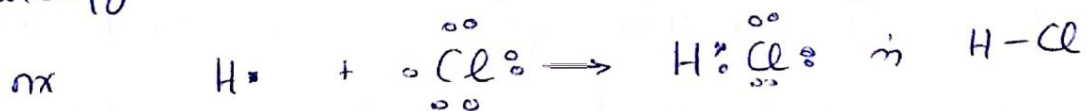


Θεωρία δεσμού εδένους - Υβριδισμός

Οι κυριότερες θεωρίες που έχουν διατυπωθεί για την περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού είναι:

1. Η ηλεκτρονιακή θεωρία εδένους του Lewis (1916)

Σύμφωνα με αυτή, ο ομοιοπολικός δεσμός δημιουργείται με αμοιβαία συνεισφορά ενός ή περισσότερων μονήρων e^- της εξωτερικής στιβάδας (στιβάδα εδένους), με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ένα ή περισσότερα κοινά ζεύγη e^- .



Αυτή η θεωρία στηρίζεται στον κανόνα της οκτάδας
[Τα άτομα τείνουν να αποκτήσουν ηλεκτρονιακή δομή ευγενούς αερίου.]

Σε πολλές περιπτώσεις δεν μπορεί να ερμηνεύσει τον χημικό δεσμό, καθώς υπάρχουν αποκλίσεις από τον κανόνα της οκτάδας
π.χ. BeF_2 , BF_3 , PCl_5

Η ηλεκτρονική θεωρία του Lewis θεωρεί τα e^- σαν σωματίδια τοποθετημένα σε ορισμένες θέσεις (προ-κλασική θεωρία)

Σύμφωνα όμως με τις αρχές της κβαντομηχανικής, το e^- δεν έχει καθορισμένη θέση, αλλά απλώνεται σε μια περιοχή του χώρου δημιουργώντας ηλεκτρονικό νέφος (ατομικά τροχιακά)

Έτσι έχουν διατυπωθεί δύο θεωρίες:

α. Η θεωρία δεσμού εδένους και

3. Η θεωρία των μοριακών τροχιακών

Βασικές αρχές της θεωρίας του δεσμού εδένους

- α. κατά τη δημιουργία ομοιοπολικού δεσμού ανάμεσα σε δύο άτομα, ατομικά τροχιακά της σελβάδας εδένους του ενός ατόμου, επικαλύπτονται ατομικά τροχιακά της σελβάδας εδένους του άλλου ατόμου
- β. καθένα από τα ατομικά τροχιακά που επικαλύπτονται είναι ημισυμμετρικό, δηλ. διαθέτει ένα μισήρες e^- ($\uparrow$ ή $\downarrow$). κατά την επικάλυψη των τροχιακών, τα μισήρες e^- με αντίθετο spin (αντιπαράλληλα spin) δημιουργούν ζεύγη e^- που ανήκουν και στα δύο άτομα ($\uparrow\downarrow$). Η έλξη του ζεύγους των e^- από τους πυρήνες των 2 ατόμων οδηγεί στην ανάπτυξη του δεσμού ανάμεσά τους
- γ. Όσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επικάλυψης των ημισυμμετρικών ατομικών τροχιακών, τόσο μεγαλύτερη είναι η ισχύς του ομοιοπολικού δεσμού που δημιουργείται
- δ. Ανάλογα με το είδος των ατομικών τροχιακών που επικαλύπτονται (πχ s, p) και τον τρόπο της επικάλυψής τους (αξονική, πλευρική), προκύπτουν διάφορα είδη δεσμών (σ, π)

Δεσμοί σ και π

Παράδειγμα: ο σχηματισμός του ομοιοπολικού δεσμού $H-H$

Το άτομο του υδρογόνου έχει δομή: $1s^1$

Στο μόριο του H_2 , ο ομοιοπολικός δεσμός $H-H$ δημιουργείται με επικάλυψη των δύο ημισυμμετρικών $1s$ ατομικών τροχιακών των δύο ατόμων υδρογόνου

Όταν πλησιάσουν τα άτομα, το ηλεκτρονιακό νέφος του ατομικού τροχιακού $1s$ του ενός ατόμου επικαλύπτει το ηλεκτρονιακό νέφος του ατομικού τροχιακού $1s$ του άλλου ατόμου.



1s ατομικά τροχιακά H

μόριο H_2

Το ηλεκτρονικό νέφος που δημιουργείται από την επικάλυψη των δύο ατομικών τροχιακών έχει ωαειδές σχήμα. Στο μόριο του H_2 το ηλεκτρονικό νέφος έχει κυλινδρική συμμετρία και είναι διευθετημένο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους δύο πυρήνες. Η πυκνότητά του είναι μεγαλύτερη στο χώρο μεταξύ των 2 πυρήνων (δηλ. έχει μεγαλύτερη πιθανότητα, το κοινό ζεύγος e^- , να βρεθεί στο χώρο ανάμεσα στους πυρήνες).

Όταν τα e^- βρίσκονται ανάμεσα στους δύο πυρήνες, οι ηλεκτρικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες από τις απωστικές, οπότε αναπτύσσεται ο χημικός δεσμός.

Τα e^- του κοινού ζεύγους e^- έχουν αντίθετο spin (αντιπαράλληλα spin), οπότε δημιουργούν γύρω τους μαγνητικά πεδία με αντίθετη φορά, που ελκούνται. Η κατάσταση αυτή αντιστοιχεί σε πιο χαμηλή ενέργεια άρα μεγαλύτερη σταθερότητα.

- ▶ Ο ομοιοπολικός δεσμός είναι ηλεκτρομαγνητικής φύσης και όχι απλώς ηλεκτροστατικής
- ▶ Ο ομοιοπολικός δεσμός που δημιουργείται με επικάλυψη s-s ατομικών τροχιακών, λέγεται σ δεσμός

Παρατήρηση: Όταν πλησιάσουν τα 2 άτομα H για να σχηματίσουν το μόριο H_2 , το ένα έλκεται

από τον πυρήνα του άλλου, οπότε η συνολική ενέργεια του συστήματος των δύο ατόμων μειώνεται.

Από ένα σημείο και πέρα όμως, αυξάνονται σημαντικά οι απωστικές δυνάμεις ανάμεσα στους θετικά φορτισμένους πυρήνες πυρήνες, οπότε αρχίζει να αυξάνεται η ενέργεια του συστήματος.

Άρα: Υπάρχει μια απόσταση ανάμεσα στους δύο πυρήνες στην οποία το σύστημα έχει ελάχιστη ενέργεια, δηλαδή μεγαλύτερη σταθερότητα. Αυτή η απόσταση ονομάζεται μήκος δεσμού.

(Για τον δεσμό $H-H$ είναι $0,74 \text{ \AA}$.
Η ενέργεια που ελευθερώνεται κατά τον σχηματισμό του ομοιοπολικού δεσμού $H-H$ είναι 436 kJ/mol και καθορίζει την ισχύ του δεσμού.)

Δεσμός σ :

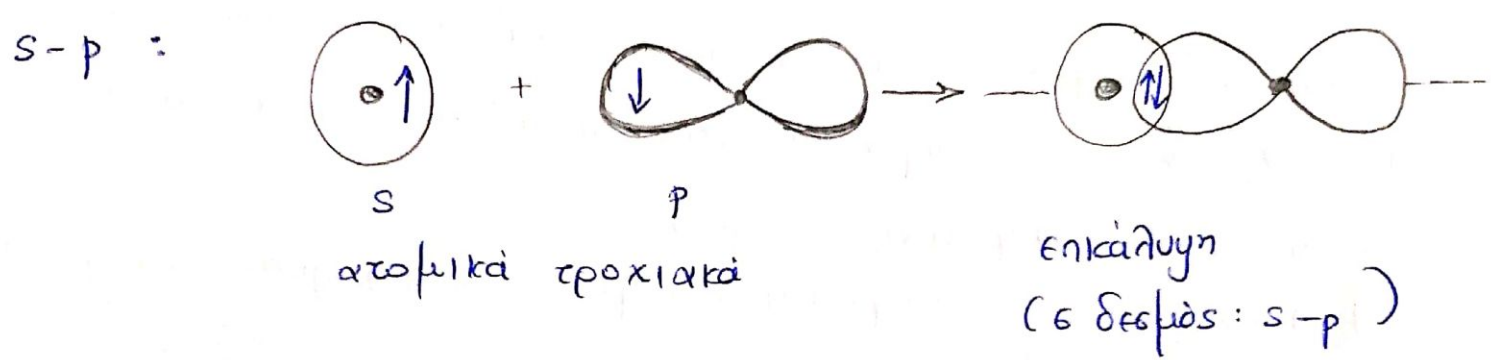
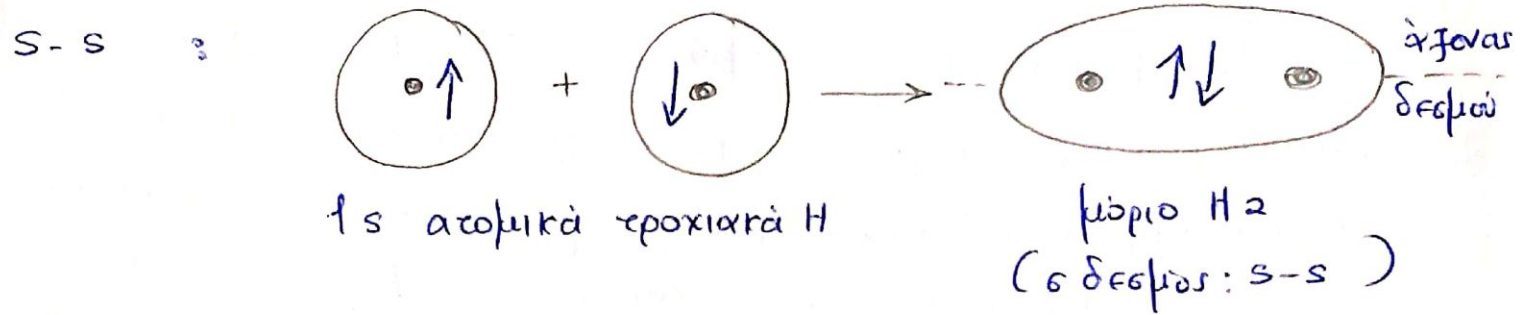
Είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που δημιουργείται όταν η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών γίνεται κατά τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων που συνδέονται.

Κατά τη διεύθυνση αυτή εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη δυνατή επικάλυψη των ατομικών τροχιακών.

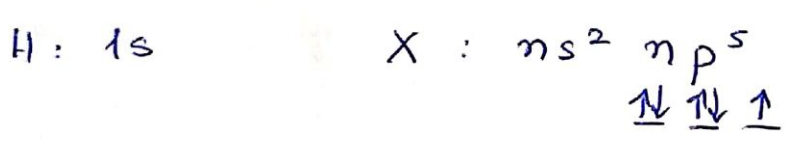
Στον σ δεσμό ο άξονας του δεσμού (η ευθεία που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων) συμπίπτει με τους άξονες συμμετρίας των τροχιακών που επικαλύπτονται.

Οι σ δεσμοί δημιουργούνται με επικαλύψεις $s-s$, $s-p$, $p-p$

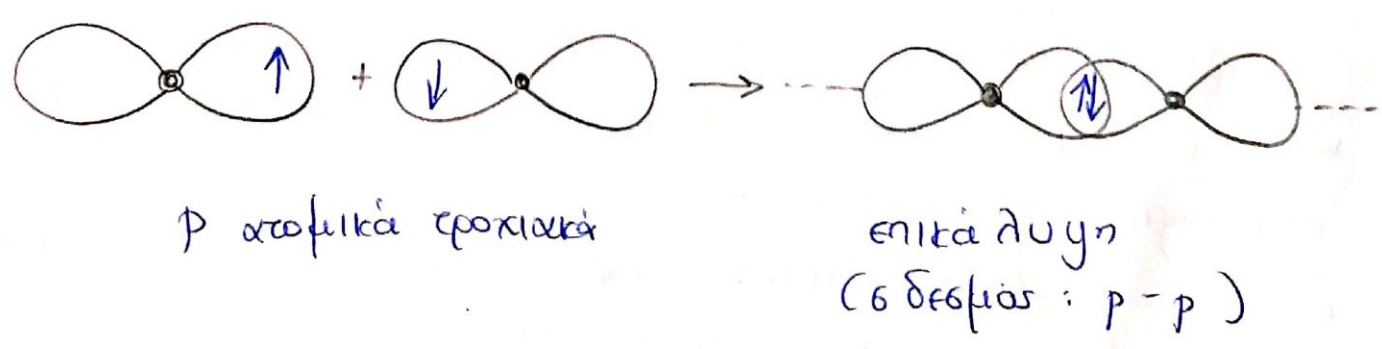
Παραδείγματα 6 δεσμών



π. υδραλογόνα HX (HF, HCl, HBr, HI)



p-p: Ο 6 δεσμός δημιουργείται όταν η επικάλυψη των p τροχιακών γίνεται έτσι ώστε οι άξονες συμμετρίας τους να ταυίζονται με τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δυο ατόμων (ατομική επικάλυψη)



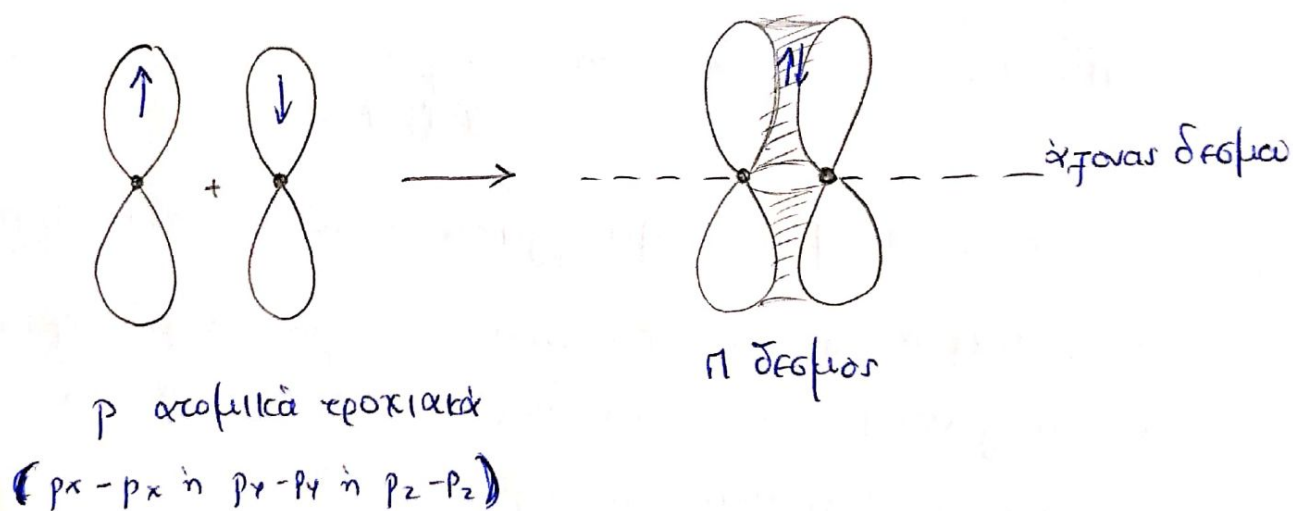
π. αλογόνα X₂

Δεσμός π

Είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που δημιουργείται με ηλεκτρική επικάλυψη $p-p$ ατομικών τροχιακών. Στον π δεσμό οι άξονες συμμετρίας των ατομικών τροχιακών που επικαλύπτονται είναι παράλληλοι μεταξύ τους και κάθετοι με τον άξονα του δεσμού.

Στον π δεσμό, ο άξονας που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων είναι σε επιφάνεια στην οποία δεν υπάρχει πιθανότητα εύρεσης του ηλεκτρονιακού νέφους.

Η πυκνότητα του ηλεκτρονιακού νέφους είναι μέγιστη εκατέρωθεν του άξονα του δεσμού.



Παρατηρήσεις:

- Ο π δεσμός είναι αδρανέστερος του σ αφού γίνεται μικρότερη επικάλυψη των τροχιακών.
- Τα s ατομικά τροχιακά, όταν επικαλύπτονται με άλλα ατομικά τροχιακά (s ή p) δημιουργούν σ δεσμούς.
- Ο π δεσμός δημιουργείται μόνο αφού έχει σχηματιστεί ο σ δεσμός.
- Ο απλός δεσμός είναι σ / Ο διπλός δεσμός είναι ένας σ και ένας π / Ο τριπλός δεσμός είναι ένας σ και δύο π .

Υβριδισμός:

Υβριδισμός είναι ο γραμμικός συνδυασμός (πρόσθεση ή αφαίρεση) ατομικών τροχιακών ενός ατόμου, προς δημιουργία νέων ιδιοτιμών ατομικών τροχιακών (υβριδικά τροχιακά) [Pauling 1931]

Υβριδικά τροχιακά είναι τα νέα ιδιοτιμών ατομικά τροχιακά που δημιουργούνται με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου.

► Τα υβριδικά τροχιακά επικαλύπτονται με ατομικά τροχιακά άλλου ατόμου (αμιγή ή υβριδικά) και σχηματίζουν 6 ομοιοπολικούς δεσμούς.

► Τα υβριδικά τροχιακά που σχηματίζονται έχουν ίδια ενέργεια, ενδιάμεση των ενεργειών των τροχιακών που συνδυάζονται.

► Υπάρχουν διάφοροι τύποι υβριδισμού ανάλογα με το είδος και τον αριθμό των τροχιακών που συνδυάζονται.

► Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών είναι ίσος με τον αριθμό των τροχιακών που συνδυάζονται.

Στις επόμενες σελίδες δίνονται παραδείγματα υβριδισμού ανάμεσα σε s και p ατομικά τροχιακά.

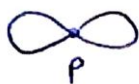
Οι δυνατοί τύποι υβριδισμού ανάμεσα τους είναι:

sp υβριδισμός (γραμμικός) [Συνδυασμός ενός s και ενός p]

sp^2 υβριδισμός (τριγωνικός) [Συνδυασμός ενός s και δύο p]

sp^3 υβριδισμός (τετραεδρικός) [Συνδυασμός ενός s και τριών p]

Τα υβριδικά τροχιακά διαφέρουν από τα αμιγή τροχιακά από τα οποία προκύπτουν στην ενέργεια $E_s < E_{sp} < E_{sp^2} < E_{sp^3} < E_p$ και στο σχήμα

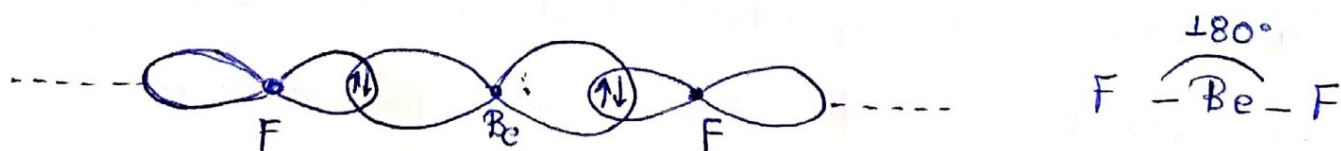
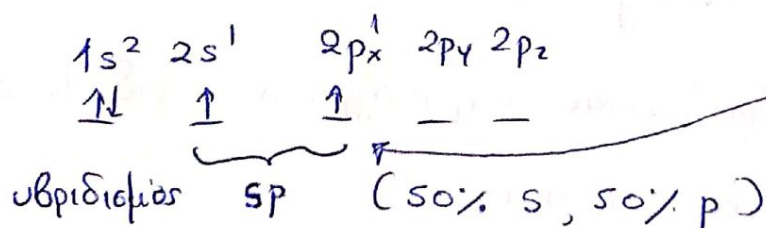
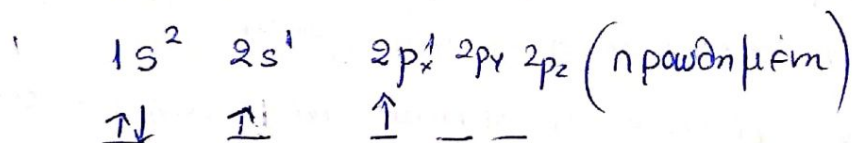
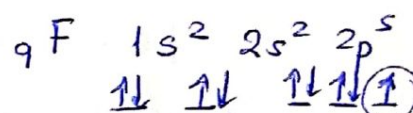
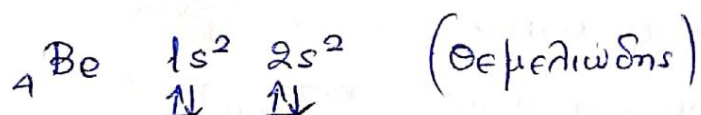
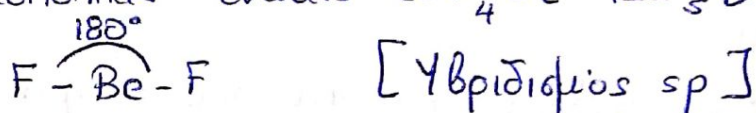


Τα e^- που υπήρχαν στα αρχικά «ατομικά» τροχιακά που συνδυάζονται, κατανέμονται στα υβριδικά τροχιακά που δημιουργούνται σύμφωνα με τις αρχές της ηλεκτρονιακής δομής, π.χ. σε κάθε υβριδικό τροχιακό μπορούν να τοποθετηθούν ως 2 e^- .

Τα υβριδικά τροχιακά έχουν μεγαλύτερο βαθμό επικάλυψης με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου, οπότε δημιουργείται ισχυρότερος (ήιο σταθερός) δεσμός.

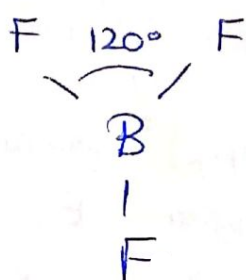
Δεσμοί στις ομοιοπολικές ενώσεις του $_4\text{Be}$ και $_5\text{B}$

1. BF_2

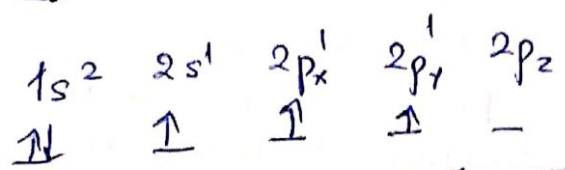
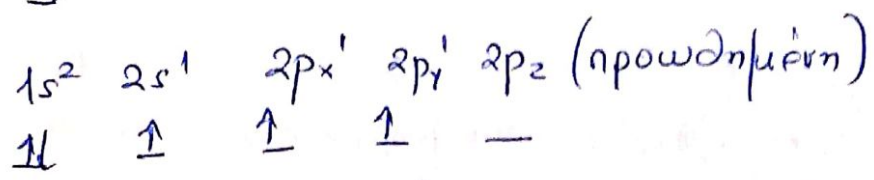
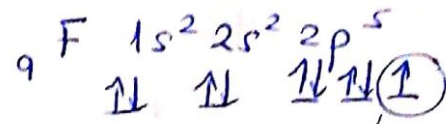
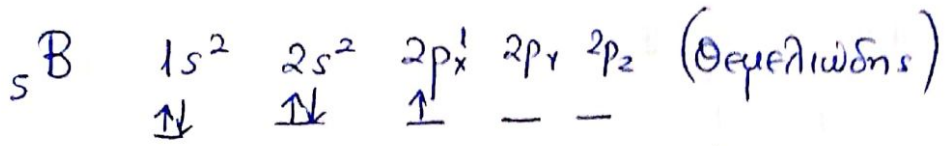


Σχηματίζονται δύο σ δεσμοί με επικάλυψη δύο sp υβριδικών τροχιακών του Be με ισάριθμα $2p$ ατομικά τροχιακά του F.

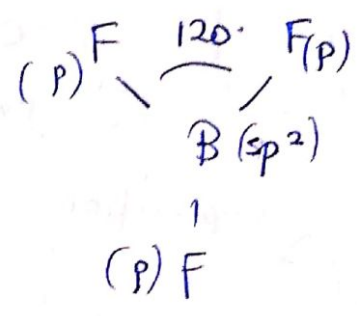
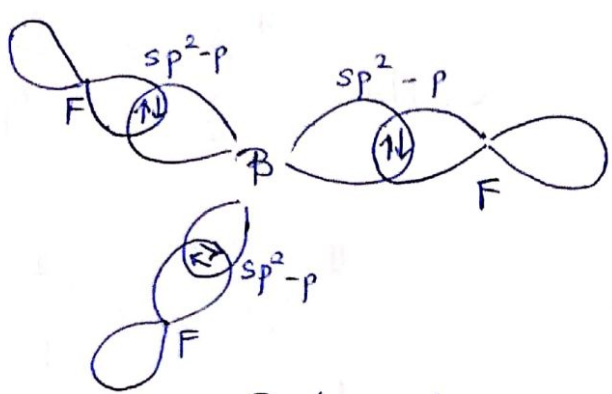
2. BF_3



[Υβριδισμός sp^2]



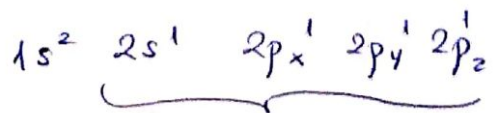
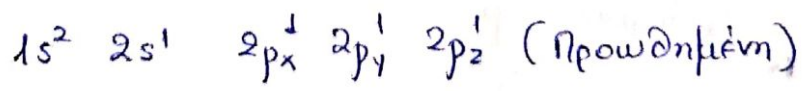
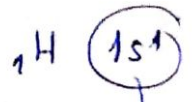
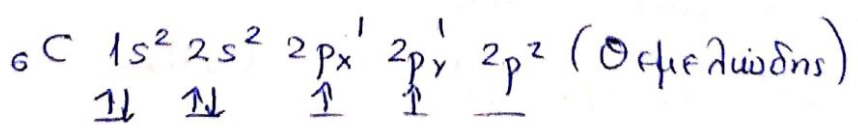
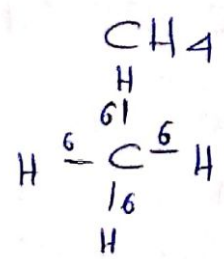
υβριδισμός sp^2 (33,33% s , 66,67% τα p)



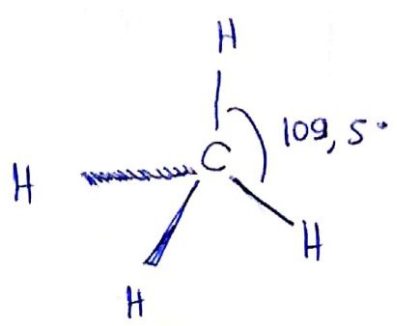
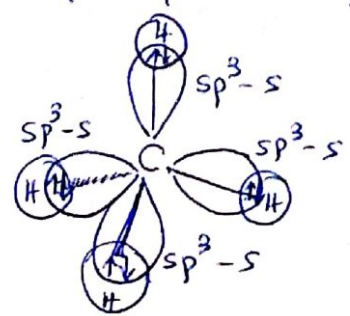
Τρεις σ δεσμοί με επικάλυψη των τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών του B με ισάριθμα τρία 2p τροχιακά από μαν F.

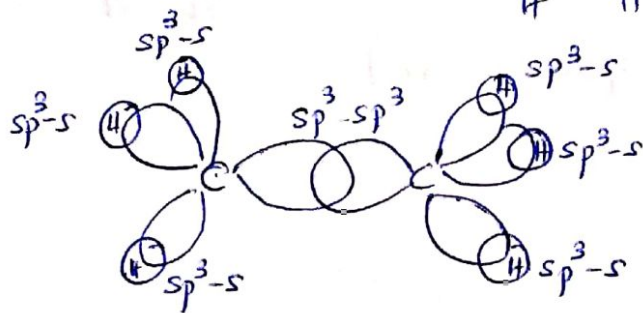
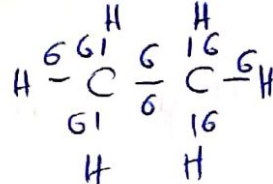
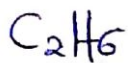
Δεσμοί σε ομοιοπολικές ενώσεις του C

1. Απλός δεσμός C-C



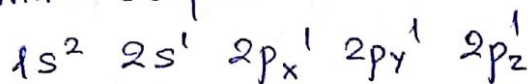
Υβριδισμός sp^3 (25% s , 75% τα p)



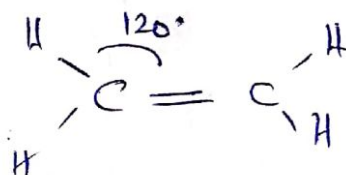
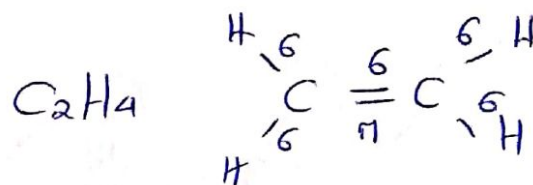
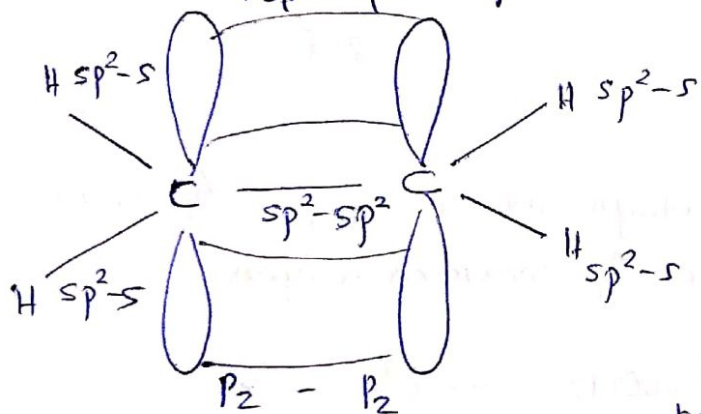


Στα μόρια του C_2H_6 και γενικά στα μόρια των αλκανίων, επιτρέπεται η περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού C-C αφού δεν αναυρήται η επικάλυψη. Αλλάζουν μόνο οι σχετικές θέσεις των δεσμών C-H.

2. Διπλός δεσμός $C=C$

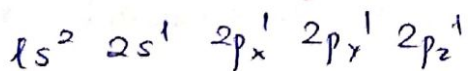


υβριδισμός sp^2

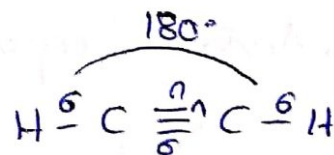
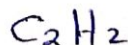
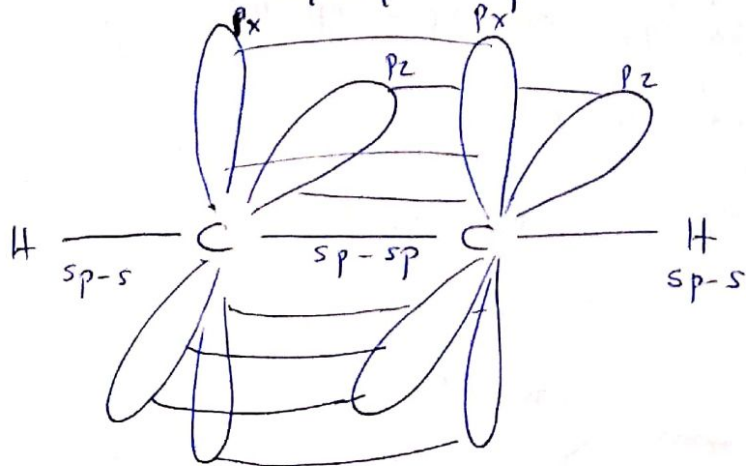


Στον διπλό δεσμό $>C=C<$ δεν επιτρέπεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού γιατί θα καταστραφεί η ηθευτική επικάλυψη των p_z .

3. Τριπλός δεσμός $C \equiv C$



υβριδισμός sp



Γενικά: $A-C \equiv C-A$
Στην ευθεία $A-C-C-A$

Στον τριπλό δεσμό $-C \equiv C-$ δεν επιτρέπεται η ελεύθερη περιστροφή γύρω από τον άξονα του δεσμού γιατί θα καταστραφεί η ηθευτική επικάλυψη των p_z, p_y τροχιακών

Ασκήσεις

1. Στο μόριο της ένωσης $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$ υπάρχουν:
α. 3σ και 1π δεσμοί β. 8σ και 1π δεσμοί γ. 9σ και 2π δεσμοί δ. 3σ και 2π δεσμοί
2. Στο μόριο $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ υπάρχουν:
α. 2σ και 2π δεσμοί β. 5σ και 2π δεσμοί γ. 1σ και 1π δεσμοί δ. 6σ και 1π δεσμοί
3. Στο μόριο του $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ τα δύο άτομα του C που συμμετέχουν στο διπλό δεσμό συνδέονται μεταξύ τους με :
α. δύο δεσμούς σ του τύπου sp-s
β. δύο δεσμούς σ του τύπου $\text{sp}^2\text{-sp}^2$
γ. ένα δεσμό σ τύπου $\text{sp}^2\text{-sp}^2$ και ένα δεσμό π που προκύπτει με επικάλυψη $p_z\text{-}p_z$
δ. ένα δεσμό σ τύπου $\text{sp}^2\text{-sp}^3$ και ένα δεσμό π που προκύπτει με επικάλυψη $p_z\text{-}p_z$
4. Στο μόριο ${}^1\text{CH}_2={}^2\text{C}={}^3\text{CH}_2$ τα άτομα του άνθρακα παρουσιάζουν υβριδισμό:
α. όλα sp^2 β. οι ${}^1\text{C}$ και ${}^3\text{C}$ sp^2 και ο ${}^2\text{C}$ sp^3 γ. οι ${}^1\text{C}$ και ${}^3\text{C}$ sp^2 και ο ${}^2\text{C}$ sp δ. όλα sp^3
5. Στο μόριο ${}^1\text{CH}_3{}^2\text{CH}={}^3\text{CH}_2$ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα ${}^1\text{C}$ και ${}^2\text{C}$ είναι:
α. σ δεσμός που προκύπτει από επικάλυψη sp^3 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^1\text{C}$ και sp^3 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^2\text{C}$
β. σ δεσμός που προκύπτει από επικάλυψη sp υβριδικού τροχιακού από τον ${}^1\text{C}$ και sp^2 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^2\text{C}$
γ. π δεσμός που προκύπτει από επικάλυψη sp^3 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^1\text{C}$ και p τροχιακού από τον ${}^2\text{C}$
δ. σ δεσμός που προκύπτει από επικάλυψη sp^3 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^1\text{C}$ και sp^2 υβριδικού τροχιακού από τον ${}^2\text{C}$
6. Ο σ δεσμός μεταξύ του ατόμου του άνθρακα και του αζώτου (${}^7\text{N}$) στο μόριο $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$ προκύπτει από επικάλυψη:
α. sp υβριδικού τροχιακού από τον C και sp υβριδικού τροχιακού από το N
β. sp υβριδικού τροχιακού από τον C και s τροχιακού από το N
γ. sp υβριδικού τροχιακού από τον C και p τροχιακού από το N
δ. p τροχιακού από τον C και p τροχιακού από το N
7. Για το μόριο ${}^1\text{CH}_2={}^2\text{CH-}{}^3\text{CH}_2\text{-}{}^4\text{C}\equiv{}^5\text{CH}$ είναι σωστές οι προτάσεις:
α. Όλα τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο
β. Τα άτομα άνθρακα ${}^1\text{C}$, ${}^2\text{C}$, ${}^3\text{C}$ βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο, ενώ τα ${}^3\text{C}$, ${}^4\text{C}$, ${}^5\text{C}$ βρίσκονται πάνω στη ίδια ευθεία διαφορετικού επιπέδου από το προηγούμενο
γ. Τα άτομα άνθρακα ${}^3\text{C}$, ${}^4\text{C}$, ${}^5\text{C}$ βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο αλλά όχι στην ίδια ευθεία
δ. Τα άτομα άνθρακα ${}^1\text{C}$, ${}^2\text{C}$, ${}^3\text{C}$ μαζί με τα υδρογόνα που είναι συνδεδεμένα με αυτά βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο
ε. Τα άτομα άνθρακα ${}^1\text{C}$, ${}^2\text{C}$, ${}^3\text{C}$ μαζί με τα υδρογόνα που είναι συνδεδεμένα με τα άτομα ${}^1\text{C}$, ${}^2\text{C}$ βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο ενώ υδρογόνα του ${}^3\text{C}$ βρίσκονται εκτός του επιπέδου αυτού.
8. Δίνεται η οργανική ένωση ${}^1\text{CH}_2={}^2\text{CH-}{}^3\text{C}\equiv\text{N}$.
α. Να αναφέρετε τι είδους υβριδικά τροχιακά έχει κάθε άτομο άνθρακα
β. Πόσοι σ δεσμοί υπάρχουν στην ένωση; Μεταξύ ποιων ατόμων σχηματίζονται οι π δεσμοί;
γ. Τι είδους τροχιακά επικαλύπτονται κατά τον σχηματισμό του τριπλού δεσμού μεταξύ του ατόμου του άνθρακα ${}^3\text{C}$ και του ατόμου του αζώτου N (${}^7\text{N}$);
9. Από τα παρακάτω μόρια τα άτομα της ανθρακικής αλυσίδας βρίσκονται στην ίδια ευθεία στο:
α. βουτάνιο β. 2-βουτένιο γ. 2-βουτίνιο δ. 1-βουτίνιο
10. Να εξηγήσετε σε ποιο από τα μόρια: i. $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ii. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ iii. $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ο δεσμός μεταξύ των ατόμων C είναι ισχυρότερος
11. Να γράψετε το μοριακό τύπο:
α. του αλκανίου στο μόριο του οποίου υπάρχουν 10 σ δεσμοί.
β. του αλκενίου στο μόριο του οποίου υπάρχουν 11 σ δεσμοί και 1 π δεσμός.
γ. του αλκαδιενίου του οποίου όλα τα άτομα άνθρακα παρουσιάζουν το ίδιο είδος υβριδισμού.