφεί με τον παραπάνω τρόπο ο σχηματισμός των δεσμών στο μόριο του αιθενίου; Το αιθένιο έχει τον τύπο $H_2C=CH_2$.

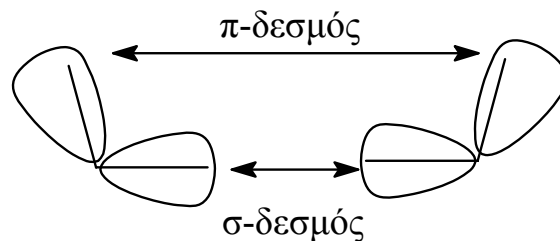
Αυτός προκύπτει άμεσα από την θεώρηση της ηλεκτρονιακής διαμόρφωσης των στοιχείων H και C και από την τάση τους να συμπληρώσουν την εξωτερική τους τροχιά με ηλεκτρόνια.

Στην καταμέτρηση, προκύπτει ανάγκη σχηματισμού δύο δεσμών μεταξύ των δύο ατόμων άνθρακα.

Ο ένας δεσμός είναι προφανώς ο σ - δεσμός που δημιουργείται από αλληλεπίδραση δύο υβριδισμένων τροχιακών που βρίσκονται στον άξονα του δεσμού C-C. Ο δεύτερος προφανώς δεν μπορεί να έχει την ίδια κατεύθυνση γιατί δεν μπορεί δύο διαφορετικά τροχιακά να κατέχουν τον ίδιο χώρο.

Ο δεύτερος δεσμός C-C θα είναι τύπου π - και θα σχηματιστεί με πλάγια επικάλυψη κάποιων υβριδισμένων τροχιακών των δύο ατόμων.

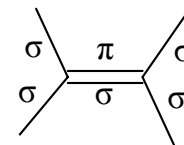
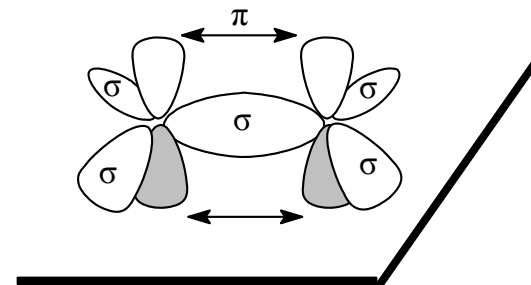
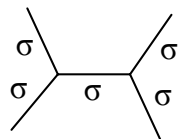
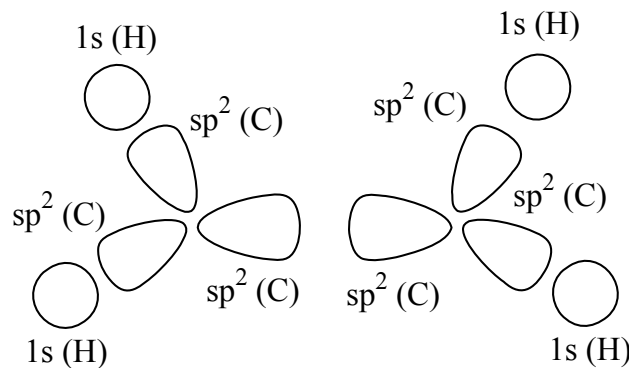
Αν θεωρηθεί υβριδισμός sp^3 για τα άτομα αυτά, τότε η επικάλυψη αυτή προβλέπεται να είναι η ακόλουθη:



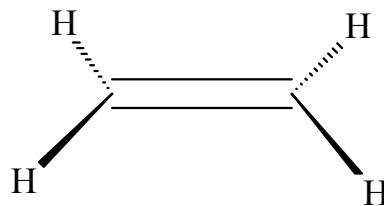
Αν όμως το τροχιακό το διαθέσιμο για τον σχηματισμό του π - δεσμού ήταν κάθετο στο πρώτο; Τότε η επικάλυψη είναι ευνοϊκότερη. Αυτό όμως σημαίνει ότι πρέπει να γίνει κάποιου άλλου είδους υβριδισμός.

Αν στον υβριδισμό θεωρηθεί ότι παίρνουν μέρος μόνο τα τροχιακά που είναι απαραίτητα για το σχηματισμό των σ - δεσμών, τότε αυτά είναι μόνο τρία, άρα αρκούν το ένα s και δύο από τα p ατομικά τροχιακά των ατόμων άνθρακα. Τότε το τρίτο p ατομικό τροχιακό παραμένει εκτός υβριδισμού.

Αν θεωρήσουμε ότι στον υβριδισμό πήραν μέρος το p_x και p_y τροχιακό, τα τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά θα βρίσκονται στο επίπεδο xy και το p_z που απομένει, βρίσκεται πάνω στον άξονα z κατά συνέπεια είναι κάθετο στο επίπεδο που σχηματίζουν τα υπόλοιπα τροχιακά, άρα σε καλή θέση για το σχηματισμό π - δεσμού.



βλέπουμε κάθετα προς το επίπεδο xy



βλέπουμε το επίπεδο xy πλάγια

Έχουμε στο μυαλό μας ότι πρέπει πρώτα να σχηματιστούν όλοι οι δυνατοί δεσμοί σ - τύπου που είναι και οι βασικοί και οι σταθερότεροι και στη συνέχεια όσοι δεσμοί π - τύπου επιβάλλεται ώστε τα άτομα να συμπληρώσουν την εξωτερική τους τροχιά με ηλεκτρόνια.

Για το αιθένιο προκύπτει ένα συνολικό σχήμα επίπεδο με τριγωνική διάταξη των δεσμών γύρω από κάθε άτομο άνθρακα. Η ύπαρξη του διπλού δεσμού δεν επιτρέπει την «περιστροφή» του συστήματος γύρω από τον δεσμό C-C κάτι που είναι δυνατόν στο αιθάνιο (CH_3-CH_3)

Η θεωρία του δεσμού σθένους

Ως ένα βαθμό έχουμε ήδη εφαρμόσει κάποια στοιχεία της. Ωστόσο τυπικά αποτελεί μια προσέγγιση στην περιγραφή του χημικού δεσμού, ποιοτική αλλά ουσιαστική καθώς επιτρέπει, μέσα από ορισμένες παραδοχές, την καταμέτρηση των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων, τον υπολογισμό του αριθμού των δεσμών που αναμένεται να σχηματιστεί σε ένα μόριο καθώς και του είδους του υβριδισμού που πρέπει να χρησιμοποιήσει το κάθε άτομο προκειμένου να «υποδεχθεί» εκεί τα ηλεκτρόνια των δεσμών που θα σχηματίσει.

Βασική παραδοχή η απαίτηση το κάθε άτομο να έχει συμπληρωμένη την εξωτερική του τροχιά με 8 ηλεκτρόνια, εκτός φυσικά των στοιχείων της πρώτης περιόδου που «ικανοποιούνται» μόνο με 2 (άλλωστε στην πρώτη περίοδο υπάρχει μόνο διαθέσιμο το 1s τροχιακό για να συμπληρωθεί).

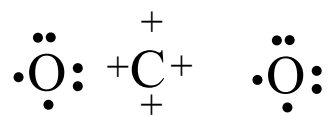
Η αρχική αυτή θεώρηση ήταν σωστή με την έννοια ότι αναφερόταν σε ενώσεις όπως αυτές που περιγράφηκαν προηγουμένως, δηλαδή ενώσεις στοιχείων της 2ης περιόδου όπου μπορούν να υπάρχουν μόνο ένα s και τρία p ατομικά τροχιακά. Για στοιχεία των επομένων περιόδων αποδείχθηκε πειραματικά ότι είναι δυνατόν να υπάρχουν γύρω τους περισσότερα από 4 ζεύγη ηλεκτρονίων.

Γίνεται αναφορά σε ζεύγη ηλεκτρονίων καθώς στην καταμέτρηση πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όχι μόνο τα δεσμικά αλλά και τα αδεσμικά ηλεκτρόνια ενός ατόμου.

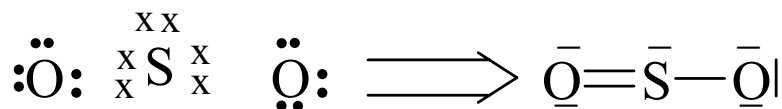
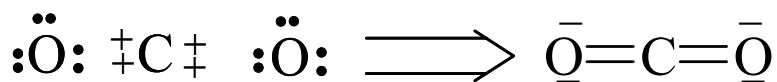
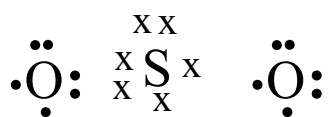
Η θεωρία του δεσμού σθένους αποτελεί ένα καλό σημείο εκκίνησης για τον προσδιορισμό της δομής μιας ένωσης όπως φαίνεται από το επόμενο παράδειγμα.

Τι μπορούμε να πούμε για τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μορίων CO₂ και SO₂;

Οι ενώσεις μοιάζουν ως προς τη στοιχειομετρία, με την έννοια ότι έχουν ένα άτομο προς το οποίο είναι συνδεδεμένα δύο άτομα οξυγόνου. Το άτομο αυτό ονομάζεται «κεντρικό» και ως τέτοιο επιλέγεται ένα άτομο που μπορεί να σχηματίσει αρκετούς ομοιοπολικούς δεσμούς. Προφανώς ποτέ δεν θα μπορούσε να είναι υδρογόνο. Μεταξύ του άνθρακα και του οξυγόνου κι αφού ο άνθρακας βρίσκεται στην 4η ομάδα, άρα μπορεί να σχηματίσει ως και 4 δεσμούς για να «συμπληρώσει» την οκτάδα των ηλεκτρονίων σθένους, προφανώς θεωρείται κεντρικό άτομο ως προς το οξυγόνο το οποίο μπορεί να σχηματίσει το πολύ δύο δεσμούς. Αντίστοιχα, το θείο που έχει δυνατότητα να «προσθέσει» ηλεκτρόνια στην εξωτερική του τροχιά πέρα από τα 8 (ανήκει στην τρίτη περίοδο) θα θεωρηθεί κεντρικό άτομο.



Εδώ έχουν σημειωθεί τα ηλεκτρόνια σθένους για κάθε άτομο. Το διαφορετικό σύμβολο βοηθάει καλύτερα στο μέτρημα, δεν έχει πραγματική έννοια, τα ηλεκτρόνια δεν συμπεριφέρονται διαφορετικά αν βρίσκονται σε διαφορετικά άτομα.



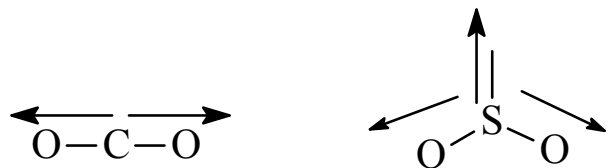
Εδώ τα άτομα έχουν σχηματίσει δεσμούς (ένα ζεύγος ηλεκτρονίων στον καθένα) ώστε να αποκτήσουν συμπληρωμένη την εξωτερική τους τροχιά με 8 ηλεκτρόνια. Τα δεσμικά ηλεκτρόνια είναι μεταξύ των ατόμων και τα αδεσμικά συμβολίζονται δίπλα στο άτομο που τα διαθέτει.

Στο σχηματισμό ενός διπλού δεσμού «προηγείται» νοητικά ο σχηματισμός του σ- δεσμού ενώ ο π- δεσμός είναι κάθετος στον άξονα του σ- δεσμού. Με την έννοια αυτή κυρίαρχο ρόλο στη γεωμετρία του μορίου φαίνεται να παίζουν οι σ- δεσμοί που θα σχηματιστούν.

Στα δύο προηγούμενα μόρια υπάρχουν σαφώς από δύο σ- δεσμοί του κεντρικού ατόμου με δύο άτομα O σε κάθε περίπτωση. Αυτό για τον άνθρακα «καλύπτεται» με τη δημιουργία δύο sp υβριδίων τα οποία έχουν μεταξύ τους γωνία 180°. Η διάταξη του μορίου CO₂ στο χώρο είναι γραμμική.

Στην περίπτωση του SO₂ όμως, υπάρχει και ένα αδεσμικό ζευγάρι ηλεκτρονίων στο άτομο του θείου. Αυτό δεν μπορεί να το «ξεχάσουμε», καλύπτει σημαντικό χώρο γύρω από το άτομο. Αυτό το γεγονός μας αναγκάζει να δεχθούμε υβριδισμό τύπου sp² για το θείο και άρα γωνιακή διάταξη των δύο δεσμών S-O.

Οι δεσμοί και στα δύο μόρια είναι πολωμένοι, επειδή το άτομο του O είναι πιο ηλεκτραρνητικό τόσο από τον άνθρακα όσο και από το θείο. Φαίνονται στο σχήμα οι σχετικές ποιοτικές περιγραφές της πόλωσης των δεσμών στα δύο μόρια.



Για το CO₂, όποια κι αν είναι η έκταση της πόλωσης του κάθε δεσμού, το συνολικό άνυσμα της διπολικής ροπής του μορίου είναι μηδέν. Στην περίπτωση του SO₂ θα ήταν εξαιρετική συγκυρία, το διανυσματικό άθροισμα των πολώσεων των δύο δεσμών να αντισταθμίζει την πόλωση που οφείλεται στο μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Το μόριο είναι πολικό, δηλαδή έχει διπολική ροπή.

Εκείνο που συχνά ξεχνιέται, είναι ένα α-δεσμικό ζευγάρι ηλεκτρονίων. Κι όμως, αυτά παίζουν τον πιο καθοριστικό ρόλο για τον καθορισμό της γεωμετρίας γύρω από ένα άτομο.

Μπορούμε εύκολα να «ανατρέξουμε» λίγο πιο πριν και να διαπιστώσουμε ότι ένα sp υβριδισμένο τροχιακό που δεν σχημάτισε δεσμό (και ως εκ τούτου είναι α-δεσμικό) βρίσκεται εντοπισμένο πολύ κοντά στο άτομο στο οποίο ανήκουν τα ηλεκτρόνια. Αντίστοιχα, ένα sp τροχιακό του ίδιου ατόμου που έχει σχηματίσει δεσμό με άλλο τροχιακό άλλου ατόμου, έχει σαφώς μεγαλύτερη «κατεύθυνση» στο χώρο.

Συνεπώς τα αδεσμικά ηλεκτρόνια (αυτά που βρίσκονται σε αδεσμικά τροχιακά) απωθούνται μεταξύ τους πολύ ισχυρότερα από τα αντίστοιχα δεσμικά ηλεκτρόνια. Η σειρά διαφοροποίησης των ενεργειών άπωσης μεταξύ ζευγών ηλεκτρονίων έχει ως εξής:

αδεσμικό-αδεσμικό >> αδεσμικό-δεσμικό >> δεσμικό-δεσμικό

Ποια είναι η γεωμετρική διάταξη του ιόντος I_3^- στο χώρο;

Καταρχήν φαίνεται παράξενο να υπάρχουν «διαλογονικές» ενώσεις, όμως φαίνεται πως υπάρχουν αφού έχει απομονωθεί το PI_3 και έχει αποδειχθεί ότι στην ένωση αυτή το θάλλιο έχει βαθμίδα οξείδωσης +1.

Για τη «μελέτη» του ιόντος αυτού πρέπει να ακολουθήσουμε την εξής στρατηγική:

Μέτρηση των ηλεκτρονίων σθένους των ατόμων. Είναι $3 \times 7 = 21$ αφού το ιώδιο βρίσκεται στην 17η ομάδα του πίνακα περιοδικότητας.

Μετρούμε τα ηλεκτρόνια που θα πρέπει να έχει το σύστημα, συνεπώς προσθέτουμε ένα ακόμη αφού το ιόν έχει φορτίο -1 , άρα έχουμε συνολικά 22 ηλεκτρόνια σθένους.

Για καθένα από τα δύο ακραία ιώδια η παρακάτω διαδικασία φαίνεται απλή επειδή είναι πολύ απλό να θεωρηθεί ότι συμμετέχουν με ένα από τα 7 ηλεκτρόνια σθένους στο σχηματισμό ενός σ -δεσμού με το κεντρικό ιώδιο, συμπληρώνοντας έτσι την οκτάδα των ηλεκτρονίων σθένους.

Αυτό μας αφήνει με ένα σύνολο από 2 δεσμικά ζευγάρια ηλεκτρονίων για το κεντρικό ιώδιο καθώς και $7 - 2 = 5$ αδεσμικά ηλεκτρόνια, χωρίς να ξεχνάμε και το «παραπάνω» ηλεκτρόνιο που προκύπτει από το αρνητικό φορτίο του ιόντος. Συνολικά 2 δεσμικά και 3 αδεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων.

Με βάση τα γνωστά «τυπικά» αυτό σημαίνει μια διάταξη τριγωνικής διπυραμίδας των ζευγών αυτών γύρω από το άτομο.

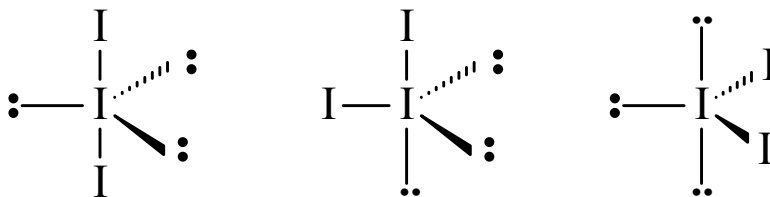
Σημειώνεται εδώ ότι ο κανόνας της οκτάδας έχει αυστηρή εφαρμογή μόνο στα στοιχεία της 2ης περιόδου του πίνακα περιοδικότητας επειδή εκεί μόνο το ένα $2s$ και τα τρία $2p$ τροχιακά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για το σχηματισμό υβριδισμένων τροχιακών.

Στα στοιχεία της τρίτης περιόδου και πολύ περισσότερο στα στοιχεία των επομένων περιόδων, υπάρχουν διαθέσιμα και nd τροχιακά για σχηματισμό υβριδίων περισσότερων από τέσσερα σε αριθμό.

Φυσικά το ιώδιο που βρίσκεται στην 5η περίοδο δεν έχει καμία δυσκολία στο να «χρησιμοποιήσει» τα $5d$ τροχιακά του τα οποία άλλωστε βρίσκονται ενεργειακά πολύ πλησιέστερα προς τα $5p$ απ' ό,τι, για παράδειγμα το χλώριο που ανήκει στην τρίτη περίοδο.

Που καταλήγουμε τελικά όσον αφορά τη γεωμετρία του ιόντος που μας ενδιαφέρει;

Οι πιθανές διατάξεις είναι οι ακόλουθες:



Είναι σχετικά απλό να γραφούν οι δομές αυτές αφού οι θέσεις γύρω από το κεντρικό ιώδιο μπορούν να χαρακτηριστούν ως «**αξονικές**» και «**ισημερινές**» αντίστοιχα. Αυτό βασίζεται στη θεώρηση ότι κάθε τέτοιου είδους σχήμα (εδώ τριγωνική διπυραμίδα) μπορεί να εγγραφεί σε μια σφαίρα και στη συνέχεια να περιγραφεί με όρους μιας γνωστής σφαίρας. Φυσικά, η πιο γνωστή «σφαίρα» σε όλους μας είναι η Γη, με τον άξονα περιστροφής της που τον θεωρούμε κατακόρυφο και τον ισημερινό της που αποτελεί μια διάμετρο κάθετη στον άξονα αυτό.

Έτσι, στις παραπάνω δομές, τα δύο ακραία ιώδια έχουν τοποθετηθεί, στην πρώτη μεν και τα δύο στις δύο αξονικές θέσεις της διπυραμίδας, στη δεύτερη ανά ένα σε αξονική και ισημερινή θέση ενώ στην τρίτη και τα δύο σε ισημερινές θέσεις.

Αυτό, εκτός από «θεωρητικό» χαρακτήρα, έχει και φυσική υπόσταση καθώς στην πρώτη περίπτωση τα δύο ακραία ιώδια σχηματίζουν μεταξύ τους (με την παρεμβολή του κεντρικού ιωδίου βεβαίως) γωνία 180° , στη δεύτερη περίπτωση γωνία 90° και στην τρίτη γωνία 120° , θεωρώντας βέβαια πάντοτε ότι το γεωμετρικό σχήμα που εξετάζουμε είναι ιδανικό.

Τώρα, πρέπει να καθορίσουμε σε ποια δομή οι απώσεις των ηλεκτρονίων σθένους είναι μικρότερες και κατά συνέπεια ποια είναι η σταθερότερη δομή για το σύστημα.

Οι απώσεις των αδεσμικών ζευγών είναι οι πιο σημαντικές αλλά και μεταξύ τους προφανώς υπάρχουν διαβαθμίσεις. Φυσικά δύο αδεσμικά ζεύγη με «γωνία» μικρή εμφανίζουν σημαντικές απώσεις ενώ μια μεγαλύτερη γωνία έχει μικρότερες απώσεις. Ισχύει λοιπόν η εξής προφανής σειρά για τις απώσεις αυτές:

$$\text{γωνία } 90^\circ \gg \text{γωνία } 120^\circ \gg \text{γωνία } 180^\circ$$

Η καταμέτρηση δίνει τα εξής αποτελέσματα:

Αριστερή δομή: 3 απώσεις σε γωνία 120° (αφού κάθε ζεύγος απωθεί κάθε άλλο ζεύγος)

Κεντρική δομή: 1 άπωση σε γωνία 120° και 2 απώσεις σε γωνία 90°

Δεξιά δομή: 2 απώσεις σε γωνία 90° και 1 άπωση σε γωνία 180° .

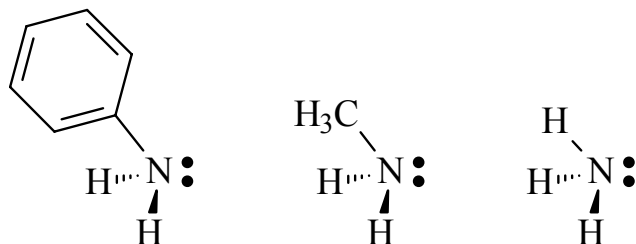
Εφόσον υπάρχουν απώσεις σε γωνία 90° δεν εξετάζουμε τις συγκεκριμένες δομές παραπέρα, θα είναι και οι δύο υψηλής ενέργειας με πιο υψηλής ενέργειας εκείνη με τις εντονότερες απώσεις, εδώ η δεξιά δομή.

Συνεπώς η αριστερή δομή είναι η σταθερότερη για το σύστημα.

Προσοχή στο σημείο αυτό. Ο υβριδισμός του κεντρικού ιωδίου είναι dsp^3 και η διάταξη τριγωνική διπυραμιδική, όμως η δομή καθορίζεται από τα άτομα μόνο. Το ανιόν έχει δομή γραμμική αφού τα τρία ιώδια είναι διαταγμένα στη «σειρά».

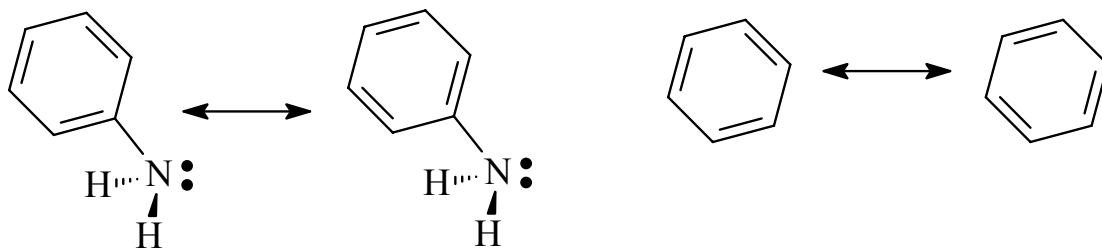
Μπορεί να γίνει πρόβλεψη για τον ασθενή ή όχι χαρακτήρα μιας βάσης; Για παράδειγμα, ποια είναι η σειρά βασικότητας των ενώσεων $C_6H_5NH_2$, CH_3NH_2 και NH_3 .

Πρόκειται για την ανιλίνη, τη μεθυλαμίνη και την αμμωνία αντίστοιχα. Όλες ανήκουν στις ασθενείς βάσεις και κατά συνέπεια μπορεί να εξεταστούν στα πλαίσια της θεωρίας περί συζυγών ζευγών οξέων και βάσεων των Brønsted και Lowry.



Ξεκινώντας να προσεγγίσουμε τις δομές τους, για τις δύο τελευταίες προκύπτει ότι μπορεί να γραφεί μόνο μία δομή τύπου Lewis, αυτή που είναι σημειωμένη ήδη. Υπάρχει στο καθένα από τα δύο μόρια ένα ζεύγος μονήρων ηλεκτρονίων, εντοπισμένο πάνω στο άτομο του N.

Για την ανιλίνη, προφανώς μπορούν να γραφούν τουλάχιστον δύο δομές συντονισμού, όπου διαφέρει η θέση των διπλών δεσμών στο βενζολικό δακτύλιο. Οι δομές είναι σωστές με την έννοια ότι απεικονίζουν το είδος και τον αριθμό των ζευγών ηλεκτρονίων στο μόριο. Όμως, με βάση τα γνωστά για το φαινόμενο του συντονισμού, μπορεί να γραφεί και δομή συντονισμού όπου το μονήρες ζεύγος του N έχει μετατραπεί σε δεσμικό δίνοντας ένα διπλό δεσμό μεταξύ του N και του ατόμου C του δακτυλίου στον οποίο συνδέεται. Αυτό σημαίνει ότι κάποιο δεσμικό ζευγάρι ηλεκτρονίων θα πρέπει να «μετατραπεί» σε αδεσμικό και άρα να υπάρξει «καθαρό φορτίο» σε κάποιο σημείο του δακτυλίου.

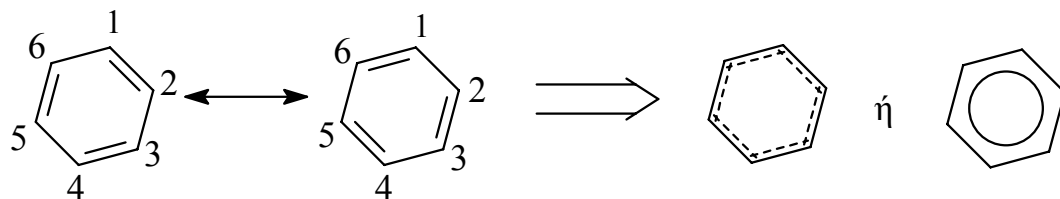


Οι δύο διαφορετικές δομές που μπορούν να γραφούν για το μόριο της ανιλίνης. Δεξιά οι δύο αντίστοιχες δομές για το «μητρικό» μόριο του βενζολίου.

Η κάθε μία από τις δομές ενός ζεύγους περιγράφει «σωστά» με βάση το χημικό τρόπο σκέψης το μόριο που απεικονίζει, όσον αφορά τον αριθμό και το είδος των δεσμών που σχηματίζονται, ωστόσο δεν μπορεί να αποδώσει τη γενική του συμπεριφορά. Για παράδειγμα, παρόλο που και οι δύο ενώσεις έχουν περισσότερους από ένα διπλούς δεσμούς, δεν γίνεται με κανένα τρόπο αντίδραση προσθήκης στους δεσμούς αυτούς, με τον τρόπο που γίνεται π.χ. στο αιθένιο.

Συνεπώς καμία από τις «σωστές» δομές Lewis δεν περιγράφει σωστά τη χημική συμπεριφορά των μορίων αυτών.

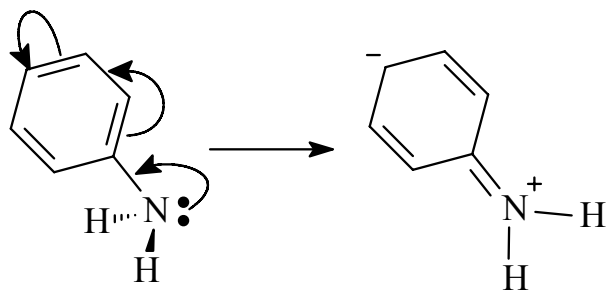
Συνεπώς, απαιτείται η περιγραφή του μορίου με ένα «μη κανονικό» τρόπο, όπου *συνυπολογίζεται η συμμετοχή καθεμιάς δομής χωρίς να εννοείται ότι βρίσκονται σε ισορροπία*. Αυτή η συμμετοχή συμβολίζεται με το αμφίδρομο βέλος.



Μεταξύ των C1 και C2 υπάρχουν συνολικά 3 δεσμοί σε 2 δομές, άρα εκτιμάται τάξη δεσμού ίση με 1,5.

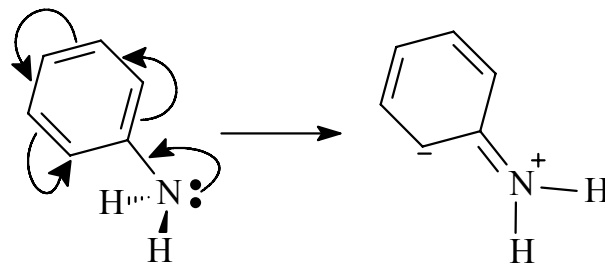
Παρατηρείστε ότι στις δύο διαφορετικές δομές που γράφηκαν για το βενζόλιο, οι άνθρακες αφού αριθμήθηκαν (άρα έγιναν διακριτοί) παρέμειναν στις θέσεις τους. Αυτό είναι απαράβατος όρος προκειμένου να γραφούν με τον ορθό τρόπο οι πιθανές δομές συντονισμού μιας ένωσης.

Ένας άλλος απαράβατος όρος είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, τόσο συνολικά όσο και επιμέρους να διατηρείται σε όλες τις δομές, δηλαδή δεν γίνεται να υπάρχουν διάφορα σε αριθμό ζεύγη μονήρων ηλεκτρονίων. Συνεπώς αν ένα μονήρες ζεύγος «μετατοπιστεί» ώστε να γίνει δεσμικό, πρέπει ένα δεσμικό ζεύγος να «μετατραπεί» σε αδεσμικό.



Τα βέλη στην πρώτη δομή δείχνουν την πορεία κάθε ζεύγους ηλεκτρονίων. Η τελική δομή (δεξιά) είναι μια ιδιότυπη δομή όπου εμφανίζονται δύο ετερόσημα φορτία. Γενικά τέτοιες δομές είναι ασταθείς και η συμμετοχή τους στη συνολική δομή είναι μικρή. Στη συγκεκριμένη περίπτωση μπορεί να συνεχιστεί για ένα ακόμη βήμα η «μετακίνηση» ηλεκτρονικών ζευγών, με το ακόλουθο αποτέλεσμα.

Υπάρχουν λοιπόν δύο διαφορετικές δομές όπου το άτομο N δεν έχει μονήρες ζεύγος αλλά θετικό φορτίο ενώ υπάρχει αρνητικό φορτίο σε κάποιο σημείο του δακτυλίου.

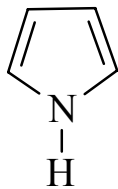
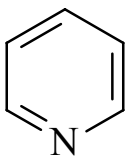


Το συμπέρασμα είναι ότι η γραφή των δομών συντονισμού για την ανιλίνη υποδεικνύει ότι στη δομή της πρέπει να συμμετέχουν, έστω σε μικρό βαθμό, κάποιες δομές στις οποίες δεν εμφανίζεται μονήρες ζεύγος στο άτομο του N και κατά συνέπεια η βασική συμπεριφορά του N της ανιλίνης αναμένεται να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του N στην αμμωνία και τη μεθυλαμίνη.

Πράγματι, για τα τρία αυτά μόρια οι τιμές των σταθερών pK_b είναι: μεθυλαμίνη 3,36 αμμωνία 4,75 ανιλίνη 9,38.

Έχοντας υπόψιν ότι $pK_b = -\log K_b$ κι ότι η σταθερά K_b αναφέρεται στη διαδικασία ιοντισμού της κάθε βάσης, προκύπτει εύκολα η αντιστοίχιση της πιο ισχυρής βάσης με την πιο μικρή αλγεβρικά τιμή της pK_b .

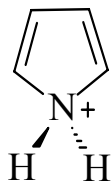
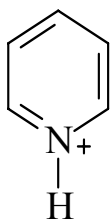
Μεταξύ της αμμωνίας και της μεθυλαμίνης, η μικρή σχετικά διαφορά τους αποδίδεται στον χαρακτήρα της μεθυλο ομάδας (CH_3) ως σχετικώς καλού δότη ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, στο μόριο της μεθυλαμίνης το άτομο του N έχει δεχθεί πρόσθετο φορτίο σε σχέση με το άτομο N της αμμωνίας και κατά συνέπεια είναι «ευκολότερο» να διαθέσει το μονήρες ζεύγος του για σχηματισμό δεσμού, και κατά συνέπεια να δράσει ως βάση ισχυρότερη από την αμμωνία.



Η πυριδίνη και το πυρρόλιο είναι δύο ετεροκυκλικές ενώσεις, ακόρεστες και περιλαμβάνουν στο μόριό τους άτομο N. Με βάση αυτά τα στοιχεία μπορεί κανείς να υποθέσει πως έχουν παραπλήσιες χημικές ιδιότητες, είναι όμως έτσι; Για παράδειγμα είναι και οι δύο βάσεις όπως η ανιλίνη και η μεθυλαμίνη που εξετάστηκαν προηγουμένως;

Συνηθίζεται, κάποιες φορές, αντί να εξετάζεται πόσο ισχυρή είναι μια βάση σε σχέση με μια άλλη, να εξετάζεται αντίστοιχα πόσο ασθενέστερο είναι το συζυγές οξύ της σε σχέση με το συζυγές οξύ της άλλης βάσης. Αυτό βασίζεται στην θεώρηση των οξέων και βάσεων σε συζυγή ζεύγη, όπου προφανώς ένα ασθενές οξύ αντιδρώντας σχηματίζει το αντίστοιχο συζυγές του χημικό είδος που είναι ισχυρή βάση (αναφερόμενοι σε υδατικά διαλύματα θα πρέπει να έχουμε στο μυαλό μας ότι $pK_a + pK_b = 14$ για ένα τέτοιο ζευγάρι).

Αν θεωρηθεί τώρα ότι πρωτονιόνονται η πυριδίνη και το πυρρόλιο, θα προκύψουν δύο συζυγή τους οξέα με τους ακόλουθους τύπους.



Εδώ πρέπει να δοθεί προσοχή στο εξής σημείο: Στην πυριδίνη, ο δακτύλιος μοιάζει πολύ μ' αυτόν του βενζολίου και περιλαμβάνει 6 π ηλεκτρόνια, κάτι απαραίτητο για την εμφάνιση του αρωματικού χαρακτήρα. Έχει αποδειχθεί ότι και το πυρρόλιο εμφανίζει αρωματικό χαρακτήρα, που είναι όμως τα 6 π ηλεκτρόνιά του; Η απάντηση βρίσκεται στο γεγονός ότι . . .

... τόσο στην πυριδίνη όσο και στο πυρρόλιο, το άτομο N συμμετέχει σε 3 δεσμούς και έχει ένα μονήρες ζεύγος ηλεκτρονίων. Όμως στην πυριδίνη υπάρχει διπλός δεσμός μεταξύ N και C και κατά συνέπεια στην τρίτη θέση του επιπέδου όπου εντοπίζονται τα τρία sp^2 υβριδισμένα τροχιακά, βρίσκεται το μονήρες ζευγάρι ηλεκτρονίων. Κατά συνέπεια, σε κάθε δομή συντονισμού του μορίου, το ζευγάρι αυτό βρίσκεται εκεί και δεν συμμετέχει σε καμία διαδικασία αλληλομετατροπής δεσμικών και αδεσμικών ηλεκτρονίων.

Και στο πυρρόλιο έχουμε τον ίδιο υβριδισμό για το άτομο N, όμως τα τρία υβρίδια σχηματίζουν τους 3 σ - δεσμούς γύρω από το άτομο αυτό. Κατά συνέπεια το αδεσμικό ζευγάρι είναι κάθετο στο επίπεδο αυτών των δεσμών και προφανώς συμμετέχει στο σχηματισμό του π - συστήματος του δακτυλίου (νάτα λοιπόν τα 6 π ηλεκτρόνια, τα 2 προέρχονται από το N!).

Το ζευγάρι ηλεκτρονίων του N στην πυριδίνη βρίσκεται στο επίπεδο του δακτυλίου, είναι κάθετο στο π - σύστημα και είναι «ελεύθερο» να σχηματίσει δεσμό, για παράδειγμα με ένα H^+ οπότε θα προκύψει το κατιόν του πυριδινίου. Αντίθετα, στο πυρρόλιο, το αντίστοιχο ζευγάρι χρησιμοποιείται στη δημιουργία του π - συστήματος και δεν μπορεί να δράσει με τον ίδιο τρόπο. Αν δεχθούμε ότι το πυρρόλιο πρωτονιώνεται με τον ίδιο τρόπο και δίνει κατιόν πυρρολινίου, τότε το σύστημα που προκύπτει έχει αναγκαστικά υβριδισμό sp^3 γύρω από το N και το αρωματικό σύστημα έχει καταργηθεί. Δεδομένης της μεγάλης σταθερότητας των αρωματικών δακτυλίων, αυτό είναι κάτι εντελώς απαράδεκτο. Πράγματι, το πυρρόλιο πρωτονιώνεται δύσκολα κι όταν αυτό συμβεί, τότε η πρωτονίωση γίνεται σε ένα από τους άνθρακες του δακτυλίου κι όχι στο N!

Θερμο-δυναμική (Thermo-dynamics)

Μελέτη των μεταβολών του θερμικού περιεχομένου ενός συστήματος.

Προϋπόθεση: Το σύστημα να είναι «κλειστό»

Θερμοδυναμική μελέτη: Η μελέτη του θερμικού περιεχομένου ενός συστήματος σε κατάσταση «θερμικής ισορροπίας».

Νόμοι της θερμοδυναμικής

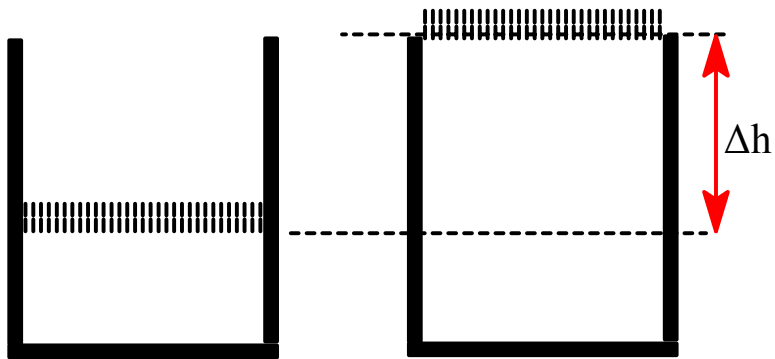
1ος νόμος. Διατήρηση της ενέργειας

2ος νόμος. Αύξηση της αταξίας

3ος νόμος. Ισοδυναμία θερμότητας – ενέργειας. Οι μεταβολές της θερμότητας πρέπει να συνυπολογίζονται στην εκτίμηση των μεταβολών ενέργειας του συστήματος.

Η θερμοδυναμική

- Μελετά μακροσκοπικές ιδιότητες
- Μελετά μεγάλο αριθμό από «οντότητες»
- Μελετά με την χρήση όρων στατιστικής (πολύ χρήσιμη στην μελέτη αερίων)



$$\Delta V = S \times \Delta h$$

$$W = P \times \Delta V$$

$$Q_p = \Delta H$$

Μονωμένο δοχείο που περιέχει αέριο. Θέρμανση του αερίου με ποσό θερμότητας Q .

Εκτόνωση του αερίου κατά Δh ή $P \cdot \Delta V$.

Η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας ΔE του αερίου υπολογίζεται ως

$$\Delta E = Q_p - P \cdot \Delta V$$

Προφανώς για μια διαδικασία υπό σταθερό όγκο, $\Delta V = 0$ άρα $\Delta E = Q_v$

$$\text{Γενικά λοιπόν } Q_p = \Delta E + P \cdot \Delta V \text{ ή } \Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$$

ΔH η μεταβολή στην **εν-θαλπία** του αερίου όταν εκτονώνεται.

Για μια χημική αντίδραση προκύπτει ότι

$$\Delta H = H_{\text{προϊόντων}} - H_{\text{αντιδρώντων}}$$

Για λόγους σύγκρισης γίνεται αναγωγή στις κανονικές συνθήκες ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ at}$).

Τότε γίνεται αναφορά στην τιμή του ΔH° .

Θερμοχωρητικότητα. Το μέγεθος που περιγράφει την ποσότητα θερμότητας που μπορεί να δεχθεί η μονάδα μάζας του διαλυτικού μέσου που χρησιμοποιείται

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_T$$

Νόμος του Kirchoff

$$\Delta H_T = \Delta H^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT$$

Μακροκατάσταση. Ένα σύνολο από μικροκαταστάσεις. Κάθε μικροκατάσταση έχει ορισμένη θερμοδυναμική πιθανότητα να υπάρξει.

2ος νόμος. Κάθε σύστημα τείνει αυθόρμητα προς την κατάσταση που έχει την μεγαλύτερη θερμοδυναμική πιθανότητα.

W = η απόλυτη θερμοδυναμική πιθανότητα ύπαρξης μιας μακροκατάστασης.

Νόμος του Boltzman: $S = k \ln W$, $k = 1,3805 \cdot 10^{-21} \text{ J K}^{-1}$

S η εντροπία του συστήματος. Κάθε σύστημα τείνει αυθόρμητως να αυξήσει την εντροπία του, δηλαδή $\Delta S > 0$.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

Παρατήρηση:

Ούτε η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH) ούτε η μεταβολή της εντροπίας (ΔS) αποδίδουν πλήρως τον αυθόρμητο χαρακτήρα όλων των χημικών αντιδράσεων.

Νόμος του Gibbs. $G = H - T \cdot S$ ή $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$

Όπου ΔG η μεταβολή της «ελεύθερης ενέργειας» του συστήματος

Απόλυτο κριτήριο του αυθόρμητου χαρακτήρα μιας χημικής αντίδρασης είναι η μείωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Για μια χημική αντίδραση που έχει φθάσει στην θέση της χημικής ισορροπίας, η σταθερά της ισορροπίας αυτής K , είναι συνάρτηση της τιμής της ΔG° της αντίδρασης.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$

Τι γίνεται όταν για μια αντίδραση $\Delta H < 0$ και $\Delta S > 0$; Είναι αυθόρμητη πάντοτε.

Αν είναι $\Delta H > 0$ και $\Delta S < 0$; Δεν πρόκειται ποτέ να είναι αυθόρμητη.

Αν οι δύο παράγοντες έχουν το αυτό πρόσημο, τότε πρέπει να βρεθεί η κατάλληλη θερμοκρασία T_α για την οποία το σύνολο των δύο όρων θα είναι αρνητικό.

Φασματο-σκοπία (Spectroscopy)

Εξέταση (σκοπώ) του φάσματος της ουσίας.

Το φάσμα προκύπτει από την αλληλεπίδραση της υπό εξέταση ουσίας με την ηλεκτρο-μαγνητική ακτινοβολία.

Ουσία: Χημικό είδος (άτομο, μόριο, ιόν, ρίζα κλπ) με σειρά από καθορισμένες ενεργειακές καταστάσεις.

Ακτινοβολία: Πακέτο από φωτόνια που το καθένα έχει την δική του ενέργεια, ανάλογα με το μήκος κύματος ή την συχνότητα που το περιγράφει.

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}$$

Όπου h η σταθερά του Planck, c η ταχύτητα διάδοσης των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών στο κενό, ν η συχνότητα, λ το μήκος κύματος και $\bar{\nu}$ ο κυματάριθμος.

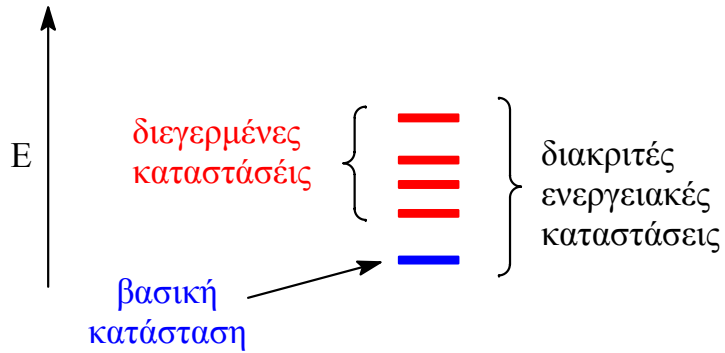
Μονάδες: E (J), h (J.s), c (m.s⁻¹), λ (m), ν (s⁻¹), $\bar{\nu}$ (m⁻¹)

Παρατήρηση:

Για ευκολία και απλοποίηση, χρησιμοποιούνται τα γνωστά πολλαπλάσια και υποπολλαπλάσια των μονάδων, όπως π.χ. kJ, cm⁻¹, nm, MHz.

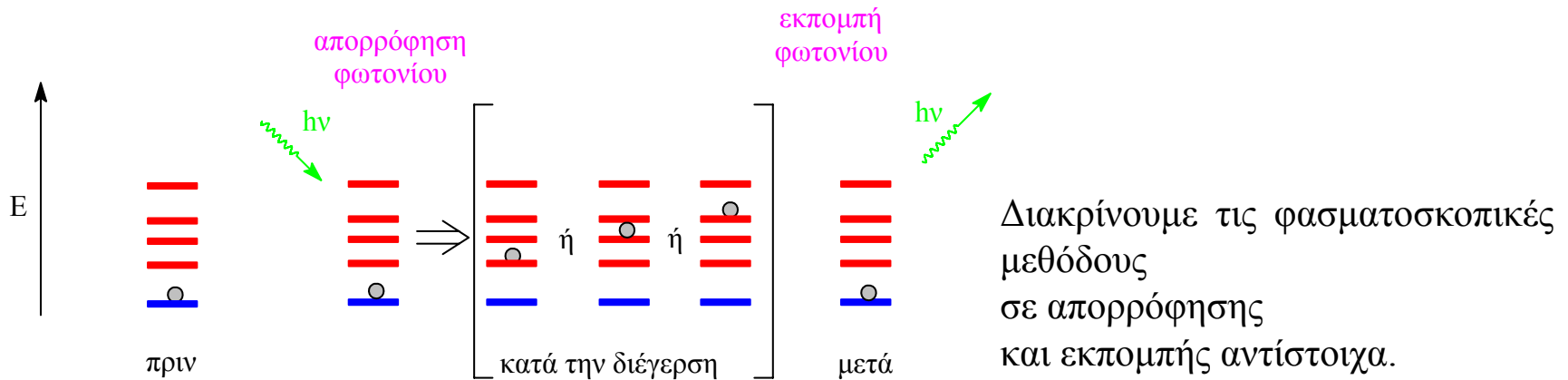
Για ευκολία επίσης, η ενέργεια συνήθως δεν μετριέται σε J αλλά σε κάποιο «βολικό» ανάλογο (π.χ. kJ, cm⁻¹, nm, MHz).

Πως αλληλεπιδρά η ακτινοβολία με την ύλη;

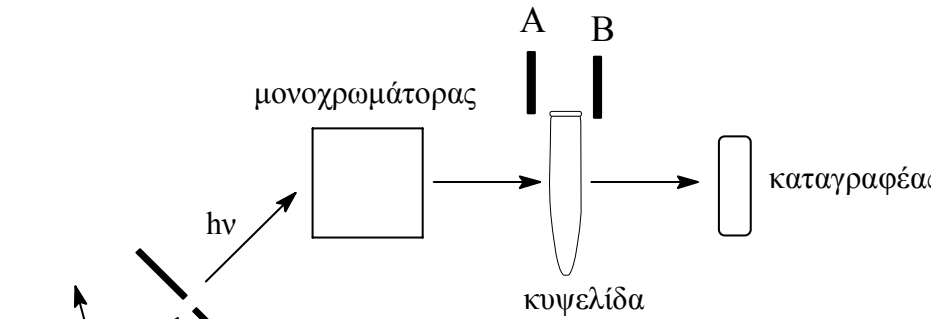


Η βασική κατάσταση για ένα σύστημα είναι μόνο μία, αυτή με τη χαμηλότερη ενέργεια. Όλες οι άλλες είναι υψηλότερης ενέργειας και χαρακτηρίζονται ως διεγερμένες.

Πριν την αλληλεπίδραση με την ακτινοβολία το σύστημα βρίσκεται προφανώς στην βασική κατάσταση.



Πως πραγματοποιείται μια φασματοσκοπική μέτρηση



Τυπική διάταξη καταγραφής φάσματος απορρόφησης. Η ένταση της ακτινοβολίας καταγράφεται στα σημεία A και B και ορίζεται ως I_0 και I αντίστοιχα.

Προφανώς ισχύει $I \leq I_0$.

Όταν ισχύει $I < I_0$ τότε για το συγκεκριμένο φωτόνιο υπάρχει απορρόφηση, επειδή αλληλεπιδρά με την ουσία που μελετάται.

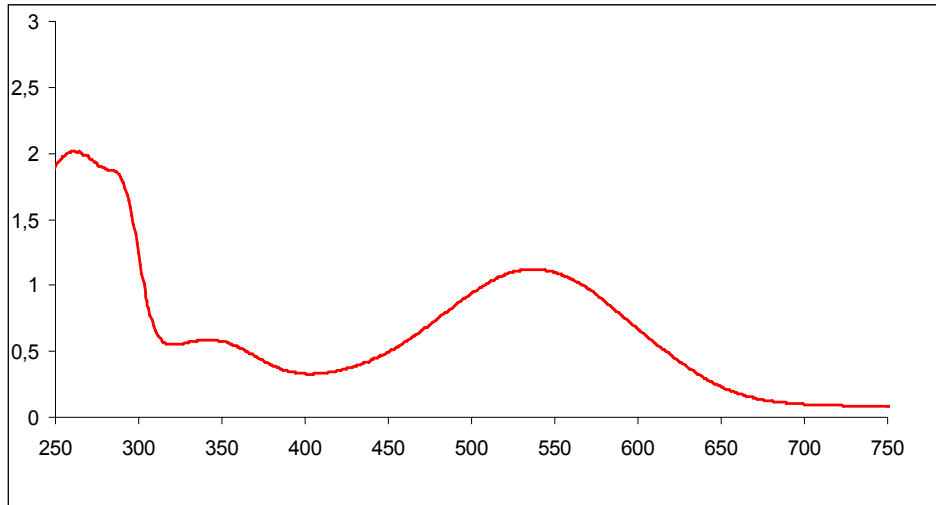
Η απορρόφηση είναι τόσο μεγαλύτερη όσο περισσότερα μόρια ουσίας διεγείρονται και κατ' αναλογία όσο περισσότερα φωτόνια αλληλεπιδρούν με αυτά.

$$I = I_0 e^{-kl}$$

Νόμος Lambert-Beer.

$$T = e^{-C\epsilon l} \Rightarrow \log T = -C\epsilon l \Rightarrow -\log T = C\epsilon l$$

Ο παράγων $-\log T$ ονομάζεται απορρόφηση (**absorbance, A**) και είναι εκτός από χαρακτηριστικό μέγεθος για κάθε ουσία και για κάθε μήκος κύματος μια γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσης C της ουσίας. Ο συντελεστής ϵ , που καλείται **συντελεστής μοριακής απόσβεσης** είναι αυτός που χαρακτηρίζει την ουσία σε κάθε μήκος κύματος.



Φάσμα απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους-ορατού για μια ουσία. Πρόκειται για το ανιόν της ανθρακινόνης σε διάλυμα 10^{-4} M σε αιθανόλη. Το μέγιστο στα 540 nm υποδηλώνει ότι σε τόση ενέργεια, δηλαδή

$$E=h \cdot c/\lambda$$

πάνω από την βασική, υπάρχει μια διεγερμένη κατάσταση του μορίου. Το ίδιο και στα 350 και τα 290 nm.

Αντίστοιχα συμπεράσματα προκύπτουν και από τις λοιπές φασματοσκοπικές μεθόδους, άλλωστε οι διάφορες περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος διαφέρουν μόνο κατά το μήκος κύματος της ακτινοβολίας (δηλαδή στην ενέργεια των αντίστοιχων φωτονίων) και κατά συνέπεια μόνο στο είδος των αλληλεπιδράσεων που πραγματοποιούνται με τις χημικές ουσίες.

Έτσι, οι βασικές και διεγερμένες καταστάσεις μπορεί να αναφέρονται σε διαφορετικές διαδικασίες αλλά η γενική ιδέα είναι αντίστοιχη πάντοτε.

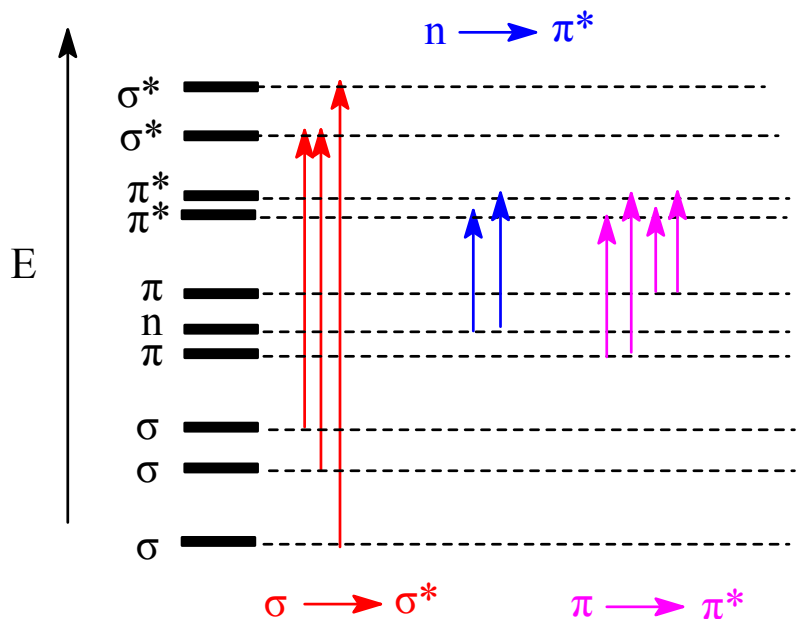


Σχηματική περιγραφή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος από τα μεγάλα προς τα μικρά μήκη κύματος

ν (Hz)	λ (m)	E (J)	
10^5	10^3	10^{-29}	} ραδιοκύματα (πυρηνικό σπιν)
10^9	10^{-1}	10^{-25}	
10^{11}	10^{-3}	10^{-23}	} μικροκύματα (περιστροφή)
10^{13}	10^{-5}	10^{-21}	
10^{14}	10^{-6}	10^{-20}	} υπέρυθρο (δονήσεις δεσμών)
10^{15}	10^{-7}	10^{-19}	
10^{19}	10^{-11}	10^{-15}	
10^{21}	10^{-13}	10^{-13}	} ορατό } ηλεκτρονιακές } υπεριώδες } διεγέρσεις
			} ακτίνες X (φθορισμός, ιονισμός)
			} ακτίνες γ

Προσεγγιστικές περιοχές του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος των ακτινοβολιών καθώς και η περιγραφή τους και το είδος των αλληλεπιδράσεων που εμφανίζουν με τις χημικές ουσίες.

Η φασματοσκοπία ορατού και υπεριώδους προκαλεί ηλεκτρονιακές διεγέρσεις από κατεχόμενα σε κενά μοριακά τροχιακά της ένωσης που εξετάζεται.



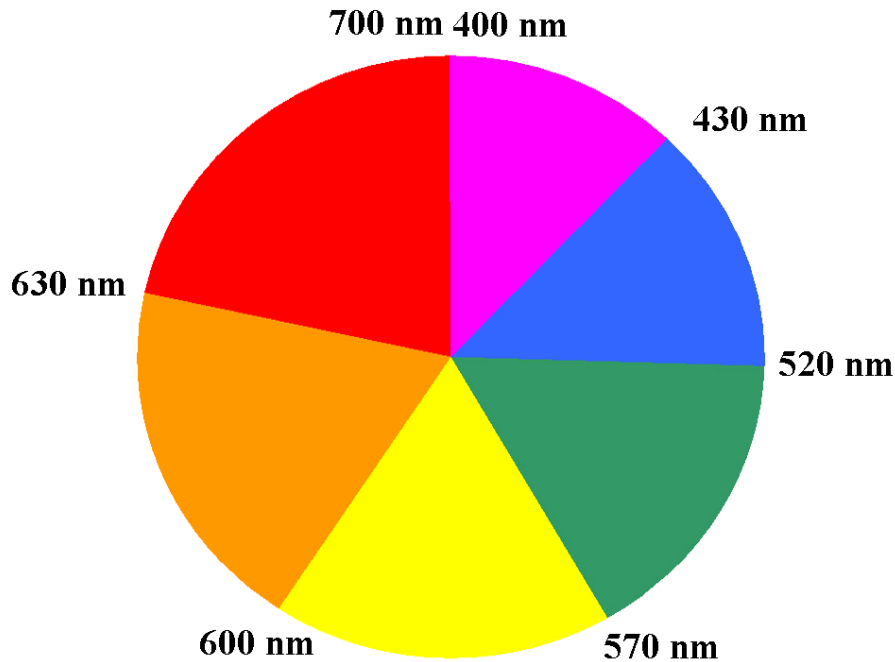
Η προφανής ενεργειακή κατάταξη των διεγέρσεων αυτών ισχύει πάντα, όχι όμως απόλυτα. Έτσι, μπορεί μια διέγερση τύπου $n \rightarrow \pi^*$ να βρίσκεται σε μικρότερα ή μεγαλύτερα μήκη κύματος από κάποιες τυπικές διεγέρσεις τύπου $\pi \rightarrow \pi^*$.

Ακόμη μπορεί να υπάρχουν διεγέρσεις του τύπου $n \rightarrow \sigma^*$.

Γενικά, οι διεγέρσεις που περιλαμβάνουν αδεδσικά τροχιακά εμφανίζονται με μικρό συντελεστή απόσβεσης.

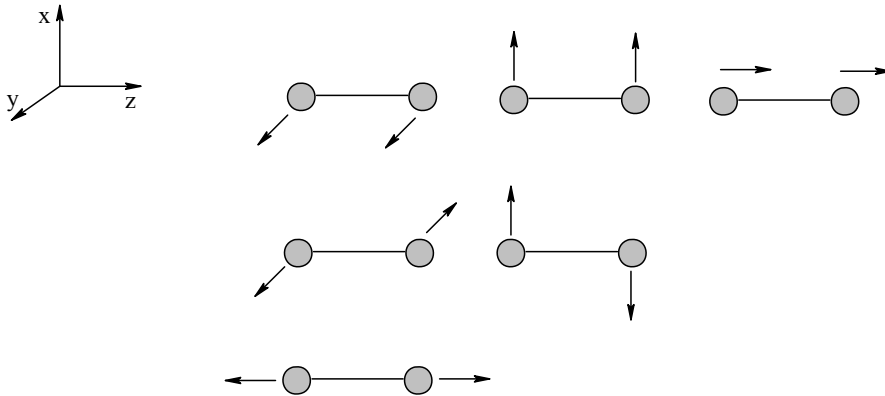
Ενώσεις με ομάδες – **χρωμοφόρα** (π.χ. $C=C$, $C=O$, $C=N$ κλπ) προκαλούν γενικά «σύγκλιση» των ενεργειακών καταστάσεων, ειδικά στην περιοχή των π μοριακών τροχιακών και κατά συνέπεια προκαλούν **μετατόπιση του κύματος μέγιστης απορρόφησης** της ταινίας $\pi \rightarrow \pi^*$ σε μικρότερες ενέργειες, άρα σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (**βαθυχρωμία**) σε σχέση με την αντίστοιχη μητρική ένωση.

Υψιχρωμία είναι το ακριβώς αντίθετο φαινόμενο.



Η συμπληρωματικότητα των χρωμάτων.

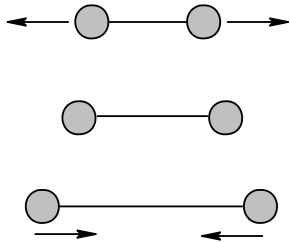
Αν μια ένωση απορροφά, π.χ. στα 500 nm αυτό σημαίνει ότι από την εξερχόμενη ακτινοβολία «λείπουν» μερικά από τα κυανά φωτόνια και η ένωση φαίνεται να έχει το συμπληρωματικό πορτοκαλί χρώμα.



Οι έξι **βαθμοί ελευθερίας** ενός διατομικού συστήματος που αντιστοιχούν στην μετακίνησή του (3) και την περιστροφή του (2).

Υπάρχει ένας και μοναδικός τρόπος ταλάντωσης του μορίου, δηλαδή αντίρροπης μετατόπισης των δύο πυρήνων.

Οι υπέρυθρες ακτινοβολίες προκαλούν ταλαντώσεις των δεσμών στα μόρια και συνεπώς δίνουν πληροφορίες για την διάταξη των διαφόρων ομάδων σ' αυτά.

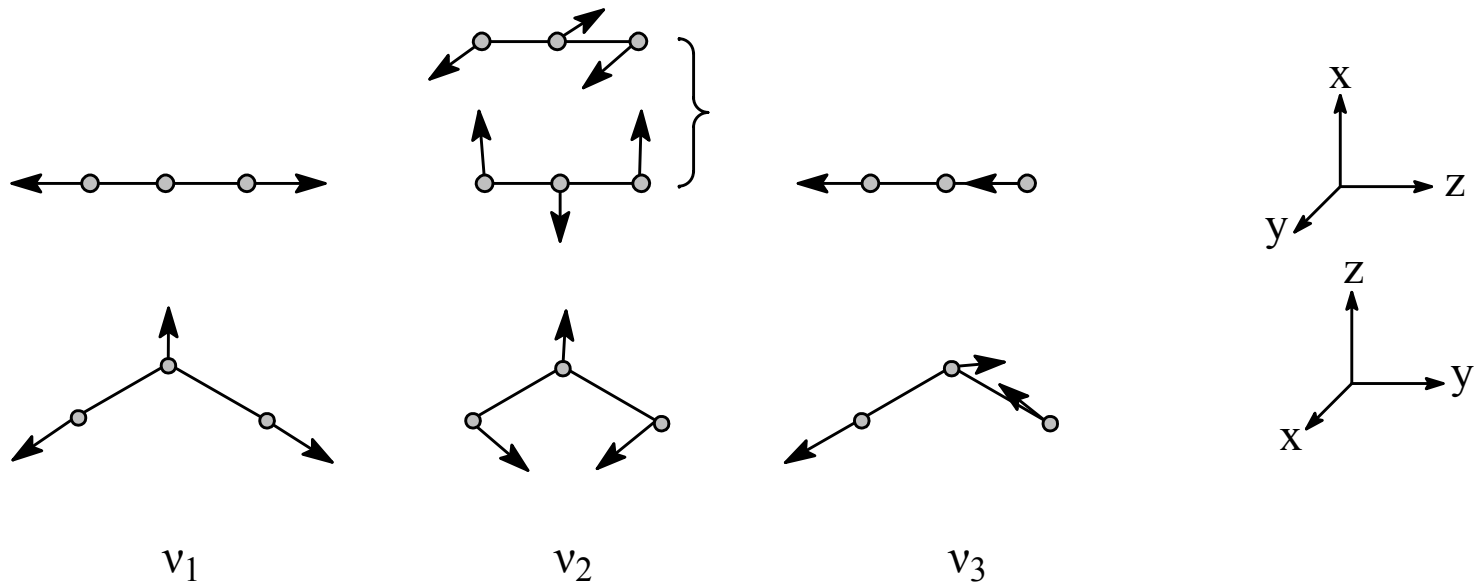


Για την ταλάντωση ενός δεσμού ισχύει ότι και για την ταλάντωση ενός ελατηρίου (**νόμος του Hooke**)

$$\bar{v} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Προφανώς, γειτονικοί δεσμοί δεν ταλαντώνονται ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλον. Έτσι, υπάρχουν ταλαντώσεις που αποδίδονται σε **ολόκληρες ομάδες**.

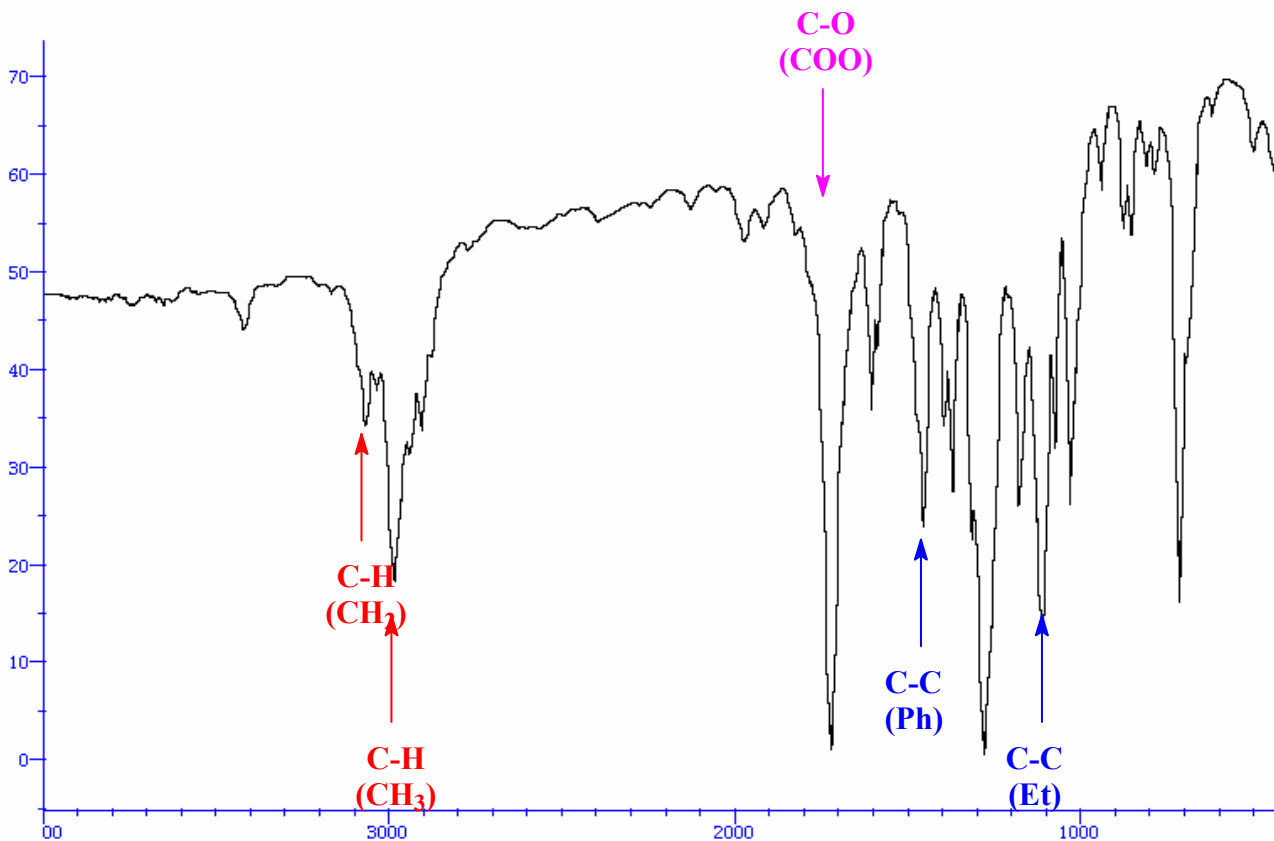
Οι ταλαντώσεις αυτές είναι χαρακτηριστικές των ομάδων και η διακύμανσή τους είναι σχετικά μικρή ανεξαρτήτως των υποκαταστατών που υπάρχουν πέρα από τα άτομα του συγκεκριμένου δεσμού που εξετάζεται.



Οι τρόποι δόνησης των μορίων του CO_2 (επάνω) και του H_2O (κάτω) με τα τοπικά συστήματα συντεταγμένων τους.

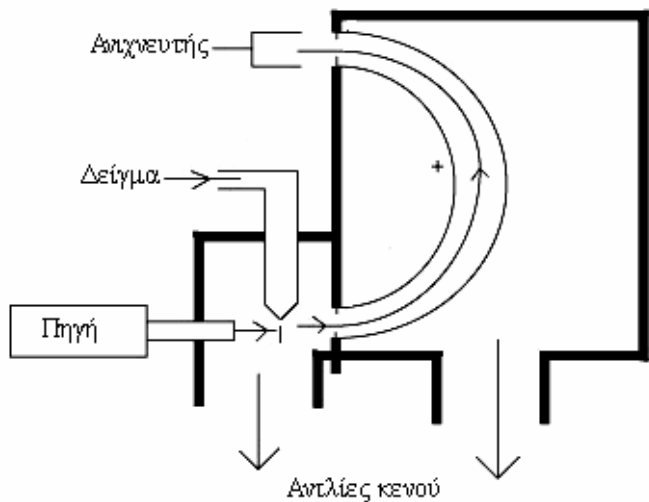
Για το πρώτο μόριο διακρίνονται ο συμμετρικός και ο ασύμμετρος τρόπος τάσης των δεσμών $\text{C}=\text{O}$ καθώς και η διαδικασία κάμψης του μορίου (στο κέντρο). Αντίστοιχα για τον δεσμό $\text{O}-\text{H}$ στο δεύτερο μόριο.

Σε πιο πολύπλοκα μόρια υπάρχουν και δονήσεις που οδηγούν στην στρέψη ομάδας του μορίου.

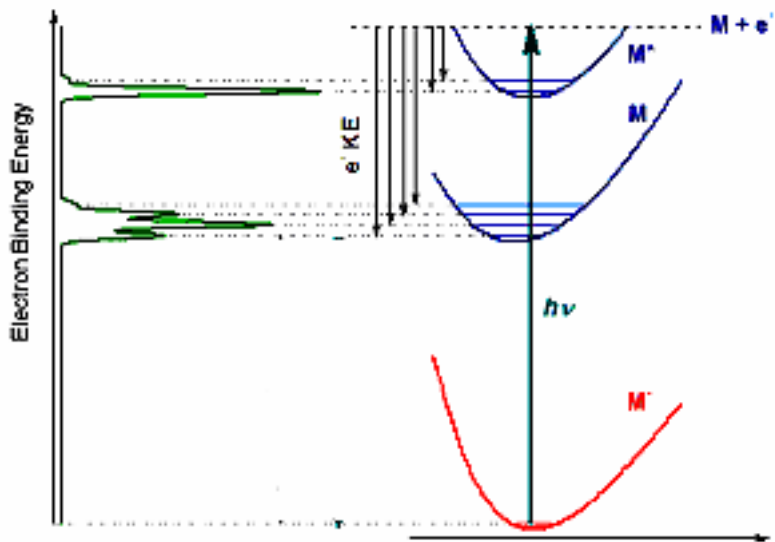


Φάσμα υπέρυθρου του βενζοϊκού μεθυλεστέρα.

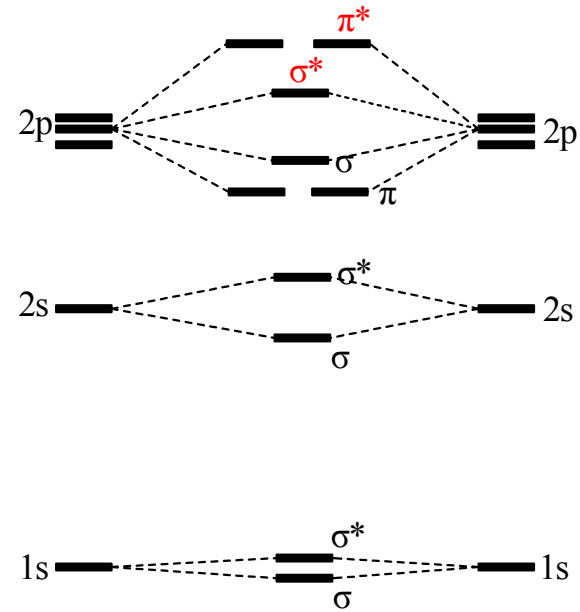
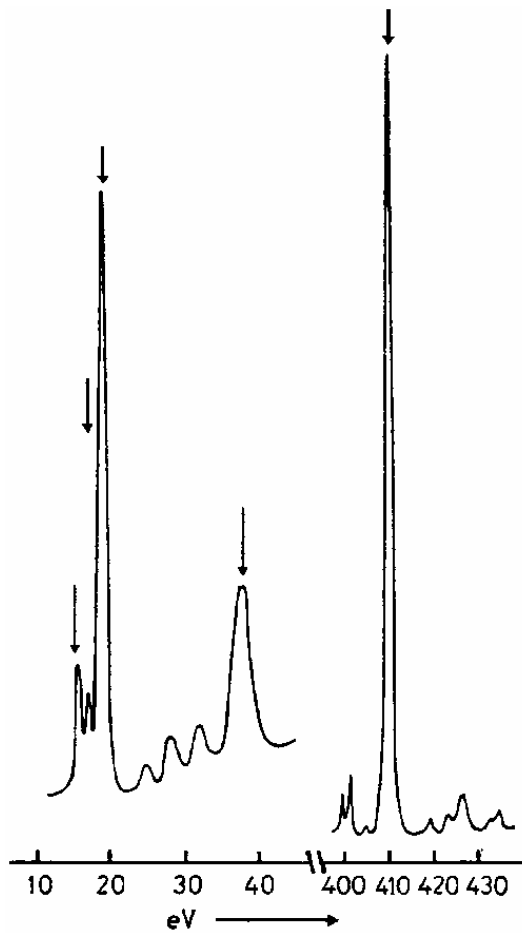
Οι ταινίες δίνονται σε μονάδες διαπερατότητας (0-100%) και η θέση τους σε κυματάριθμους (cm⁻¹).



Τυπική διάταξη για την λήψη ενός φωτοηλεκτρονικού φάσματος. Ο χώρος της μέτρησης βρίσκεται σε συνθήκες υψηλού κενού έτσι ώστε να καταγράφονται οι ενεργειακές καταστάσεις του συστήματος που εξετάζεται κι όχι των συστημάτων που προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των μορίων μεταξύ τους ή τις αλληλεπιδράσεις με άλλα μόρια του περιβάλλοντος.



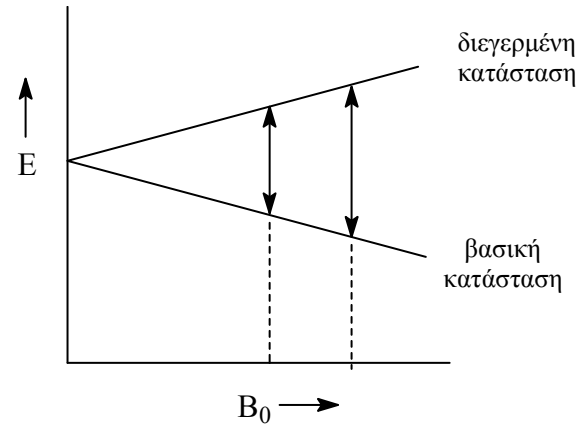
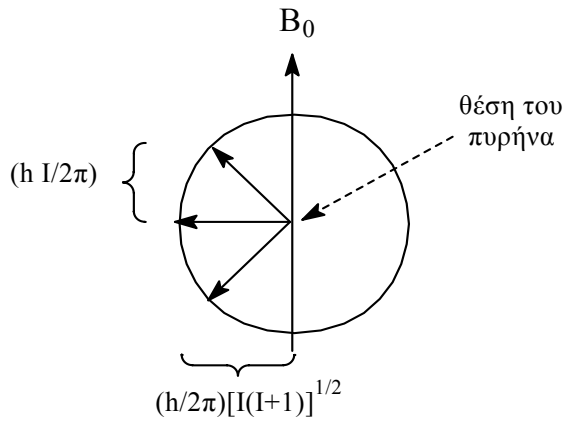
Σχηματική παράσταση της διαδικασίας λήψης φωτοηλεκτρονικού φάσματος στην βάση των ενεργειακών επιπέδων του εξεταζόμενου χημικού είδους. Με κατακόρυφα βέλη προς τα κάτω σημειώνονται οι προβλεπόμενες αποδιεγέρσεις ενώ στο αριστερό άκρο παριστάνεται η αναμενόμενη μορφή του φάσματος με όρους ενέργειας δέσμευσης των ηλεκτρονίων.



Συνολικό φωτοηλεκτρονιακό φάσμα για το μόριο του διαζώτου. Οι ενέργειες των τροχιακών του μορίου προκύπτει ότι έχουν τιμές περίπου

-410 , -40 , $-18,7$, -17 και $-15,6$ eV αντίστοιχα.

Η χαμηλότερη (αλγεβρικά) τιμή ανταποκρίνεται στο συνδυασμό των σ και σ^* τροχιακών που προκύπτουν από την ασθενέστατη επικάλυψη των εσωτερικών 1s ατομικών τροχιακών.



Γραφική παράσταση διανυσματικών μεγεθών του πυρήνα και της κβάντωσής τους με την παρουσία στατικού μαγνητικού πεδίου. Στο παράδειγμα δίνεται συγκεκριμένα πυρήνας με $I = 1/2$.

Εξάρτηση της συχνότητας συντονισμού από την ένταση του εξωτερικού στατικού μαγνητικού πεδίου για ένα πυρήνα με $I = 1/2$. Σημειώνεται η διαφορά των δύο καταστάσεων (που έχουν τιμές $-1/2$ και $+1/2$ αντίστοιχα) για ορισμένες τιμές του πεδίου.

Η πυρηνική γωνιακή ορμή συνοδεύεται με μαγνητικό πεδίο και ο πυρήνας μπορεί να περιγραφεί ως μαγνητικό δίπολο. Συνεπώς μπορεί ν' αλληλεπιδρά τόσο με εξωτερικό μαγνητικό πεδίο όσο και με γειτονικούς πυρήνες. Η ενέργεια του διπόλου αυτού υπολογίζεται με τη σχέση $E = -\mu B_0$

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα σπιν των σωματιδίων του πυρήνα αλληλοαναιρούνται και έτσι η συνολική τιμή του πυρηνικού σπιν είναι σχετικά μικρή. Πυρήνες με πυρηνικό σπιν $I = 0$, παρόλο που είναι σημαντικοί και ενδιαφέροντες για μελέτη δεν εμφανίζουν κανένα μαγνητικό φαινόμενο (^{12}C , ^{14}N , ^{18}O , ^{32}S), ενώ ιδανικοί για μελέτη μαγνητικού συντονισμού είναι οι πυρήνες με $I = 1/2$ (^1H , ^{19}F , ^{31}P).

Ο πυρήνας βρίσκεται, γενικά, όχι σε πεδίο B_0 αλλά σε ελαφρώς διαφοροποιημένο, εξαιτίας της παρουσίας των ηλεκτρονίων του ατόμου, καθώς και των γειτονικών προς αυτόν πυρήνων του μορίου. Ορίζεται λοιπόν το δρον πεδίο ως $B_{\text{eff}} = B_0(1-\sigma)$ όπου ως σ αναφέρεται η μαγνητική προστασία (shielding) που προσφέρεται στον συγκεκριμένο πυρήνα από τους γειτονικούς πυρήνες και από τα ηλεκτρόνια του συγκεκριμένου ατόμου. Ο πυρήνας αναμένεται να συντονίζεται σε συχνότητα

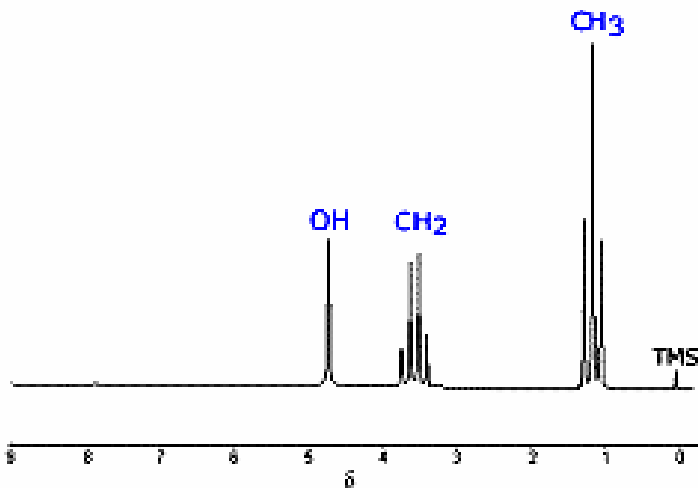
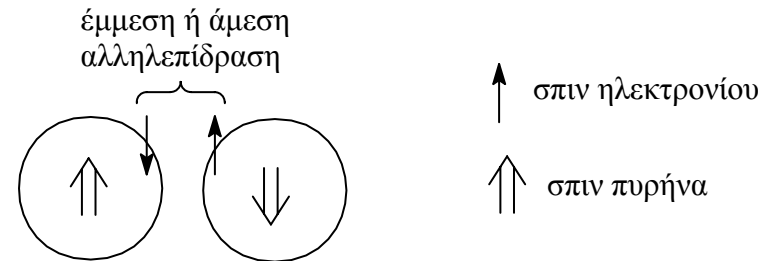
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi}$$

Επειδή, όπως και σε κάθε άλλη περίπτωση μετρήσεων, χρησιμοποιούνται κάποιες ενώσεις αναφοράς και δημιουργείται μια σχετική κλίμακα τιμών, κι επειδή η σ αποδείχθηκε ότι είναι ανεξάρτητη της έντασης του χρησιμοποιούμενου μαγνητικού πεδίου, εισάγεται ο όρος

$$\frac{V_s - V_{ref}}{V_{ref}} 10^{-6}$$

όπου οι δείκτες αναφέρονται στο δείγμα (s) και το δείγμα αναφοράς (ref) αντίστοιχα. Το προκύπτον μέγεθος είναι αδιάστατο και ονομάζεται **χημική μετατόπιση** (*chemical shift*) παριστάνεται δε σε ppm του εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου και σημείο αναφοράς φυσικά, την θέση του σήματος της ενώσεως αναφοράς.

Εκτός από την σύζευξη των ανυσμάτων ηλεκτρονίων-πρωτονίων ενός ατόμου, μπορεί να πραγματοποιηθεί σύζευξη ανυσμάτων μεταξύ πυρήνων γειτονικών ατόμων, με βάση το ακόλουθο απλοποιημένο διάγραμμα.



Φάσμα ^1H NMR της αιθανόλης όπου φαίνονται η τριπλή και η τετραπλή κορυφή που οφείλονται στα τρία μεθυλικά και τα δύο μεθυλενικά πρωτόνια αντίστοιχα. Η σχέση των εμβαδών των δύο πολλαπλών κορυφών είναι 3:2, όπως ακριβώς είναι και η στοιχειομετρία των αντίστοιχων πυρήνων H στο μόριο.

Η πολλαπλότητα και η ένταση των φασματικών γραμμών που εμφανίζει μια χημική μετατόπιση, εξαρτάται από τον αριθμό και το είδος των πυρήνων με τους οποίους παρατηρείται η σύζευξη.

Οι γενικές (φυσικές και χημικές) ιδιότητες των στοιχείων εμφανίζουν περιοδικότητα, δηλαδή ομαλή ή προβλέψιμη διακύμανση, σε κάθε ομάδα ή περίοδο

ΟΧΙ ταυτότητα

Τα στοιχεία μιας ομάδας εμφανίζουν παρόμοιες ιδιότητες.

Οι διαφοροποιήσεις τους μπορούν να αποδοθούν καταρχήν και με απλούς όρους, στην διαφοροποίηση της “πυκνότητας φορτίου” δηλαδή του λόγου του φορτίου των ιόντων τους (όπως αυτά υπολογίζονται ότι εμφανίζονται στις τελικές ενώσεις) προς την ιοντική τους ακτίνα.

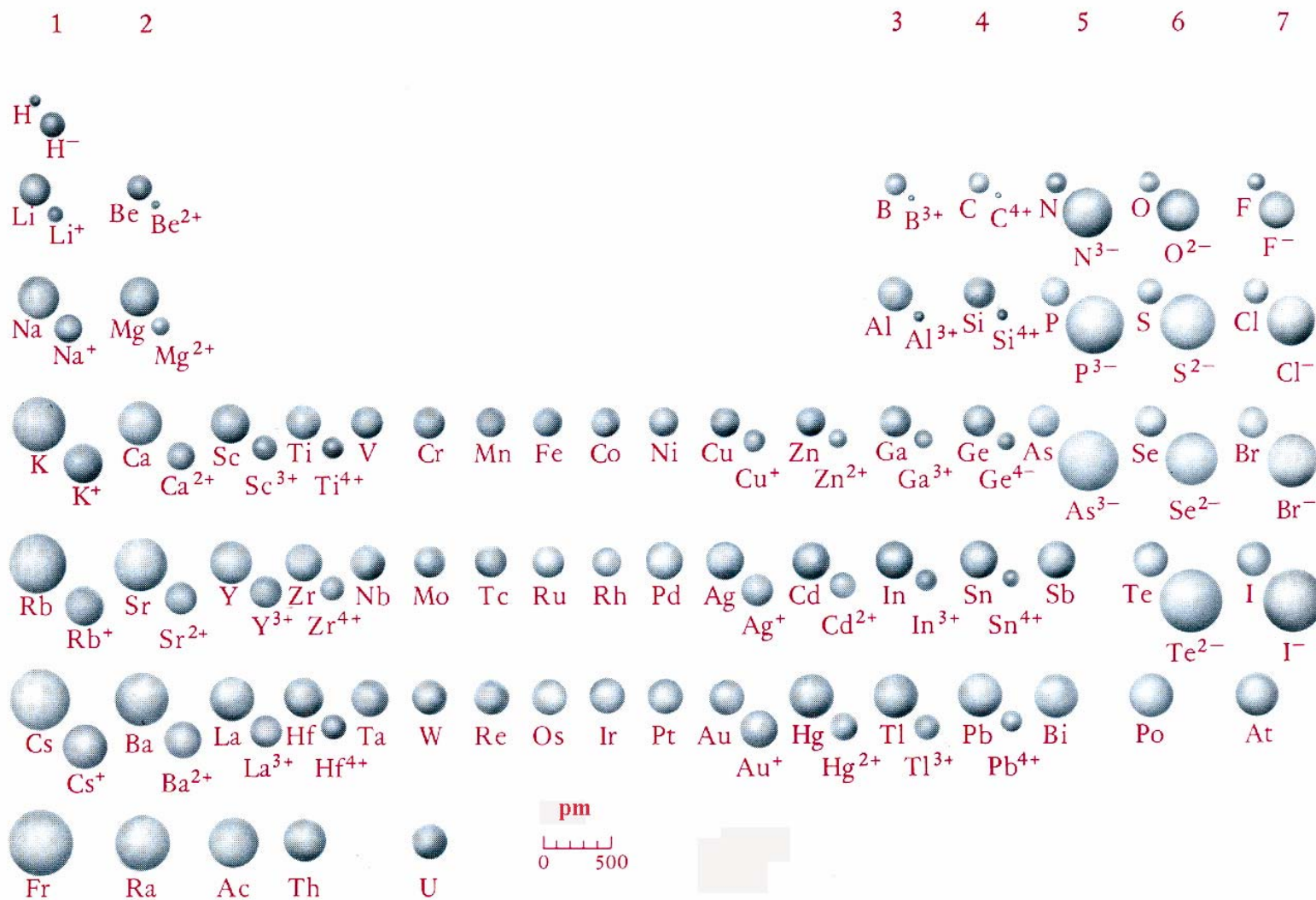
Αντιστοίχως, οι ατομικές ιδιότητες εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό από την ατομική ακτίνα των στοιχείων.

Η διακύμανση των ακτίνων των στοιχείων είναι γνωστή.

- **Αυξάνει προς τα κάτω σε κάθε ομάδα και**
- **Μειώνεται προς τα δεξιά σε κάθε περίοδο**

Μεγέθη των πιο κοινών ιόντων των στοιχείων του περιοδικού πίνακα.

Το H^+ είναι τόσο τρομακτικά μικρό που δεν μπορεί να τοποθετηθεί στο σχήμα αυτό.



ΕΡΩΤΗΣΗ

Ποια νομίζετε ότι είναι τα πιο “βαριά” στοιχεία; Ποια εμφανίζουν δηλαδή τη μεγαλύτερη πυκνότητα;

Η απάντηση μπορεί να δοθεί μόνον εφόσον όλα τα στοιχεία εμφανίζονται με την αυτή δομή στην στερεά κατάσταση. Αυτό δεν συμβαίνει, παρόλα όμως αυτά, αν υποθεθεί ότι όλα τα στοιχεία στην στερεά κατάσταση αποτελούνται από εφαπτόμενες σφαίρες;

Προφανώς πρέπει να θυμόμαστε ότι “κατεβαίνοντας” σε μια περίοδο, ο κύριος κβαντικός αριθμός αυξάνει κατά μονάδα ανά περίοδο. Αυτό συνεπάγεται την αύξηση της “ακτίνας” των τροχιακών σθένους.

Άλλο σημείο αναφοράς είναι η τυπική (και ουσιαστική) διάκριση του πίνακα περιοδικότητας σε “τομείς” αναλόγως των τροχιακών στα οποία εντοπίζονται τα εξωτερικά ηλεκτρόνια (ηλεκτρόνια σθένους) των ατόμων.

Σημεία τήξεως και ζέσεως των χλωριδίων ορισμένων στοιχείων

ένωση	LiCl	BeCl ₂	BCl ₃	CCl ₄	NCl ₃	OCl ₂	FCl
σ.τ.	614	405	-107	-23	-45	-20	-154
σ.ζ.	1350	520	13	77	65	4	-101
ένωση	NaCl	MgCl ₂	AlCl ₃	SiCl ₄	PCl ₃	SCl ₂	Cl ₂
σ.τ.	800	708	170	-70	-112	-78	-101
σ.ζ.	1413	1412	183	58	76	60	-35

Διακρίνεται κάποια ομαδοποίηση ή κάποια κανονικότητα στις τιμές αυτές;

Τα στοιχεία διακρίνονται χονδρικά σε μέταλλα και αμέταλλα.

Τα μέταλλα σχηματίζουν ιοντικά αλογονίδια (εδώ χλωρίδια) και τα αμέταλλα αντίστοιχες ομοιοπολικές ενώσεις.

Τα ιοντικά σώματα χαρακτηρίζονται από υψηλά σημεία τήξεως και ζέσεως.

Τα μέταλλα σχηματίζουν **βασικά οξείδια** και υδρίδια και αλογονίδια που είναι γενικώς ιοντικά (μεγάλα σημεία τήξεως και ζέσεως).

Τα αμέταλλα σχηματίζουν **οξείδια με όξινο χαρακτήρα** και υδρίδια και αλογονίδια ομοιοπολικά (μικρά σημεία τήξεως και ζέσεως)

Ο μεταλλικός χαρακτήρας των στοιχείων μιας ομάδας αυξάνει προς τα κάτω και μιας περιόδου προς τα αριστερά.

Ερώτηση:

Τι συμπέρασμα μπορεί να προκύψει για τον βασικό χαρακτήρα των ενώσεων **CO₂**, **SiO₂**, **GeO₂**, **SnO₂** και **PbO₂**;

Ποιο είναι το αντίστοιχο συμπέρασμα για τις ενώσεις **Cl₂O₇**, **SO₃**, **P₂O₅**, **SiO₂**;

Επαμφοτερίζων χαρακτήρας για ένα οξείδιο σημαίνει ότι το στοιχείο είναι μεταξύ μετάλλων και αμετάλλων (επαμφοτερίζον ή μεταλλοειδές)

Η μέγιστη βαθμίδα οξείδωσης μιας ομάδας των τομέων s ή p, είναι ταυτόσημη με τον αύξοντα αριθμό της ομάδας.



Αυτό δεν σημαίνει ότι όλα τα στοιχεία της ομάδας μπορεί να βρίσκονται στη μέγιστη αυτή βαθμίδα οξείδωσης.

Οπωσδήποτε τα στοιχεία της δεύτερης περιόδου, που περιλαμβάνουν τα πιο ηλεκτραρνητικά άτομα, βρίσκονται σε χαμηλή και μάλιστα αρνητική βαθμίδα οξείδωσης (π.χ. O^{2-} , F^-)

Στον τομέα p οι βαθμίδες οξείωσης κυμαίνονται ανά δύο. ClO^- ClO_2^- ClO_3^- ClO_4^-

Κάτι χρήσιμο είναι να θυμόμαστε το λεγόμενο φαινόμενο του αδρανούς ζεύγους ηλεκτρονίων.

Αυτό σημαίνει ότι στις περιόδους 6 και 7, έχει αυξημένη σταθερότητα η οξειδωτική κατάσταση κατά δύο μονάδες μικρότερη από την μέγιστη της ομάδας, δηλαδή $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ σχηματίζουν οξειδοαναγωγικό ζεύγος (όπως και $\text{Sb}^{5+}/\text{Sb}^{3+}$) αλλά

Tl^+ σταθερότερο του Tl^{3+} , Pb^{2+} σταθερότερος του Pb^{4+} και Bi^{3+} σταθερότερο του Bi^{5+} .

Για τις ομάδες του τομέα P ισχύουν οι γενικές μεταβολές των ατομικών ιδιοτήτων σε κάθε ομάδα και σε κάθε περίοδο του περιοδικού πίνακα. Η αύξηση της ατομικής ακτίνας στα στοιχεία μιας ομάδας συνεπάγεται:

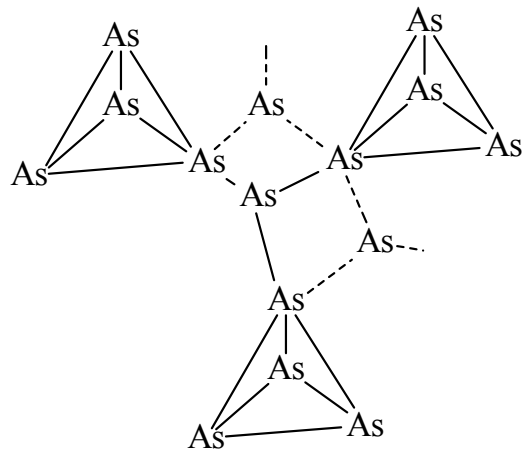
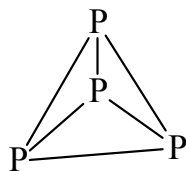
- μείωση της ενέργειας ιονισμού
- αύξηση της πολωσιμότητας
- αύξηση της ηλεκτροθετικότητας
- αύξηση του μεταλλικού χαρακτήρα των στοιχείων και κατά συνέπεια
- αύξηση του βασικού χαρακτήρα του αντίστοιχου οξειδίου

Τα πρώτα στοιχεία των ομάδων χρησιμοποιούν μόνο τα 2s και 2p τροχιακά για το σχηματισμό δεσμών. **Κατά συνέπεια έχουν τη δυνατότητα αριθμών συναρμογής μέχρι τέσσερα.** Εμφανίζουν ακόμη, τάση σχηματισμού πολλαπλών δεσμών μεταξύ των ατόμων τους με πλάγια επικάλυψη των 2p ατομικών τροχιακών.

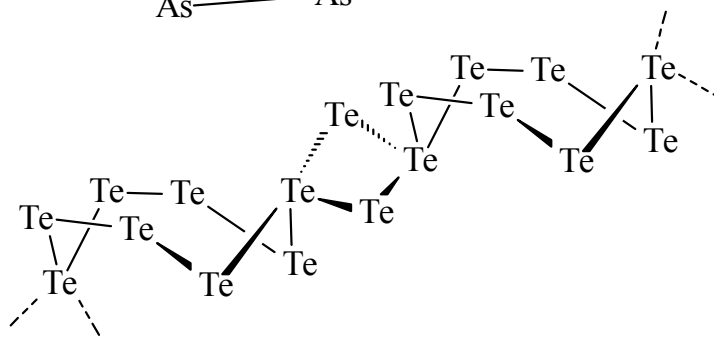
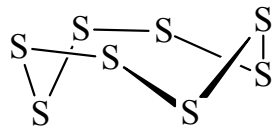
Τα υπόλοιπα στοιχεία των ομάδων έχουν διαθέσιμα κενά d τροχιακά, κατά συνέπεια μπορούν να εμφανίσουν αριθμούς συναρμογής μεγαλύτερους από τέσσερα. Ακόμη, η αύξηση της ατομικής ακτίνας μειώνει κατά πολύ την έκταση της πλάγιας επικάλυψης των p τροχιακών τους, με αποτέλεσμα την προτίμηση για δημιουργία σ δεσμών με περισσότερα γειτονικά άτομα παρά το σχηματισμό πολλαπλού δεσμού με ένα μόνο γειτονικό άτομο. Το φαινόμενο αυτό είναι χαρακτηριστικό όσον αφορά τη σταθερότητα των παρακάτω ζευγών μορίων $N_2 - P_4$, $O_2 - S_8$.

Αντίστοιχα, τα στοιχεία As και Se εμφανίζουν αυξημένη τάση για τη πολυμερισμό των μικρών ετεροκυκλικών δακτυλίων των ατόμων τους, που είναι ανάλογοι με τα P_4 και S_8 σε εκτενείς αλυσίδες.

$N \equiv N$



$O = O$



Τα στοιχεία του τομέα s

Τα στοιχεία του τομέα s του περιοδικού πίνακα είναι τα **αλκαλιμέταλλα (ομάδα 1)** και οι **αλκαλικαίες γαίες (ομάδα 2)**. Χαρακτηρίζονται από τον πολύ ηλεκτροθετικό χαρακτήρα τους (σχηματίζουν ιοντικές ενώσεις στις βαθμίδες οξείδωσης +1 και +2 αντίστοιχα).

Διαφοροποίηση από τη γενική αυτή συμπεριφορά παρουσιάζουν τα πρώτα μέλη των ομάδων, δηλαδή το **λίθιο** και το **βηρύλιο** αντίστοιχα.

Τα ιόντα των ατόμων αυτών, εξαιτίας του μεγάλου λόγου φορτίου/ακτίνα εμφανίζουν μεγάλη πολωτική ισχύ και για το λόγο αυτό οι ενώσεις τους έχουν **έντονο ομοιοπολικό χαρακτήρα**.

Στην ομάδα των αλκαλιμετάλλων, ορισμένες φυσικοχημικές ιδιότητες μεταβάλλονται ομαλά και συγκεκριμένα, μειώνονται οι:

θερμοκρασίες τήξης

θερμότητες εξάχνωσης

ενέργειες εφυδάτωσης των ιόντων

ενέργειες πλέγματος των αλάτων

θερμότητες σχηματισμού των αντίστοιχων φθοριδίων, οξειδίων και καρβιδίων

ευκολία διάσπασης των αντίστοιχων νιτρικών και ανθρακικών αλάτων

Όλα τα αλκαλιμέταλλα αντιδρούν άμεσα με το οξυγόνο. **Με την αύξηση του ατομικού τους βάρους αυξάνει ο λόγος O/M στο σταθερό τελικό προϊόν.**

Έτσι, έχουν απομονωθεί τα Li_2O , Na_2O_2 , KO_2 , RbO_2 και CsO_2 . Το νάτριο και το κάλιο σχηματίζουν άλατα με αρκετά αλκύλια και αρύλια, όπως π.χ. $\text{C}_6\text{H}_5\text{K}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$. Οι ενώσεις αυτές είναι εξαιρετικά δραστικές και εύφλεκτες. Οι αντίστοιχες ενώσεις του Li και του Mg είναι πολύ λιγότερο δραστικές και για το λόγο αυτό έχουν βρει εφαρμογές στη σύνθεση και ειδικότερα στην οργανομεταλλική χημεία, όπως π.χ. οι πασίγνωστες ενώσεις Grignard, RMgX .

Τα δισθενή ιόντα των αλκαλικών γαιών, λόγω του αυξημένου φορτίου τους έχουν μικρότερες ιοντικές ακτίνες από τα αλκαλιμέταλλα ενώ στη μεταλλική κατάσταση εμφανίζουν αυξημένες πυκνότητες και αυξημένα σημεία ζέσης και τήξης σε σχέση με τα αλκάλια.

Τα στοιχεία της ομάδας που ακολουθούν το μαγνήσιο, εμφανίζουν μια ομοιομορφία στη μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους, ανάλογη με εκείνη των αλκαλίων.

Έτσι, με την αύξηση του ατομικού τους βάρους παρατηρείται αύξηση στις:

τάση εφυδάτωσης των αλάτων τους

διαλυτότητα των φθοριδίων τους

θερμική σταθερότητα των νιτρικών, ανθρακικών αλάτων

ταχύτητες αντίδρασης με το υδρογόνο

ενώ αντίστοιχα μειώνεται η διαλυτότητα των θεικών, νιτρικών και αλογονούχων αλάτων τους.

Κάτι που είναι απλό στην κατανόησή του σχετίζεται με ορισμένες απλές φυσικές ιδιότητες των ενώσεων του τομέα s. Όπως είδαμε, αυτές και ειδικότερα όσες αφορούν στοιχεία της ομάδας 17 (αλογόνα) περιγράφονται πολύ απλά ως ιοντικές ενώσεις όπως π.χ. KCl ($\text{K}^{+1} \text{Cl}^{-1}$), MgBr_2 ($\text{Mg}^{+2} \text{Br}^{-1}$). Είναι όμως το ίδιο «ιοντικές» όλες αυτές οι ενώσεις;

Αν δηλαδή παρασκευαστούν διαλύματα 1 M από όλα τα «άλατα» των αλκαλίων με τα αλογόνα, θα εμφανίζουν όλα την ίδια αγωγιμότητα;

Σημείωση: Αγωγιμότητα είναι το μέγεθος που φανερώνει πόσο εύκολα άγεται το ρεύμα μέσα από ένα χώρο όπου δεν υπάρχει φυσικός αγωγός (π.χ. σύρμα) και σχετίζεται φυσικά με τον αριθμό των ιόντων που υπάρχουν στο χώρο αυτό, αφού τα ιόντα θα είναι οι φορείς του ηλεκτρικού ρεύματος.

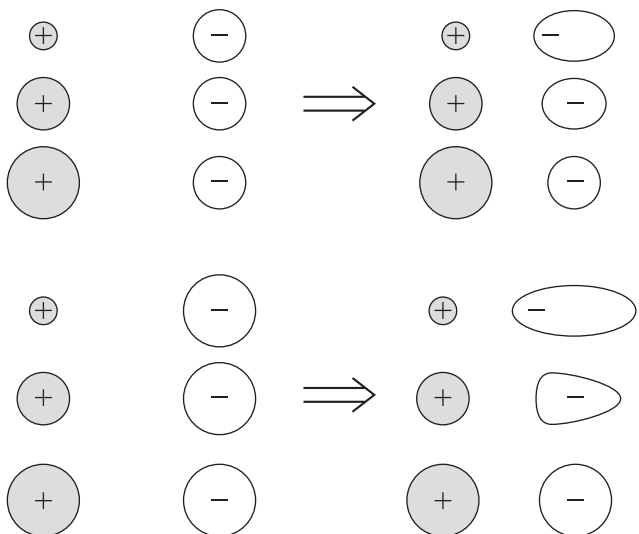
Εδώ είναι χρήσιμη η κατανόηση των ιδιοτήτων που περιγράφονται ως πολωτική ισχύς για τα κατιόντα και πολωσιμότητα για τα ανιόντα.

Ένα κατιόν είναι σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο άτομο ενώ ένα ανιόν σημαντικά μεγαλύτερο. Αυτό οφείλεται στη διαφοροποίηση του δρόντος πυρηνικού φορτίου που δέχεται σε κάθε περίπτωση το εξωτερικό ηλεκτρόνιο του κάθε ιόντος.

Κατιόντα με μικρό μέγεθος και μεγάλο φορτίο έχουν μεγάλη πολωτική ισχύ ενώ ανιόντα με μεγάλο μέγεθος και μεγάλο φορτίο έχουν μεγάλη πολωσιμότητα. Συμπεραίνεται ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ Li με I και Cs με F προσδιορίζει περίπου τα άκρα τέτοιων αλληλεπιδράσεων. Στην πρώτη περίπτωση το πιο πολωτικό κατιόν βρίσκεται απέναντι στο πιο πολώσιμο ανιόν ενώ στη δεύτερη το λιγότερο πολωτικό κατιόν απέναντι στο λιγότερο πολώσιμο ανιόν.

Προφανώς η πόλωση του Li^+ στο εξωτερικό ηλεκτρόνιο του Γ το κάνει να προσανατολίζεται προς το κατιόν καταργώντας τη σφαιρική του συμμετρία. Είναι εύκολο να κατανοηθεί ότι η επίδραση κατιόντων όπως Na^+ και K^+ στο ιώδιο θα είναι μικρότερης έκτασης.

Ανάλογα, η επίδραση των ίδιων κατιόντων στο ανιόν του χλωρίου θα έχει την ίδια γενική τάση αλλά θα είναι μικρότερη σε έκταση απ' αυτήν του ιωδίου επειδή το χλώριο, ως μικρότερου μεγέθους ανιόν θα αντισταθεί στην πόλωση του εξωτερικού του ηλεκτρονίου.



Αρχική (αριστερά) και τελική (δεξιά) θέση ζευγών ιόντων σε υποθετικές ιοντικές ενώσεις. Σε κάθε τριάδα φαίνεται η διαφοροποίηση στην επίδραση του μεγέθους του κατιόντος ενώ στα αντίστοιχα παραδείγματα των δύο τριάδων φαίνεται η διαφοροποίηση που οφείλεται στο ανιόν.

Για τον παραπάνω λόγο, οι αλογονούχες ενώσεις των στοιχείων της 2ης ομάδας είναι πολύ λιγότερο ιοντικές και κατά συνέπεια πολύ λιγότερο υδατοδιαλυτές από αυτές της 1ης.

Τα στοιχεία του τομέα D είναι μέταλλα και μάλιστα με ηλεκτρόνια σε εξωτερικά d τροχιακά.

Προσοχή. Η εξωτερική τροχιά στα στοιχεία αυτά περιγράφεται ως $ns(n-1)d$, άρα στα ηλεκτρόνια της εξωτερικής τροχιάς δεν ξεχνάμε να συνυπολογίσουμε και τα 2 του τροχιακού s με ένα κβαντικό αριθμό μεγαλύτερο.

Έτσι, το Sc έχει 3 ηλεκτρόνια στην εξωτερική τροχιά ($4s^23d^1$) και ο Zn 12 ($4s^23d^{10}$).

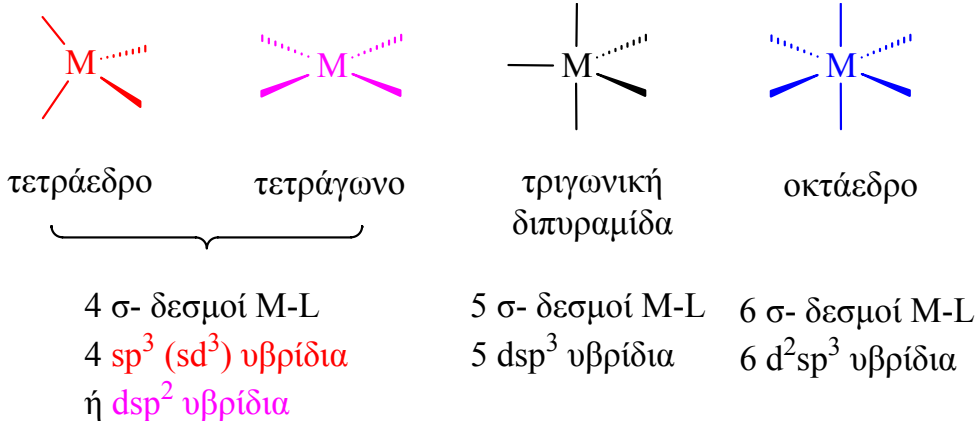
Συνεπώς για τα στοιχεία αυτά, ο αριθμός της ομάδας του πίνακα που βρίσκονται αντιστοιχεί στον αριθμό των ηλεκτρονίων της εξωτερικής τους τροχιάς.

Τα στοιχεία αυτά χρησιμοποιούν προφανώς και τα d τροχιακά τους για τον σχηματισμό υβριδισμένων τροχιακών και κατά συνέπεια μπορούν να υπάρχουν υβρίδια του τύπου

dsp^2 τετραγωνική διάταξη

dsp^3 τριγωνική διπυραμιδική διάταξη

d^2sp^3 οκταεδρική διάταξη



Οι ενώσεις των μετάλλων του τομέα D (αλλά και των άλλων μεταλλικών στοιχείων) περιγράφονται όπως και οι τυπικές ομοιοπολικές ενώσεις.

Σχηματίζονται δεσμοί από το μέταλλο M προς το ligand (L) που είναι σ- και π- τύπου.

Για τους δεσμούς αυτούς χρησιμοποιούνται ορισμένα τροχιακά του μετάλλου, που ο υβριδισμός τους δίνει την γεωμετρική διάταξη της ένωσης γύρω από το μέταλλο.

Οι ενώσεις των μετάλλων με **δότες (ligand)** οργανικά μόρια ή άτομα ή ιόντα, δεν υπακούουν τον τυπικό κανόνα των φορτίων, δηλαδή δεν γίνονται κατανοητές όπως οι απλές ιοντικές ενώσεις.

FeCl_3 (τυπικό άλας). Σε υδατικό του διάλυμα όμως υπάρχουν οι οντότητες $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+} 3\text{Cl}^-$.

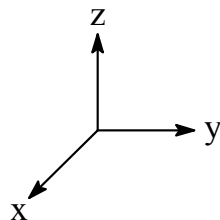
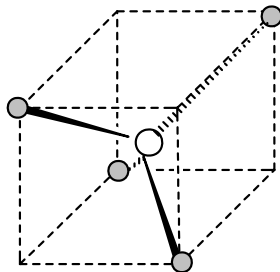
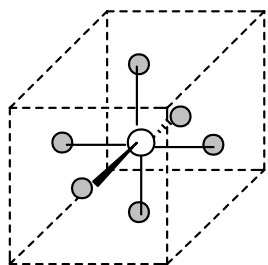
Η ένωση αυτή έχει ένα σύμπλοκο ιόν, το $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ και τρία αντισταθμιστικά ιόντα. Στο σύμπλοκο υπάρχουν 6 σ- δεσμοί μεταξύ Fe και O και αυτό δεν περιγράφεται με την γνώση του τρισθενούς ιόντος του σιδήρου.

Ο αριθμός 6 στην σύμπλοκη αυτή ένωση ονομάζεται αριθμός συναρμογής.

Υπάρχει άμεση συσχέτιση υβριδισμού, αριθμού συναρμογής και γεωμετρικής διάταξης γύρω από το κεντρικό μεταλλικό ιόν.

Ωστόσο, οι κύριοι αριθμοί συναρμογής είναι ο 6 και ο 4.

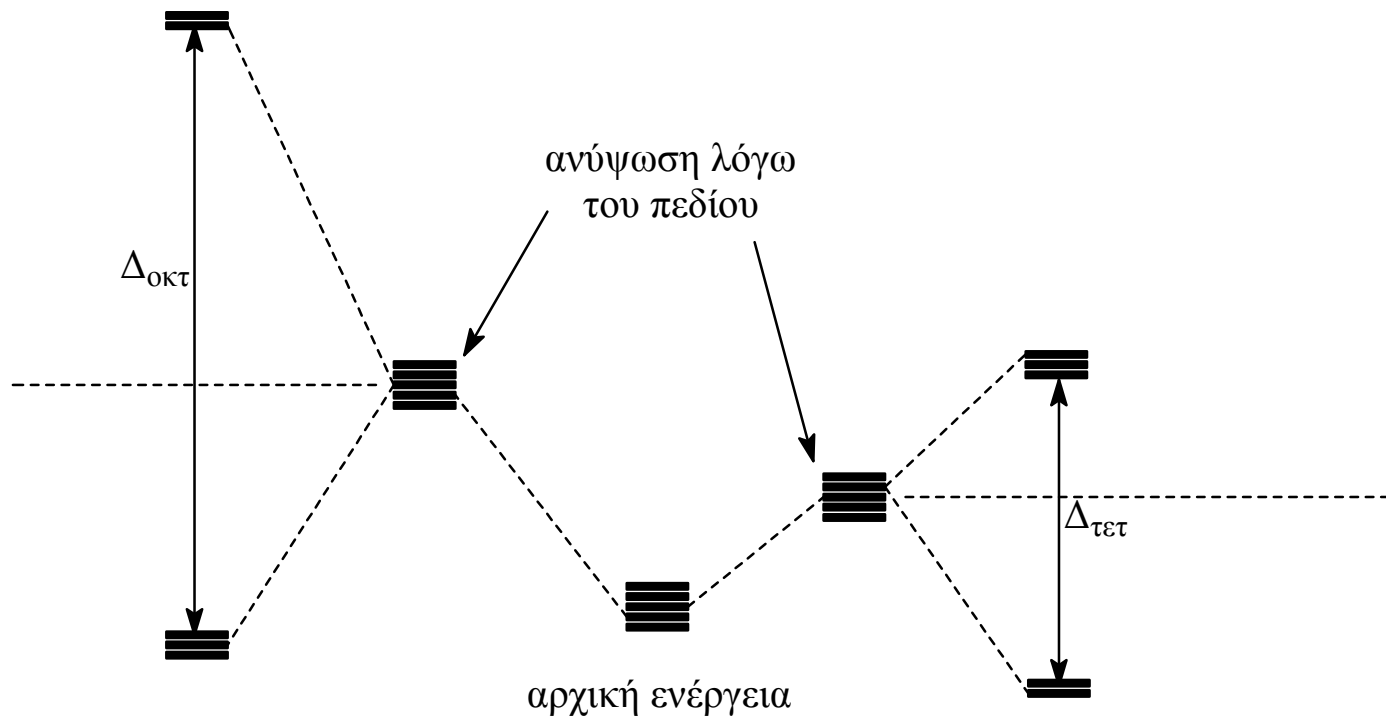
Για ενώσεις με τους αριθμούς αυτούς είναι σχετικά εύκολη η περιγραφή του τρόπου δημιουργίας της ένωσης, επειδή τα γεωμετρικά αυτά σχήματα εγγράφονται σε κύβο στο κέντρο του οποίου υπάρχει ένα καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων.



Θεωρία κρυσταλλικού πεδίου.

Ξεκίνησε για τους κρυστάλλους.

Θεωρεί ηλεκτροστατική
αλληλεπίδραση μετάλλου - δότη



Η θεωρία του πεδίου των δοτών (ligand field theory) είναι πιο εξελιγμένη επειδή δέχεται την ομοιοπολικότητα στην αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και δότη.

Η θεωρία του δεσμού σθένους μπορεί να εξηγήσει κάποιες από τις ιδιότητες των συμπλόκων ενώσεων αλλά πρέπει να γίνει αντιληπτό ότι στην περίπτωση αυτή **η εξωτερική τροχιά συμπληρώνεται** όχι με 8 (σύμφωνα με την τυπική θεωρία του Lewis για τα στοιχεία του τομέα P) αλλά **με 18 ηλεκτρόνια**.

Το χρώμα των συμπλόκων (τυπικό χαρακτηριστικό τους) εξηγείται εύκολα με βάση την θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου, επειδή οι διεγέρσεις των ηλεκτρονίων μεταξύ των υπο-ομάδων των d τροχιακών του μετάλλου βρίσκονται στην περιοχή του ορατού.

Αξίζει λοιπόν η διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν αυτή την ενεργειακή διαφορά.

1. Η γεωμετρία. Στο τετράεδρο, η διαφοροποίηση είναι αρκετά μικρότερη από το οκτάεδρο. Για αντίστοιχο τετράεδρο και οκτάεδρο, $\Delta_{tet} = 4/9 \Delta_{okt}$.

2. Το μέταλλο. Μέταλλα της δεύτερης σειράς των μεταβατικών στοιχείων έχουν αρκετά μεγαλύτερα Δ από τα αντίστοιχα της πρώτης εξαιτίας του πιο πολώσιμου χαρακτήρα των d τροχιακών τους.

3. Ο δότης. Παρατηρήθηκε για μια μεγάλη σειρά μετάλλων και δοτών ότι η μεταβολή του Δ για κάθε μέταλλο έδινε μια μετατόπιση στην θέση της απορρόφησης στο ορατό (άρα στην ενέργεια Δ , και άρα στην συχνότητα ν του φωτονίου που απαιτείται για την διέγερση).

Η σειρά των δοτών ανάλογα με την ισχύ του πεδίου που εισάγουν στο σύμπλοκο ονομάζεται φασματοχημική σειρά και είναι γενικά η ακόλουθη.

$I^- < Br^- < -SCN < Cl^- < S^{2-} < OH^- < CH_3COO^- < O^{2-} < H_2O < < NH_3 < PPh_3 < < CN^- < CO$

Τι μπορεί να ειπωθεί με βεβαιότητα για τις οπτικές και τις μαγνητικές ιδιότητες των ενώσεων $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2]$ και $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CN})_2]$ αντίστοιχα;

Για να «γνωρίζω» ένα σύμπλοκο θα πρέπει να μπορώ να προσδιορίσω μερικά κρίσιμα στοιχεία όπως: Ποιο είναι το κεντρικό μέταλλο, σε ποια βαθμίδα οξειδωσης βρίσκεται, τι αριθμό συναρμογής έχει καθώς και το είδος των δοτών (μονοδραστικοί, διδραστικοί κλπ).

Εδώ το κεντρικό μέταλλο είναι το Ni. Σε κάθε περίπτωση υπάρχουν δύο δότες φωσφίνες και στην μια περίπτωση δύο ιόντα Br^- ενώ στην άλλη δύο ιόντα CN^- .

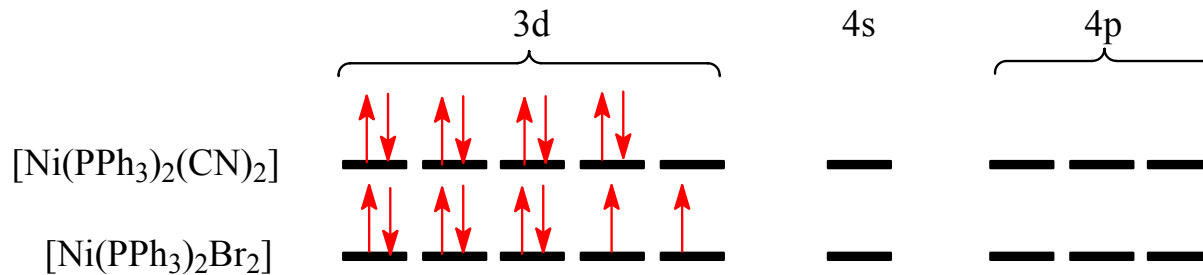
Οι φωσφίνες είναι μονοδραστικές (μέσω του ζεύγους ηλεκτρονίων του P) και ουδέτερες. Τα ανιόντα είναι επίσης μονοδραστικά και έχουν φορτίο -1 το καθένα. Άρα το Ni στις ενώσεις αυτές έχει βαθμίδα οξειδωσης ίση με +2 και έχει αριθμό συναρμογής ίσο με 4. Πιθανές γεωμετρίες είναι η τετραεδρική (συνήθης) ή η επίπεδη τετραγωνική.

Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για το Ni είναι $4s^23d^8$ και συνεπώς για το δισθενές Ni $3d^8$.

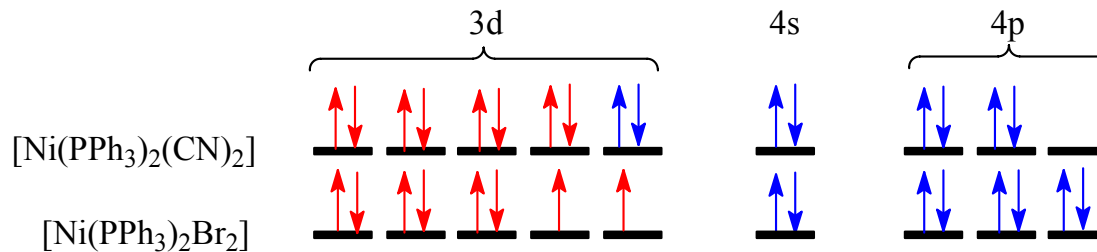
Αν υιοθετηθεί η προσέγγιση της θεωρίας δεσμού σθένους, τότε το ισχυρό πεδίο του CN συνεπάγεται «συμπίεση» των ηλεκτρονίων του μετάλλου ώστε να σχηματίσουν 4 ζεύγη αφήνοντας ένα d τροχιακό κενό, ενώ το ασθενές πεδίο του Cl συνεπάγεται την τυπική διάταξη των ηλεκτρονίων σύμφωνα με τον κανόνα του Hund, άρα την ύπαρξη δύο μονήρων ηλεκτρονίων.

Η επίδραση των φωσφινών είναι προφανώς ίδια και στα δύο σύμπλοκα.

Έτσι, η κατανομή των ηλεκτρονίων στα d τροχιακά του Ni είναι η ακόλουθη για τις δύο ενώσεις



Αυτό σημαίνει ότι η κατανομή των ζευγών ηλεκτρονίων από τους δότες θα ακολουθήσει το επόμενο γενικό σχήμα.



Προκύπτει ένα άμεσο συμπέρασμα για την μαγνητική συμπεριφορά των δύο ενώσεων. Αυτές είναι, η μεν κυανιούχος διαμαγνητική η δε βρωμιούχος παραμαγνητική.

Ακόμη προκύπτει άμεσα ο υβριδισμός του κεντρικού μετάλλου που είναι dsp^2 (δηλαδή τετραγωνικός) για την κυανιούχο και sp^3 (δηλαδή τετραεδρικός) για την βρωμιούχο ένωση.

Τέλος, ισχυρότερο πεδίο για το CN σημαίνει για το σύμπλοκό του μεγαλύτερο Δ , μεγαλύτερη n και μικρότερο λ απορρόφησης απ' ότι για το σύμπλοκο του Cl. Άρα το κυανιούχο σύμπλοκο απορροφά στα 527 nm.