

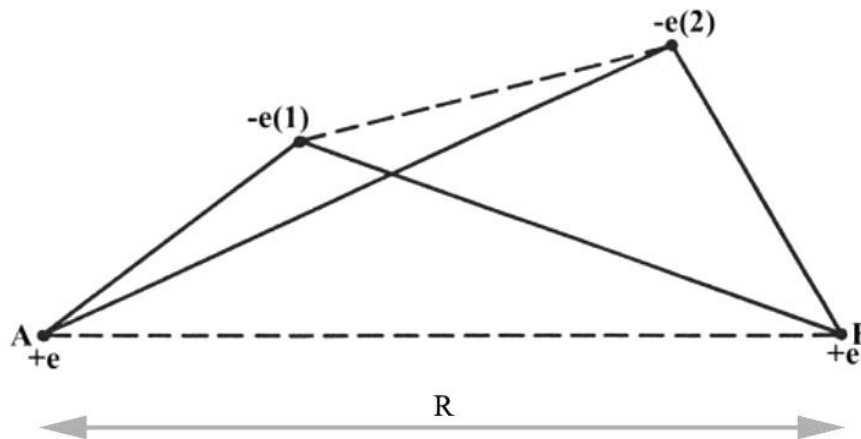
2. Χημικοί Δεσμοί

2.1. Τι είναι ο χημικός δεσμός;

Οι χημικές ενώσεις σχηματίζονται με συνένωση δύο ή και περισσότερων ατόμων. Η συνένωση αυτή είναι επιτυχής και συνεπώς, η σχηματιζόμενη χημική ένωση είναι σταθερή, όταν ο συνδυασμός των ατόμων οδηγεί σε μια νέα κατάσταση (δομή) που έχει χαμηλότερη ενέργεια από τη συνολική ενέργεια που είχαν αρχικά τα άτομα σε κατάσταση αυτονομίας. Όταν αυτή η ενεργειακή συνθήκη ισχύει, τότε έχει αναπτυχθεί ένα ελκτικό πεδίο δυνάμεων ανάμεσα στα άτομα που τα συγκρατεί συνενωμένα. Το ελκτικό αυτό πεδίο ονομάζεται χημικός δεσμός. Είναι, λοιπόν, θεμελιώδους σημασίας η διερεύνηση της ανάπτυξης του ελκτικού πεδίου δυνάμεων ανάμεσα στα άτομα, δηλαδή η διερεύνηση της φύσης του χημικού δεσμού.

Πρέπει να καταστεί άμεσα σαφές ότι η δύναμη που συνενώνει τα άτομα μεταξύ τους είναι η ηλεκτροστατική δύναμη της έλξης ανάμεσα στον κάθε πυρήνα και τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας των ατόμων. Σε μια χημική ένωση αναπτύσσονται και δυνάμεις άπωσης τόσο ανάμεσα στους πυρήνες των ατόμων όσο και ανάμεσα στα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων τους. Συνεπώς, για να εξηγηθεί η ύπαρξη των χημικών ενώσεων και να κατανοηθεί η φύση του χημικού δεσμού, πρέπει να ερμηνευθεί θεωρητικά η επικράτηση των ελκτικών αλληλεπιδράσεων.

Ας θεωρήσουμε μια τυχαία διάταξη των πυρήνων και των ηλεκτρονίων στο μόριο του υδρογόνου (H_2), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.1. Το μόριο του υδρογόνου είναι διατομικό, αποτελούμενο από δύο άτομα υδρογόνου, το καθένα από τα οποία έχει έναν πυρήνα με φορτίο $+e$ και ένα ηλεκτρόνιο στο $1s$ τροχιακό με φορτίο φυσικά $-e$.



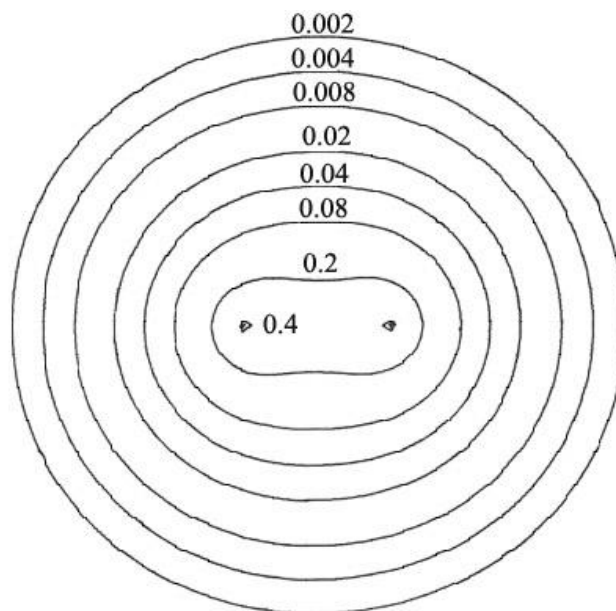
Σχήμα 2.1. Τυχαία διάταξη πυρήνων και ηλεκτρονίων στο μόριο του υδρογόνου.

Όταν τα δύο άτομα υδρογόνου βρίσκονται αρχικά πολύ μακριά, δηλαδή η απόσταση R μεταξύ των πυρήνων είναι πάρα πολύ μεγάλη, οι μόνες δυνατές αλληλεπιδράσεις είναι η έλξη του πυρήνα A για το ηλεκτρόνιο 1 και η έλξη του πυρήνα B για το ηλεκτρόνιο 2. Όταν η απόσταση R γίνει συγκρίσιμη με τη διάμετρο του ατόμου, δηλαδή οι πυρήνες A και B βρίσκονται τόσο κοντά ώστε να σχηματίσουν ένα μόριο, τότε εμφανίζονται νέες αλληλεπιδράσεις. Ο πυρήνας A θα έλκει τώρα το ηλεκτρόνιο 2, όπως έλκει και το ηλεκτρόνιο 1 και επίσης ο πυρήνας B θα έλκει το ηλεκτρόνιο 1, όπως έλκει και το ηλεκτρόνιο 2. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις απεικονίζονται στο σχήμα 2.1 με τις συνεχείς γραμμές που συνδέουν τα ζεύγη σωματιδίων, τα οποία έλκονται μεταξύ τους. Ο αριθμός των ελκτικών αλληλεπιδράσεων έχει τώρα διπλασιαστεί συγκρινόμενος με τις

αρχικές αλληλεπιδράσεις, που δημιουργούνται, όταν τα άτομα βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο. Παρ' όλα αυτά, η μείωση της απόστασης R των δύο πυρήνων εισάγει δύο νέες απωστικές αλληλεπιδράσεις που απεικονίζονται στο σχήμα 2.1 με τις διακεκομμένες γραμμές, οι οποίες συνδέουν τα ζεύγη σωματιδίων με ομώνυμο φορτίο. Τα δύο ηλεκτρόνια των στοιβάδων σθένους απωθούνται μεταξύ τους, όπως ακριβώς απωθούνται και οι δύο πυρήνες. Συνεπώς, για να παραμείνουν τα άτομα μαζί και να σχηματίσουν ένα μόριο, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις θα πρέπει να είναι ισχυρότερες των απωστικών αλληλεπιδράσεων. Είναι φανερό από το σχήμα 2.1 ότι οι νέες ελκτικές αλληλεπιδράσεις (έλξη του πυρήνα A στο ηλεκτρόνιο 2 και έλξη του πυρήνα B στο ηλεκτρόνιο 1) θα είναι ισχυρές, μόνο εάν μεγιστοποιηθεί η πιθανότητα και τα δύο ηλεκτρόνια να βρίσκονται στην περιοχή ανάμεσα στους πυρήνες. Σε αυτήν την περιοχή και τα δύο ηλεκτρόνια έλκονται ισχυρά και από τους δύο πυρήνες και όχι μόνο από τον έναν πυρήνα, όπως στην περίπτωση κατά την οποία τα άτομα βρίσκονται μακριά το ένα από το άλλο.

Σύμφωνα με τους υπολογισμούς της κβαντομηχανικής, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις υπερισχύουν των απωστικών, επειδή, πράγματι, προβλέπεται από την κβαντομηχανική θεωρία πολύ μεγάλη πιθανότητα για κάθε ηλεκτρόνιο να βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ των πυρήνων. Μόνο σε αυτήν την περίπτωση μπορεί να ελαχιστοποιηθεί η μέση δυναμική ενέργεια του συστήματος και να σχηματιστεί σταθερός δεσμός ανάμεσα στα άτομα. Συνεπώς, η κβαντομηχανική θεώρηση δείχνει ότι η ηλεκτρονική πυκνότητα πρέπει να συγκεντρωθεί ανάμεσα στους πυρήνες, έτσι ώστε να σχηματιστεί ένα σταθερό μόριο, διότι τότε και μόνο τότε οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μπορούν να μεγιστοποιηθούν.

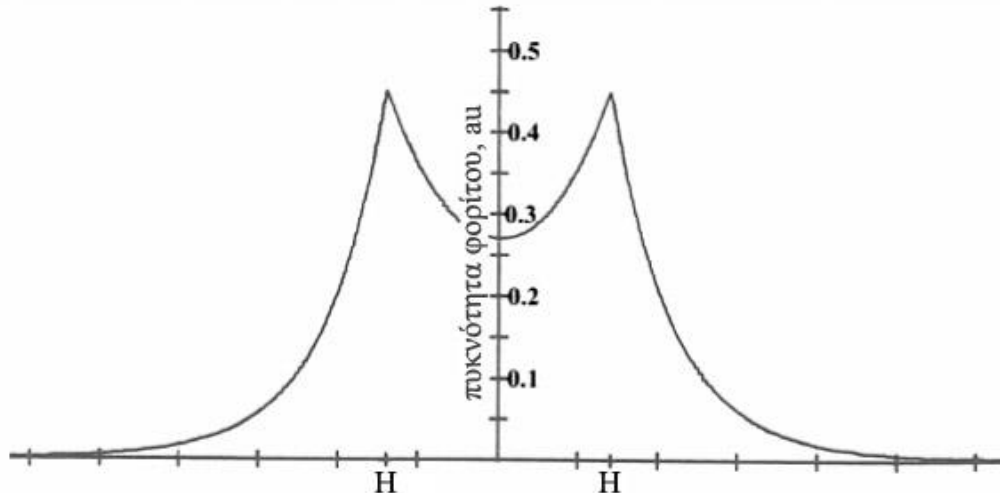
Η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας σε ένα μόριο γίνεται καλύτερα αντιληπτή μέσω του χάρτη που απεικονίζει τις γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου (contour map) στο μόριο. Για το μόριο του υδρογόνου, ο χάρτης των γραμμών ίσου ηλεκτρονικού φορτίου φαίνεται στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2. Γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου στο μόριο του υδρογόνου.

Στο σχήμα 2.2 απεικονίζεται η ηλεκτρονική πυκνότητα για την πιο σταθερή κατάσταση του μορίου του υδρογόνου, δηλαδή για εκείνη την κατάσταση του μορίου του υδρογόνου που εμφανίζει την ελάχιστη μέση δυναμική ενέργεια. Οι γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου

περιβάλλουν τους δύο πυρήνες και δείχνουν καθαρά ότι όσο απομακρυνόμαστε από τους πυρήνες η ηλεκτρονική πυκνότητα μειώνεται σημαντικά. Επίσης, είναι φανερό ότι η μέγιστη ηλεκτρονική πυκνότητα είναι συγκεντρωμένη γύρω από κάθε πυρήνα και γι' αυτό υπάρχουν γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου που περιβάλλουν τον κάθε πυρήνα ξεχωριστά. Άλλωστε, οι παραπάνω παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται πολύ εύκολα από το σχήμα 2.3. Σ' αυτό απεικονίζεται μια τομή του διαγράμματος των γραμμών ίσου ηλεκτρονικού φορτίου στο μόριο του υδρογόνου (σχήμα 2.2) κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες.



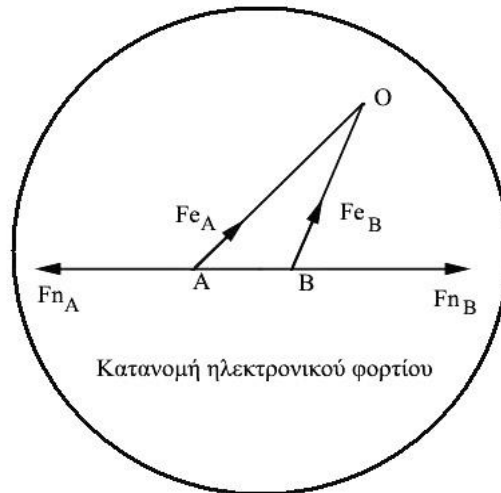
Σχήμα 2.3. Προφίλ κατανομής ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες στο μόριο του υδρογόνου.

Η μέγιστη ηλεκτρονική πυκνότητα εμφανίζεται στις περιοχές όπου βρίσκονται οι δύο πυρήνες. Έτσι, λοιπόν, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το αρνητικό φορτίο συγκεντρώνεται στην περιοχή των πυρήνων σε ένα μόριο, όπως ακριβώς συμβαίνει και σε ένα άτομο. Η δεύτερη σε μέγεθος μεγαλύτερη συγκέντρωση αρνητικού φορτίου εμφανίζεται στην περιοχή μεταξύ των πυρήνων, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3. Αυτό είναι το αρνητικό φορτίο που έλκεται ισχυρά από τους δύο πυρήνες. Σ' αυτό οφείλονται οι ισχυρότατες ελκτικές αλληλεπιδράσεις που υπερβαίνουν τις αντίστοιχες απωστικές κατά τη διαδικασία του σχηματισμού μορίων από άτομα.

Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση, μπορούμε να θεωρήσουμε ένα μόριο σαν δύο ή περισσότερους πυρήνες που βρίσκονται ακίνητοι σε συγκεκριμένες θέσεις και περιβάλλονται από μια τρισδιάστατη κατανομή αρνητικού φορτίου με σφαιρική συμμετρία. Για το μόριο του υδρογόνου, η παραπάνω περιγραφή φαίνεται στο σχήμα 2.4, όπου σημειώνονται οι δυνάμεις που ενεργούν σε κάθε πυρήνα. Στο σχήμα αυτό απεικονίζεται μόνο μια γραμμή ίσου ηλεκτρονικού φορτίου, που περικλείει μια περιοχή μέσα στην οποία περιέχεται τουλάχιστον το 99% του συνολικού ηλεκτρονικού φορτίου. Το φορτίο κάθε πυρήνα υδρογόνου είναι $+e$ και συνεπώς, η απωστική δύναμη που δρα σε κάθε πυρήνα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

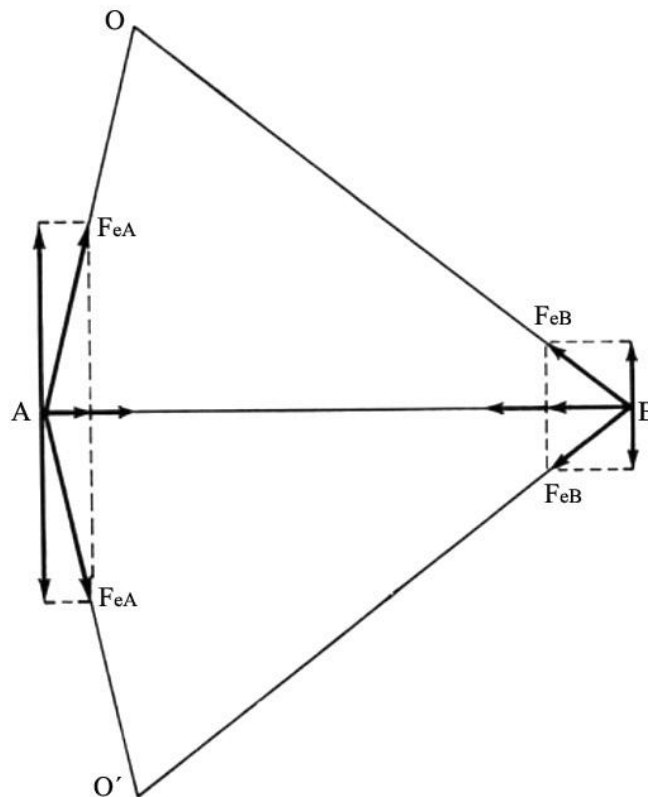
$$F_n = + \frac{e^2}{R^2} \quad (2.1)$$

όπου R είναι η απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες.



Σχήμα 2.4. Δυνάμεις που δρουν στους πυρήνες και τρισδιάστατη κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου γύρω από τους πυρήνες στο μόριο υδρογόνου.

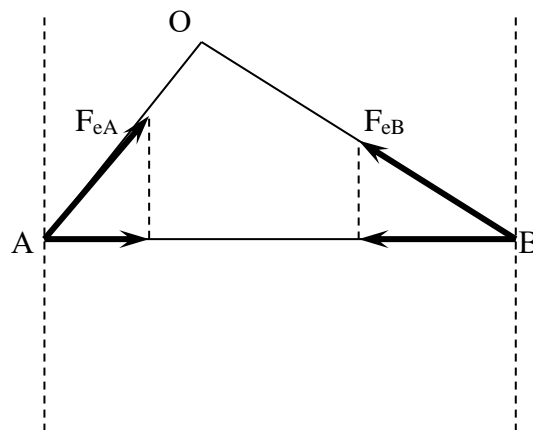
Η δύναμη αυτή ως απωστική, προφανώς, τείνει να απομακρύνει τον έναν πυρήνα από τον άλλο. Η ελκτική δύναμη που εξισορροπεί αυτή τη δύναμη άπωσης σε κάθε έναν από τους δυο πυρήνες και συντελεί, ώστε να παραμένουν σε μικρή απόσταση μεταξύ τους, ασκείται σε αυτούς από την αρνητικά φορτισμένη κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας. Κάθε σημείο O αυτής της κατανομής φορτίου ασκεί μια ελκτική δύναμη στον κάθε πυρήνα (F_{eA} , F_{eB}), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.4. Οι ελκτικές αυτές δυνάμεις αναλύονται σε δύο συνιστώσες, μια κατά μήκος της ευθείας που ενώνει τους δύο πυρήνες (άξονας του χημικού δεσμού) και μια κάθετη προς αυτή, όπως φαίνεται αναλυτικά στο σχήμα 2.5.



Σχήμα 2.5. Συνιστώσες των ελκτικών δυνάμεων στους πυρήνες που οφείλονται στην αρνητικά φορτισμένη κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας.

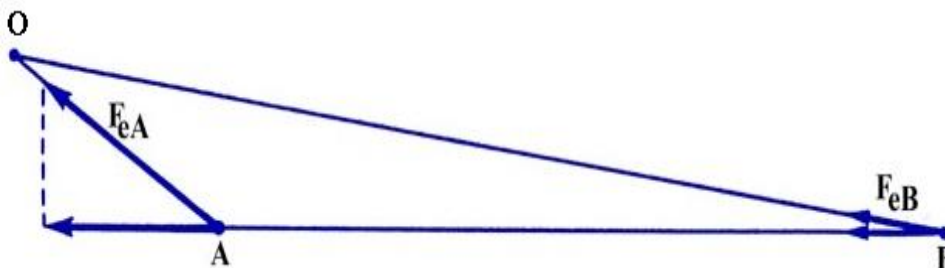
Εφόσον, όπως έχει προαναφερθεί, η κατανομή του ηλεκτρονικού φορτίου εμφανίζει σφαιρική συμμετρία, για κάθε σημείο O της κατανομής φορτίου υπεράνω του άξονα του δεσμού θα υπάρχει ένα συμμετρικό σημείο O' ίσου φορτίου κάτω από αυτόν. Έτσι, οι κάθετες στον άξονα του δεσμού συνιστώσες των ελκτικών δυνάμεων που ασκούνται από αυτά τα σημεία O και O' της ηλεκτρονικής πυκνότητας σε κάθε πυρήνα αλληλοεξουδετερώνονται, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2.5. Προφανώς, η συνισταμένη των κάθετων στον άξονα του δεσμού συνιστωσών των ελκτικών δυνάμεων είναι πάντα ίση με μηδέν και συνεπώς, οι μόνες ελκτικές δυνάμεις που παίζουν ρόλο στο σχηματισμό του δεσμού είναι αυτές που διευθύνονται κατά μήκος του δεσμού.

Είναι φανερό ότι όλα τα σημεία της ηλεκτρονικής πυκνότητας που βρίσκονται στην περιοχή ανάμεσα στους δύο πυρήνες θα ασκούν δυνάμεις, οι οποίες θα τείνουν να ελαχιστοποιήσουν την απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6. Οι δυνάμεις αυτές είναι πάντα ελκτικές, δρουν ενάντια στις απωστικές δυνάμεις που ασκούνται στους πυρήνες και ταυτόχρονα τους συγκρατούν μαζί.



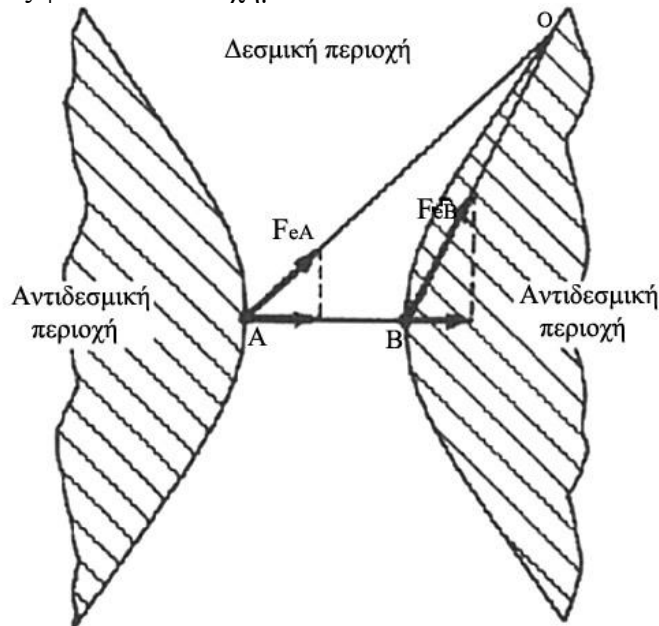
Σχήμα 2.6. Προσανατολισμός ελκτικών δυνάμεων από τα σημεία της ηλεκτρονικής πυκνότητας που βρίσκονται στην περιοχή ανάμεσα στους δύο πυρήνες.

Επίσης, είναι φανερό ότι όλα τα σημεία της ηλεκτρονικής πυκνότητας που βρίσκονται έξω από την περιοχή που εκτείνεται ανάμεσα στους δύο πυρήνες (σχήμα 2.7) θα ασκούν δυνάμεις που θα τείνουν να αυξήσουν την απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες. Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.7, αφού το σημείο O βρίσκεται κοντύτερα στο πυρήνα A , η συνιστώσα της ελκτικής δύναμης κατά μήκος του άξονα του δεσμού στο σημείο A θα είναι μεγαλύτερη αυτής στο σημείο B . Συνεπώς, η ηλεκτρονική πυκνότητα αυτής της περιοχής θα τείνει να διασπάσει το μόριο σε άτομα.



Σχήμα 2.7. Προσανατολισμός ελκτικών δυνάμεων από τα σημεία της ηλεκτρονικής πυκνότητας που βρίσκονται έξω από τη περιοχή που εκτείνεται ανάμεσα στους δύο πυρήνες.

Θα πρέπει, κατά συνέπεια, να υπάρχει μια επιφάνεια, η ηλεκτρονική πυκνότητα της οποίας να ασκεί την ίδια δύναμη και στους δύο πυρήνες, με αποτέλεσμα η απόσταση R ανάμεσα τους να παραμένει σταθερή, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.8.



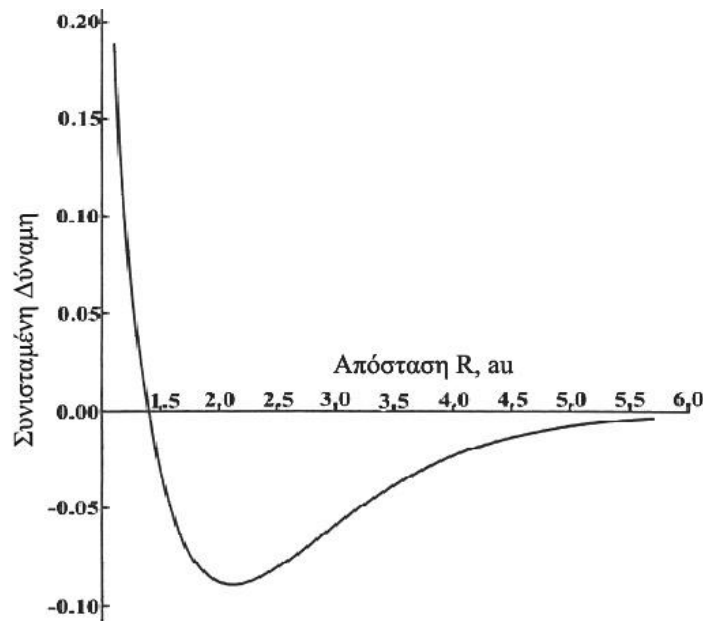
Σχήμα 2.8. Διαχωρισμός της ηλεκτρονικής πυκνότητας σε δεσμική και αντιδεσμική περιοχή σε ένα διατομικό στοιχείο.

Πράγματι, το σημείο O που βρίσκεται πάνω στη διεπιφάνεια που φαίνεται στο σχήμα 2.8 ασκεί την ίδια δύναμη κατά μήκος του άξονα του δεσμού πάνω και στους δύο πυρήνες A και B , παρ' ότι βρίσκεται κοντύτερα στον πυρήνα B . Αν και η δύναμη F_{eB} είναι πολύ μεγαλύτερη της δύναμης F_{eA} , η συνιστώσα της κατά μήκος του άξονα του δεσμού είναι ίση με τη συνιστώσα της F_{eA} στον ίδιο άξονα. Η ηλεκτρονική πυκνότητα πάνω στις δύο σχεδιασμένες διεπιφάνειες του σχήματος 2.8 ασκεί ίση δύναμη και στους δύο πυρήνες και συνεπώς, διατηρεί σταθερή την απόσταση R ανάμεσα τους. Επομένως, αυτές οι δύο διεπιφάνειες χωρίζουν την ηλεκτρονική πυκνότητα ενός μορίου σε δύο περιοχές: τη δεσμική και την αντιδεσμική περιοχή. Το μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας που ανήκει στη δεσμική περιοχή τείνει να φέρει τους πυρήνες κοντύτερα μεταξύ τους, ενώ το μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας που ανήκει στην αντιδεσμική περιοχή τείνει να διασπάσει τα μόρια σε άτομα.

Συνεπώς, ο χημικός δεσμός μπορεί να οριστεί ως το αποτέλεσμα της συγκέντρωσης αρνητικής πυκνότητας φορτίου στη δεσμική περιοχή σε τέτοια έκταση που να επαρκεί για την εξισορρόπηση των απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στους πυρήνες. Ο χημικός δεσμός, λοιπόν, αντιπροσωπεύει μια κατάσταση ηλεκτροστατικής ισορροπίας, καθώς η συνισταμένη δύναμη που δρα σε κάθε πυρήνα είναι μηδενική για μια συγκεκριμένη απόσταση R ανάμεσα στους πυρήνες, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.9.

Εάν η απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες γίνει μεγαλύτερη από την τιμή ισορροπίας R (περίπου 1.4 ατομικές μονάδες), τότε η συνισταμένη δύναμη σε κάθε πυρήνα γίνεται αρνητική (σχήμα 2.9), δηλαδή είναι ελκτική δύναμη και συνεπώς, τείνει να επαναφέρει τους πυρήνες στην αρχική τους θέση αποκαθιστώντας την τιμή ισορροπίας R . Γίνεται, λοιπόν, φανερό ότι πρέπει να ασκηθεί μια καθορισμένη σε μέγεθος δύναμη, η οποία να υπερνικήσει τις ελκτικές δυνάμεις που οφείλονται στην ηλεκτρονική πυκνότητα για να διασπάσει το μόριο σε άτομα, δηλαδή να απομακρύνει τον

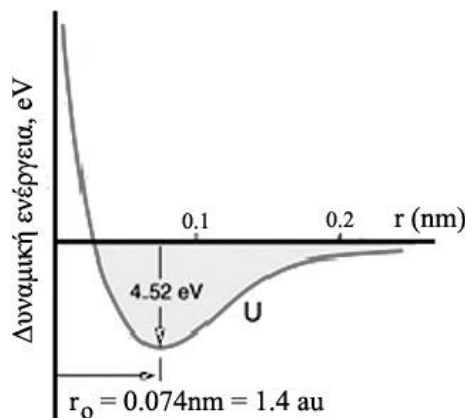
έναν πυρήνα από τον άλλο κατά τέτοια απόσταση (μεγαλύτερη των 5.5 ατομικών μονάδων), ώστε να μην υφίσταται οποιαδήποτε έννοια αλληλεπίδρασης.



Σχήμα 2.9. Συνισταμένη δύναμη στον ένα πυρήνα Η συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης R στο μόριο υδρογόνου.

Παρομοίως, εάν η απόσταση ανάμεσα στους πυρήνες γίνει μικρότερη από την τιμή ισορροπίας R, τότε η συνισταμένη δύναμη σε κάθε πυρήνα γίνεται θετική (σχήμα 2.9), δηλαδή είναι απωστική δύναμη και συνεπώς, τείνει να επαναφέρει τους πυρήνες στην αρχική τους θέση αποκαθιστώντας την τιμή ισορροπίας R.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις οδηγούν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια μόνο τιμή της απόστασης ανάμεσα στους πυρήνες R για την οποία η συνισταμένη δύναμη σε κάθε πυρήνα είναι μηδενική και το μόριο βρίσκεται σε μια κατάσταση ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Αυτό σημαίνει ότι έχει σχηματιστεί ένας σταθερός χημικός δεσμός ανάμεσα στα άτομα και συνεπώς, η δυναμική ενέργεια του μορίου έχει ελαχιστοποιηθεί, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.10. Επιπλέον, η διαίρεση του χώρου που καταλαμβάνει η ηλεκτρονική πυκνότητα σε δεσμική και αντιδεσμική περιοχή δείχνει την περιοχή στην οποία πρέπει να συγκεντρωθεί το αρνητικό φορτίο, για να σχηματιστεί σταθερός χημικός δεσμός.



Σχήμα 2.10. Δυναμική ενέργεια μορίου υδρογόνου συναρτήσει της απόστασης ανάμεσα στους πυρήνες.

Σύστημα Ατομικών μονάδων μέτρησης

Τα συνηθισμένα συστήματα μονάδων της φυσικής, το S.I και το C.G.S είναι ακατάλληλα για χρήση σε ατομικό επίπεδο, καθώς οι μονάδες μέτρησης αυτών των συστημάτων είναι πολύ μεγάλες για μετρήσεις σε ατομικό επίπεδο που ονομάζεται *Σύστημα Ατομικών Μονάδων (Atomic Units) au*.

Τα θεμελιώδη μεγέθη του συστήματος ατομικών μονάδων είναι η μάζα, το φορτίο του ηλεκτρονίου και η σταθερά Planck (h):

$$h = 6.625 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{s} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$m_e = 9.108 \times 10^{-28} \text{ g}$$

$$e = 4.8029 \times 10^{-10} \text{ esu} = 1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}$$

Συνεπώς,

$$\text{η ατομική μονάδα μήκους είναι: } 1a_u = a_0 = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.52917 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\text{η ατομική μονάδα δύναμης είναι: } 1a_u = \frac{e^2}{a_0^2} = 8.2377 \times 10^{-3} \text{ dynes}$$

$$\text{η ατομική μονάδα ενέργειας είναι: } 1a_u = \frac{e^2}{a_0} = 4.3592 \times 10^{-11} \text{ erg}$$

2.1.1. Μηχανισμοί απόκτησης σταθερής δομής

Παρ' ότι η κβαντομηχανική περιγραφή του χημικού δεσμού είναι πολύ χρήσιμη, γιατί αποκαλύπτει τη φύση του χημικού δεσμού, είναι αναγκαίο να αναπτυχθεί και να κατανοηθεί το κλασικό μοντέλο περιγραφής των δεσμών. Όπως έχει αναφερθεί ήδη, το μόριο αντιπροσωπεύει μια κατάσταση που κατέχει χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με την αρχική ενέργεια των ξεχωριστών ατόμων από τα οποία αποτελείται. Για να διασυνδεθεί η σταθερότητα του μορίου (και συνεπώς των δεσμών με τους οποίους αυτό έχει σχηματιστεί) με την ηλεκτρονική δομή των ατόμων από τα οποία αποτελείται το μόριο, είναι αναγκαίο να κατανοηθεί η ιδιότυπη συμπεριφορά της ομάδας των ευγενών αερίων του περιοδικού πίνακα. Η ομάδα των ευγενών αερίων (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) είναι γνωστή για τη χημική της αδράνεια. Τα μόρια των ευγενών αερίων είναι μονατομικά και επιπλέον τα άτομα τους δεν αντιδρούν, συνήθως, με άτομα άλλων στοιχείων. Με άλλα λόγια, τα άτομα των ευγενών αερίων δεν σχηματίζουν χημικούς δεσμούς ούτε μεταξύ τους ούτε με άτομα άλλων στοιχείων. Η απουσία οποιασδήποτε χημικής δραστηριότητας οφείλεται στο γεγονός ότι τα άτομα των ευγενών αερίων κατέχουν ήδη χαμηλή ενέργεια, την οποία δεν είναι δυνατόν να ελαττώσουν περισσότερο σχηματίζοντας χημικές ενώσεις. Η χαμηλή ενεργειακή κατάσταση στην οποία βρίσκονται τα άτομα των ευγενών αερίων

σχετίζεται ισχυρά με την ηλεκτρονική δομή τους και συγκεκριμένα με το γεγονός ότι έχουν πλήρως συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια την εξωτερική τους στοιβάδα (το εξωτερικό κύριο ενεργειακό τους επίπεδο). Αυτή η δομή είναι μια εξαιρετικά σταθερή ηλεκτρονική δομή, γνωστή και ως δομή των ευγενών αερίων.

Το κλασικό μοντέλο περιγραφής δεσμών βασίζεται στο γεγονός ότι, υπό φυσιολογικές συνθήκες, μόνο τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας κάθε ατόμου εμπλέκονται στο σχηματισμό δεσμών και, μάλιστα, με το σχηματισμό των δεσμών κάθε άτομο αποκτά μια σταθερή ηλεκτρονική δομή. Αφού, όπως προαναφέρθηκε η ηλεκτρονική δομή των ευγενών αερίων είναι μια εξαιρετικά σταθερή ηλεκτρονική δομή, τα άτομα στα περισσότερα μόρια έχουν αποκτήσει αυτήν την ηλεκτρονική δομή. Συνεπώς, τα άτομα έχουν την τάση να σχηματίζουν χημικούς δεσμούς, έτσι ώστε να αποκτήσουν ηλεκτρονική δομή ίδια με αυτήν των ευγενών αερίων. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν πάρα πολλές περιπτώσεις κατά τις οποίες τα άτομα κυρίως των στοιχείων μετάπτωσης σχηματίζουν χημικούς δεσμούς, χωρίς να αποκτούν την εξαιρετικά σταθερή ηλεκτρονική δομή των ευγενών αερίων, αλλά άλλες λιγότερο σταθερές ηλεκτρονικές δομές.

2.2. Είδη Δεσμών

Τα άτομα μπορούν να αποκτήσουν σταθερή ηλεκτρονική δομή με τρεις διαφορετικούς μηχανισμούς:

- α.) αποβάλλοντας ηλεκτρόνια (electron loosing),
- β.) προσλαμβάνοντας ηλεκτρόνια (electron gaining),
- γ.) εισφέροντας ηλεκτρόνια (electron sharing).

Τα στοιχεία υποδιαιρούνται σε τρεις ομάδες:

- α.) Τα ηλεκτροθετικά στοιχεία, τα άτομα των οποίων αποβάλλουν σχετικά εύκολα ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια,
- β.) Τα ηλεκτραρνητικά στοιχεία, τα άτομα των οποίων προσλαμβάνουν σχετικά εύκολα ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια,
- γ.) Τα στοιχεία εκείνα που έχουν μικρή τάση για αποβολή ή πρόσληψη ηλεκτρονίων.

Συνεπώς, τα παρακάτω τρία είδη δεσμών μπορούν να σχηματιστούν βάσει του ηλεκτροθετικού ή ηλεκτραρνητικού χαρακτήρα των στοιχείων που εμπλέκονται στο χημικό δεσμό.

- α.) Ιοντικός Δεσμός (Ionic bond), που σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτροθετικών και ηλεκτραρνητικών στοιχείων και περιλαμβάνει την πλήρη μεταφορά ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο.
- β.) Ομοιοπολικός Δεσμός (Covalent bond), που σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτραρνητικών στοιχείων με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων και δημιουργία κοινών ηλεκτρονικών ζευγών.
- γ.) Μεταλλικός δεσμός (Metallic bond), που σχηματίζεται πάντα μεταξύ ηλεκτροθετικών στοιχείων (δηλαδή των μετάλλων) και στον οποίο τα ηλεκτρόνια σθένους κινούνται ελεύθερα στο χώρο ανάμεσα στα θετικά ιόντα των στοιχείων.

2.2.1. Ιοντικός Δεσμός (Ionic bond)

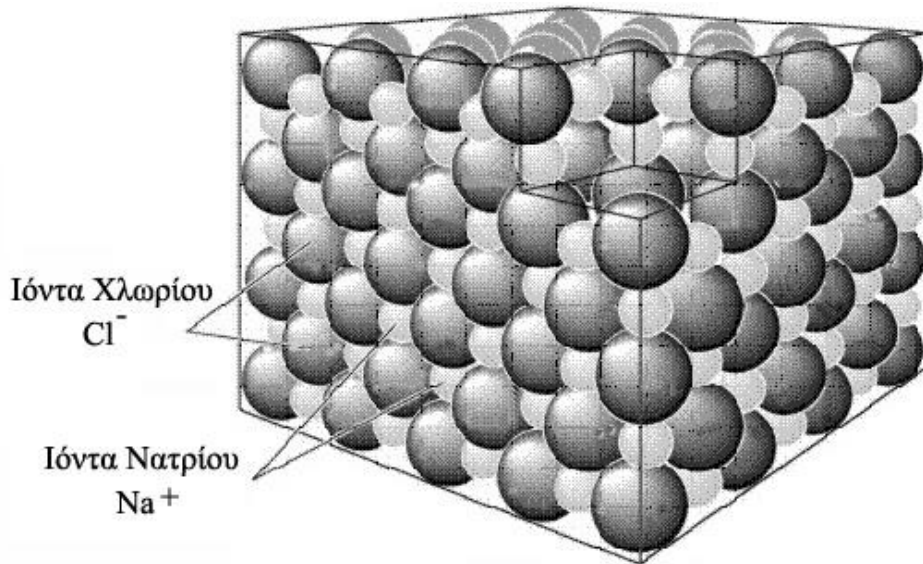
Ιοντικός δεσμός σχηματίζεται, όταν ηλεκτροθετικά στοιχεία αντιδρούν με ηλεκτραρνητικά στοιχεία. Για την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ιοντικών δεσμών θα χρησιμοποιηθούν τόσο η κλασική όσο και η κβαντομηχανική θεώρηση.

2.2.1.1. Κλασική θεώρηση

Θεωρείστε την ιοντική ένωση χλωριούχο νάτριο (NaCl). Το άτομο του νατρίου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$, δηλαδή τα δύο πρώτα κύρια ενεργειακά επίπεδά του είναι πλήρως συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια, ενώ το τρίτο και εξωτερικό ενεργειακό επίπεδό του περιέχει μόνο ένα ηλεκτρόνιο. Σύμφωνα με το κλασικό μοντέλο περιγραφής των χημικών δεσμών, το άτομο του νατρίου κατά το σχηματισμό χημικού δεσμού θα τείνει να αποκτήσει σταθερή ηλεκτρονική δομή, δηλαδή δομή ευγενούς αερίου. Το ευγενές αέριο που βρίσκεται κοντύτερα στο νάτριο (πίνακας 1.2) είναι το νέον (Ne), η ηλεκτρονική δομή του οποίου είναι $1s^2 2s^2 2p^6$. Εάν το άτομο του νατρίου μπορεί να αποβάλει ένα ηλεκτρόνιο από το εξωτερικό ενεργειακό επίπεδό του, τότε θα αποκτήσει τη δομή που έχει το νέον, δηλαδή σταθερή ηλεκτρονική δομή. Συνεπώς, το άτομο του νατρίου αποβάλλει το μοναδικό του 3s ηλεκτρόνιο, αποκτά περίσσεια θετικού φορτίου +1 και μετατρέπεται σε ιόν νατρίου Na^+ . Γι' αυτόν το λόγο το νάτριο είναι ηλεκτροθετικό στοιχείο. Το θετικό φορτίο του ιόντος οφείλεται στην περίσσεια πρωτονίων του πυρήνα, αφού με την αποβολή του ενός ηλεκτρονίου ο πυρήνας συνεχίζει να έχει 11 πρωτόνια, ενώ ο αριθμός ηλεκτρονίων γύρω από αυτόν έχει μειωθεί κατά ένα, περιφέρονται, δηλαδή, 10 ηλεκτρόνια γύρω του.

Το άτομο του χλωρίου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Το άτομο του χλωρίου κατά το σχηματισμό χημικού δεσμού θα τείνει να αποκτήσει σταθερή ηλεκτρονική δομή, δηλαδή δομή ευγενούς αερίου. Το πλησιέστερο προς το χλώριο ευγενές αέριο (πίνακας 1.2) είναι το αργόν (Ar) με ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Συνεπώς, το άτομο του χλωρίου, για να αποκτήσει δομή ευγενούς αερίου, πρέπει να προσλάβει ένα ηλεκτρόνιο και να μετατραπεί σε αρνητικό ιόν Cl^- με αρνητικό φορτίο -1 εξαιτίας της περίσσειας ηλεκτρονίων. Γι' αυτόν το λόγο το χλώριο χαρακτηρίζεται ως ηλεκτραρνητικό στοιχείο.

Όταν τα άτομα νατρίου και χλωρίου αντιδρούν μεταξύ τους, το ηλεκτρόνιο του εξωτερικού ενεργειακού επιπέδου του ατόμου του νατρίου μεταφέρεται στο άτομο του χλωρίου, έτσι ώστε να προκύψουν ιόντα νατρίου Na^+ και χλωρίου Cl^- . Η ηλεκτροστατική έλξη ανάμεσα στα θετικά και αρνητικά φορτισμένα ιόντα είναι η αιτία που συγκρατεί τα ιόντα μαζί, έτσι ώστε να σχηματίζουν ένα κρυσταλλικό πλέγμα. Βέβαια, οι ελκτικές δυνάμεις από μόνες τους δεν αρκούν για να εξηγήσουν τον ιοντικό δεσμό, ο οποίος περιγράφει πάντα μια κατάσταση ηλεκτροστατικής ισορροπίας. Η ηλεκτροστατική ισορροπία σε κάθε ιόν επιτυγχάνεται εξαιτίας των απωστικών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα σε γειτονικά ομώνυμα φορτία μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συνεπώς, στο κρυσταλλικό πλέγμα του NaCl κάθε ιόν νατρίου περιβάλλεται από το μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων χλωρίου (που είναι έξι) και κάθε ιόν χλωρίου περιβάλλεται από το μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων νατρίου (που είναι επίσης έξι), έτσι ώστε να επιτυγχάνεται ηλεκτροστατική ισορροπία σε κάθε ιόν, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.11. Οι ιοντικοί κρύσταλλοι αποτελούνται από διατάξεις ιόντων που έχουν στοιβαχτεί μαζί η μια πάνω στην άλλη με τέτοιο τρόπο, ώστε να μεγιστοποιείται η ελκτική δύναμη ανάμεσα στα ετερόνυμα ιόντα και να ελαχιστοποιείται η απωστική δύναμη ανάμεσα στα ομώνυμα ιόντα, δημιουργώντας μια κατάσταση ηλεκτροστατικής ισορροπίας στον κρύσταλλο.



Σχήμα 2.11. Κρυσταλλικό πλέγμα χλωριούχου νατρίου.

Ο αριθμός των ιόντων που περιβάλλουν ένα συγκεκριμένο ιόν μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα ονομάζεται αριθμός σύνταξης (Coordination Number). Στην περίπτωση του χλωριούχου νατρίου, όπου η αναλογία ιόντων Na^+/Cl^- στο κρυσταλλικό πλέγμα είναι 1:1, οι αριθμοί συναρμογής των ιόντων χλωρίου και νατρίου είναι ίσοι. Στη γενική περίπτωση όπου η αναλογία ιόντων στο κρυσταλλικό στερεό δεν είναι 1:1, οι αριθμοί σύνταξης των ιόντων είναι διαφορετικοί μεταξύ τους.

Οι ιοντικές ενώσεις αποτελούν την πλειοψηφία των ενώσεων της ανόργανης χημείας και αποτελούνται από ομάδες ενώσεων, όπως τα οξείδια, τα υδροξείδια και τα άλατα. Το κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι πάντα απαντούν στη στερεή κατάσταση υπό κανονικές συνθήκες και ότι είναι κρυσταλλικά σώματα, όπως φαίνεται ενδεικτικά στο σχήμα 2.12.

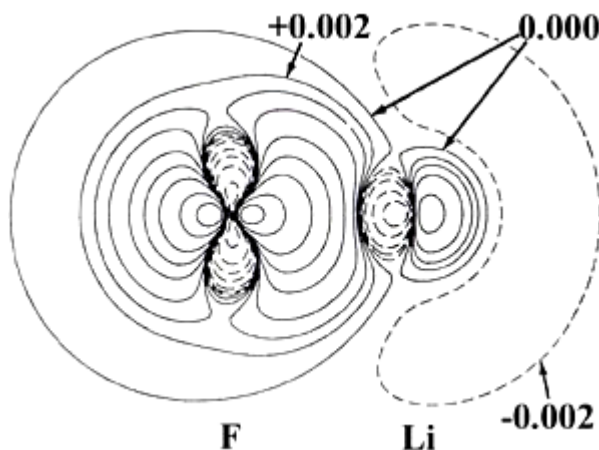


Σχήμα 2.12. Κρύσταλλος Χλωριούχου νατρίου.

2.2.1.2. Κβαντομηχανική θεώρηση

Για να γίνει αντιληπτός ο σχηματισμός ιοντικού δεσμού σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεώρηση, θα πρέπει να προσδιοριστούν οι διαφορές στην ηλεκτρονική πυκνότητα κάθε ατόμου που δημιουργούνται εξαιτίας του σχηματισμού του δεσμού. Ένας τρόπος για να ποσοτικοποιηθούν αυτές οι διαφορές είναι τα διαγράμματα κατανομής ηλεκτρονικής πυκνότητας

δεσμού (Bond density distribution), τα οποία προκύπτουν με αφαίρεση των ατομικών ηλεκτρονικών πυκνοτήτων από την κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου του μορίου. Στο σχήμα 2.13 δίνεται το διάγραμμα κατανομής ηλεκτρονικής πυκνότητας δεσμού για το LiF, που αποτελεί τυπικό παράδειγμα καθαρού ιοντικού δεσμού ανάμεσα σε ένα από τα ηλεκτροθετικότερα στοιχεία (Li) και το ηλεκτραρνητικότερο όλων των στοιχείων (F). Στο διάγραμμα αυτό οι συνεχείς γραμμές αντιπροσωπεύουν αύξηση ηλεκτρονικής πυκνότητας, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές μείωση ηλεκτρονικής πυκνότητας.



Σχήμα 2.13. Διάγραμμα κατανομής ηλεκτρονικής πυκνότητας δεσμού για το LiF.

Από το διάγραμμα του σχήματος 2.13 είναι φανερό ότι κατά το σχηματισμό του δεσμού ανάμεσα στα άτομα Li και F συντελείται μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το Li στο F. Το άτομο του Li έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^1$ έχοντας μόνο ένα $2s$ ηλεκτρόνιο στην εξωτερική του στοιβάδα με αποτέλεσμα η ηλεκτρονική πυκνότητα που οφείλεται σε αυτή να εκτείνεται σε μεγάλο χώρο αλλά να είναι μικρή σε μέγεθος. Στο σχήμα 2.13 παρατηρείται μείωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από τον πυρήνα του Li που έχει μεγάλη έκταση στο χώρο και σχετικά μικρό μέγεθος ($-0,002\text{au}$), γεγονός που αποδεικνύει τη μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας που οφείλεται στο ένα $2s$ ηλεκτρόνιο από το Li στο F. Επιπλέον, η αύξηση ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι σχεδόν συμμετρικά κατανεμημένη γύρω από τον πυρήνα του φθορίου και απεικονίζεται από μια σχεδόν σφαιρική επιφάνεια που έχει μεγάλη έκταση στο χώρο και σχετικά μικρό μέγεθος ($+0,002\text{ au}$), γεγονός που επιβεβαιώνει τη μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το Li στο F.

Στο ίδιο διάγραμμα καταγράφεται αύξηση ηλεκτρονικής πυκνότητας στην αντιδεσμική περιοχή του πυρήνα του Li. Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να γίνει αντιληπτό ότι η αύξηση αυτή λαμβάνει χώρα μέσα στην περιοχή της $1s$ εσωτερικής στοιβάδας (δηλαδή είναι αύξηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας του πυρήνα Li) και όχι στην περιοχή της στοιβάδας σθένους και είναι αποτέλεσμα πόλωσης της εσωτερικής στοιβάδας. Τα ίδια φαινόμενα πόλωσης παρατηρούνται και γύρω από τον πυρήνα του F τόσο στη δεσμική όσο και στην αντιδεσμική του περιοχή, μόνο που τα φαινόμενα πόλωσης είναι εντονότερα στη δεσμική σε σχέση με την αντιδεσμική περιοχή. Τα φαινόμενα πόλωσης της ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από τους δύο πυρήνες είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί η ηλεκτροστατική ισορροπία κάτω από το πρίσμα της πλήρους μεταφοράς φορτίου από το Li στο F και συνεπώς, αποτελούν μια επιπλέον απόδειξη της μεταφοράς αυτής. Ο πυρήνας του F δέχεται απωστική δύναμη από το θετικό ιόν λιθίου που έχει σχηματιστεί και για να ισορροπήσει θα πρέπει να πολωθεί η ηλεκτρονική του πυκνότητα κυρίως στη δεσμική περιοχή, έτσι ώστε να δεχθεί ελκτική δύναμη από την αύξηση ηλεκτρονικού φορτίου. Παρομοίως, ο

πυρήνας του Li δέχεται ελκτική δύναμη από το αρνητικό ιόν φθορίου και για να ισορροπήσει θα πρέπει να πολωθεί η ηλεκτρονική του πυκνότητα προς την αντιδεσμική περιοχή, έτσι ώστε να δεχθεί ελκτική δύναμη από την αύξηση ηλεκτρονικού φορτίου. Συνεπώς, το θετικό ιόν λιθίου έλκει την ηλεκτρονική πυκνότητα του πυρήνα φθορίου προς τη δεσμική περιοχή και το αρνητικό ιόν φθορίου απωθεί την ηλεκτρονική πυκνότητα του πυρήνα λιθίου προς την αντιδεσμική περιοχή, έτσι ώστε να αποκατασταθεί η ηλεκτροστατική ισορροπία στο σύστημα των δύο ιόντων.

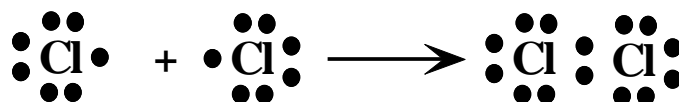
Η μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από το ηλεκτροθετικό στο ηλεκτραρνητικό άτομο, η δημιουργία ετερόνυμων ιόντων και η πόλωση των ηλεκτρονικών πυκνοτήτων των πυρήνων των ατόμων, είναι τα τρία θεμελιώδη χαρακτηριστικά του ιοντικού δεσμού που οφείλει την ύπαρξη του σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις, όπως έχει γίνει κατανοητό από την παραπάνω ανάλυση.

2.2.2. Ομοιοπολικός Δεσμός (covalent bond)

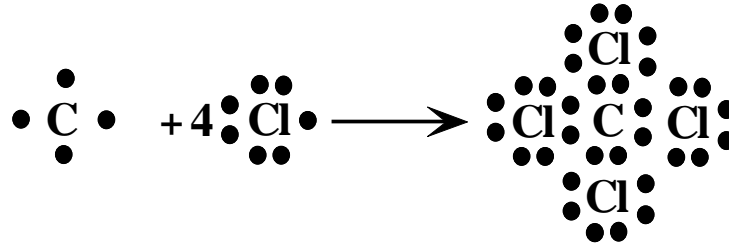
Ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται πάντα ανάμεσα σε ηλεκτραρνητικά στοιχεία ίσης ή διαφορετικής ηλεκτραρνητικότητας. Για την κατανόηση του μηχανισμού σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών έχουν αναπτυχθεί πολλές θεωρίες που αναλύονται παρακάτω. Όλες οι θεωρίες έχουν πλεονεκτήματα και ατέλειες και καμιά από αυτές δεν είναι απολύτως ακριβής.

2.2.2.1. Κλασική θεώρηση – Θεωρία Lewis

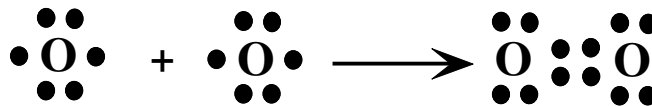
Η θεωρία Lewis ήταν η πρώτη γενικά αποδεκτή θεωρία που εξήγησε τον ομοιοπολικό δεσμό με βάση τα ηλεκτρόνια σθένους. Ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται όταν άτομα μοιράζονται μεταξύ τους ηλεκτρόνια με σκοπό να δημιουργήσουν μια ενεργειακά σταθερότερη ηλεκτρονική δομή. Για πολλά άτομα, η σταθερή ηλεκτρονική δομή (η δομή των ευγενών αερίων) επιτυγχάνεται, όταν αυτά περιβάλλονται από οκτώ ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους. Αυτό συντελείται με ηλεκτρόνια, τα οποία ανήκουν αποκλειστικά στο άτομο και με ηλεκτρόνια, τα οποία μοιράζεται αυτό με το άλλο άτομο του ομοιοπολικού δεσμού. Συνεπώς, τα άτομα συνεχίζουν να σχηματίζουν δεσμούς μέχρι να δημιουργήσουν την “οκτάδα” ηλεκτρονίων στην εξωτερική τους στοιβάδα. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή με τον όρο “κανόνας της οκτάδας (Octet Rule)” και αποτελεί βασική αρχή της θεωρίας Lewis περί ομοιοπολικού δεσμού. Ένα τυπικό παράδειγμα εφαρμογής του κανόνα της οκτάδας αποτελεί ο σχηματισμός του μορίου του χλωρίου (Cl_2). Το κάθε άτομο χλωρίου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$, δηλαδή έχει επτά ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του. Συνεπώς, τα δύο άτομα χλωρίου μπορούν να περιβάλλονται από οκτώ ηλεκτρόνια το καθένα, μόνο αν σχηματίσουν κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων με αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου μεταξύ τους, όπως φαίνεται παρακάτω.



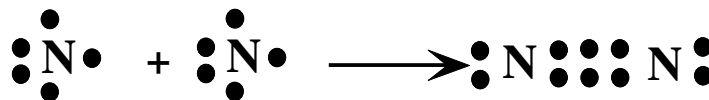
Το άτομο άνθρακα έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^2$, δηλαδή έχει τέσσερα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του. Επομένως, πρέπει να δημιουργήσει τέσσερις δεσμούς με αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου ανάμεσα σε αυτό και τέσσερα άτομα χλωρίου, για να ικανοποιήσει τον κανόνα της οκτάδας σχηματίζοντας το μόριο CCl_4 , όπως φαίνεται παρακάτω.



Οι δεσμοί που σχηματίζονται με αμοιβαία συνεισφορά ενός ηλεκτρονίου από κάθε άτομο ονομάζονται απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί. Εκτός από τους απλούς μπορούν να σχηματιστούν και πολλαπλοί δεσμοί, δηλαδή διπλοί και τριπλοί δεσμοί. Ο διπλός δεσμός δημιουργείται με αμοιβαία συνεισφορά δύο ηλεκτρονίων από κάθε άτομο. Το άτομο του οξυγόνου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^4$, δηλαδή έχει έξι ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του. Σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, για να σχηματιστεί το μόριο του οξυγόνου O_2 , θα πρέπει το κάθε άτομο οξυγόνου να συνεισφέρει δύο ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ένα διπλό κοινό ηλεκτρονικό ζεύγος, όπως φαίνεται παρακάτω.



Ο τριπλός δεσμός δημιουργείται με αμοιβαία συνεισφορά τριών ηλεκτρονίων από κάθε άτομο. Το άτομο του αζώτου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p^3$, δηλαδή έχει πέντε ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του. Σύμφωνα με τον κανόνα της οκτάδας, για να σχηματιστεί το μόριο του αζώτου N_2 θα πρέπει το κάθε άτομο αζώτου να συνεισφέρει τρία ηλεκτρόνια σχηματίζοντας ένα τριπλό κοινό ηλεκτρονικό ζεύγος, όπως φαίνεται παρακάτω.



Ο κανόνας της οκτάδας δεν είναι απόλυτος και υπάρχουν εξαιρέσεις από αυτόν. Οι κυριότερες εξαιρέσεις είναι:

- Τα άτομα H και He πληρώνουν τη στοιβάδα σθένους τους με δύο ηλεκτρόνια αντί οκτώ, επειδή ανήκουν στην πρώτη περίοδο του περιοδικού πίνακα και έχουν το τροχιακό $1s$ ως στοιβάδα σθένους.
- Τα στοιχεία που βρίσκονται στην 3^η, 4^η, 5^η, 6^η και 7^η περίοδο του περιοδικού πίνακα μπορούν να έχουν περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια σθένους. Μια απλή εξήγηση αυτής της συμπεριφοράς είναι ότι αυτά τα άτομα διαθέτουν άδεια d ατομικά τροχιακά στα οποία μπορούν να χωρέσουν περισσότερα από οκτώ ηλεκτρόνια. Στα παρακάτω μόρια ο αριθμός των ηλεκτρονίων σθένους του κεντρικού ατόμου είναι μεγαλύτερος από οκτώ.

| Μόριο | SF ₆ | PCl ₅ | ICl ₃ | XeF ₄ |
|--|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Αριθμός ηλεκτρονίων σθένους κεντρικού ατόμου | 12 | 10 | 10 | 12 |

- Άτομα όπως το βόριο (B) και το βηρύλλιο (Be) αλλά και μερικά άλλα που έχουν λιγότερα από τέσσερα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους τους ακόμα και αν χρησιμοποιήσουν όλα τα

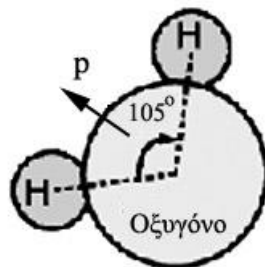
ηλεκτρόνια τους δεν είναι δυνατόν να ικανοποιήσουν τον κανόνα της οκτάδας, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα.

| | | | | |
|--|-------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| Μόριο | BeCl ₂ | BF ₃ | BCl ₃ | SnCl ₂ |
| Αριθμός ηλεκτρονίων σθένους κεντρικού ατόμου | 4 | 6 | 6 | 6 |

- Ο κανόνας της οκτάδας δεν ισχύει στα μόρια που έχουν περιττό συνολικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους, όπως φαίνεται στα παρακάτω παραδείγματα.

| | | | |
|---------------------------------------|----|-----------------|------------------|
| Μόριο | NO | NO ₂ | ClO ₂ |
| Συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων σθένους | 11 | 17 | 19 |

Αρκετές φορές τα ηλεκτρόνια των κοινών ηλεκτρονικών ζευγών ξοδεύουν περισσότερο χρόνο γύρω από το ένα άτομο του δεσμού σε σχέση με το άλλο. Αυτό συμβαίνει, όταν τα άτομα που σχηματίζουν το δεσμό έχουν διαφορετική τιμή ηλεκτραρνητικότητας. Σε αυτήν την περίπτωση, τα ηλεκτρόνια προτιμούν να ξοδεύουν περισσότερο χρόνο γύρω από το ηλεκτραρνητικότερο άτομο, με συνέπεια το μοίρασμα ηλεκτρονίων να μην γίνεται ισοδύναμα ανάμεσα στα άτομα του δεσμού. Ένας τέτοιος ομοιοπολικός δεσμός ονομάζεται πολικός ομοιοπολικός δεσμός. Στους πολικούς ομοιοπολικούς δεσμούς παρατηρείται πάντα ανισοκατανομή φορτίου με συνέπεια το ένα άτομο να είναι ελαφρά θετικά φορτισμένο και το άλλο ελαφρά αρνητικά φορτισμένο και ο δεσμός να εμφανίζει διπολική ροπή. Τυπικό παράδειγμα τέτοιου δεσμού αποτελεί το μόριο του νερού (H₂O), όπου τα ηλεκτρόνια ξοδεύουν περισσότερο χρόνο γύρω από το ισχυρά ηλεκτραρνητικότερο άτομο του οξυγόνου και γι' αυτό το μόριο αποκτά ελαφρά αρνητικό φορτίο προς τη μεριά του ατόμου του οξυγόνου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.14.



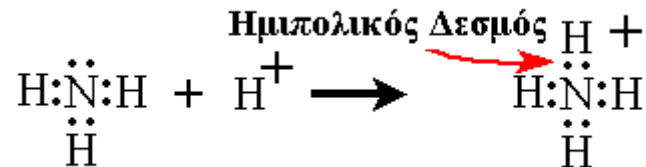
Σχήμα 2.14. Διπολική ροπή μορίου νερού ($p = 6.2 \times 10^{-30} \text{ C.m}$).

Διπολική Ροπή (Dipole Moment)

Η ηλεκτρική διπολική ροπή (p) για ζεύγος ετερόνυμων φορτίων με μέγεθος q που απέχουν μεταξύ τους απόσταση d ορίζεται ως το γινόμενο του μεγέθους των φορτίων επί την απόσταση ανάμεσα τους και διευθύνεται πάντα προς το θετικό φορτίο.

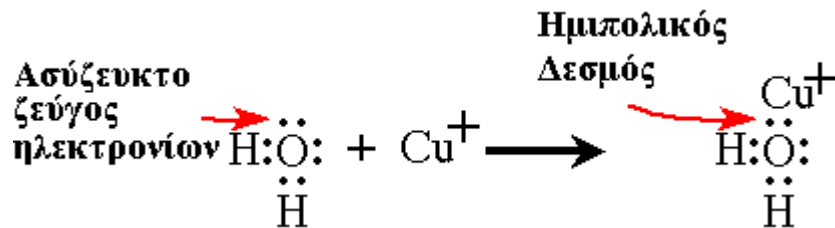
$$\begin{array}{c}
 -q \ominus \\
 | \\
 d \\
 +q \oplus \\
 \vec{p} \\
 \vec{p} = q\vec{d}
 \end{array}$$

Στην περιγραφή του ομοιοπολικού δεσμού που προηγήθηκε, θεωρήθηκε ότι το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων σχηματίζεται με αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων από τα δύο άτομα που σχηματίζουν το δεσμό. Όμως υπάρχουν περιπτώσεις κατά τις οποίες το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων εισφέρεται μονομερώς από το ένα εκ των δύο ατόμων του δεσμού. Σε αυτήν την περίπτωση ο δεσμός ονομάζεται ημιπολικός δεσμός (coordinative covalent bond or dative bond). Τυπικό παράδειγμα ημιπολικού δεσμού αποτελεί το ιόν αμμωνίου, όπως φαίνεται παρακάτω.

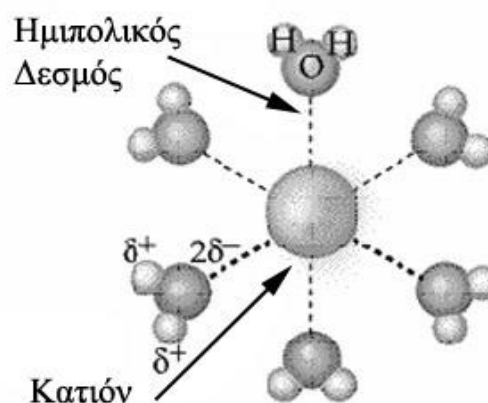


Η αμμωνία διαθέτει ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, το οποίο μοιράζεται με ένα πρωτόνιο που έχει έλλειψη ηλεκτρονίων, σχηματίζοντας το ιόν του αμμωνίου. Με αυτόν τον τρόπο, το άζωτο ως κεντρικό άτομο υπακούει στον κανόνα της οκτάδας, ενώ ταυτοχρόνως το κάθε άτομο υδρογόνου περιβάλλεται από δύο ηλεκτρόνια. Στο ιόν αμμωνίου δεν είναι δυνατόν να γίνει διάκριση των τριών ομοιοπολικών δεσμών από τον έναν ημιπολικό. Και οι τέσσερις δεσμοί είναι ισοδύναμοι.

Ο ημιπολικός δεσμός παίζει σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ενώσεων συναρμογής (βλέπε &4.3.5) και ιδιαίτερα στην ικανότητα του νερού να ενυδατώνει κατιόντα και να διαλύει τις ιοντικές ενώσεις, όπως φαίνεται παρακάτω.



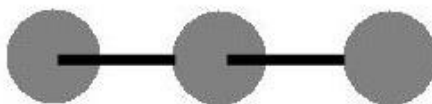
Το μόριο του νερού περιλαμβάνει δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία μπορεί να τα διαθέτει μονομερώς σχηματίζοντας ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται στο παραπάνω παράδειγμα. Συνήθως, ένα διαλυμένο στο νερό κατιόν περιβάλλεται από περισσότερα του ενός μόρια νερού, το πολύ έως έξι μόρια, τα οποία έχουν χημικά συνενωθεί σε αυτό με τυπικούς ημιπολικούς δεσμούς, όπως φαίνεται παρακάτω:



2.2.2.2. Θεωρία Sidgwick – Powell

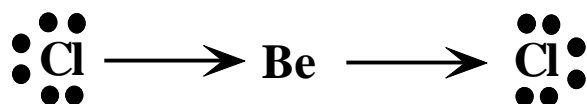
Παρ' ότι η θεωρία Lewis εξήγησε ικανοποιητικά τον ομοιοπολικό δεσμό με βάση τα ηλεκτρόνια σθένους, αδυνατούσε να εξηγήσει τη γεωμετρική δομή των μορίων. Το 1940, οι Sidgwick και Powell πρότειναν ότι η γεωμετρική δομή των μορίων και ιόντων που περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς μπορεί να προβλεφθεί λαμβάνοντας υπόψη τον αριθμό των ηλεκτρονικών ζευγών της στοιβάδας σθένους του κεντρικού ατόμου. Η στοιβάδα σθένους περιέχει ένα ή περισσότερα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων αλλά περιέχει και ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων. Τα δεσμικά και τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων θεωρούνται ισοδύναμα από αυτήν την θεωρία, αφενός μεν, διότι όλα τα ζεύγη ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν κάποιο χώρο γύρω από κάθε άτομο και αφετέρου, επειδή όλα τα ζεύγη ηλεκτρονίων απωθούνται μεταξύ τους. Σύμφωνα, λοιπόν, με αυτήν την θεωρία, το γεωμετρικό σχήμα του μορίου πρέπει να είναι τέτοιο, ώστε να ελαχιστοποιείται η απώθηση ανάμεσα στα ζεύγη ηλεκτρονίων, ανεξαρτήτως αν αυτά είναι δεσμικά ή ασύζευκτα. Αυτό επιτυγχάνεται, όταν τα ζεύγη ηλεκτρονίων προσανατολίζονται στο χώρο με τη μέγιστη δυνατή απόσταση του ενός από το άλλο. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές διατυπώθηκαν οι παρακάτω γενικοί κανόνες προσδιορισμού της γεωμετρίας των μορίων:

- Εάν το κεντρικό άτομο (A) του μορίου (AX_2) διαθέτει δύο ζεύγη ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του, τότε τα τροχιακά που τα περιέχουν είναι προσανατολισμένα στο χώρο σχηματίζοντας γωνία 180° μεταξύ τους και η γεωμετρική δομή του μορίου είναι γραμμική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.15.

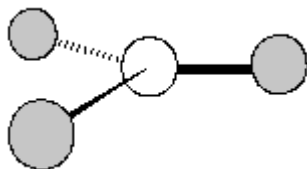


Σχήμα 2.15. Γραμμική γεωμετρική δομή μορίου AX_2 .

Τυπικό παράδειγμα μορίου με γραμμική γεωμετρική δομή αποτελεί το μόριο $BeCl_2$, η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω:

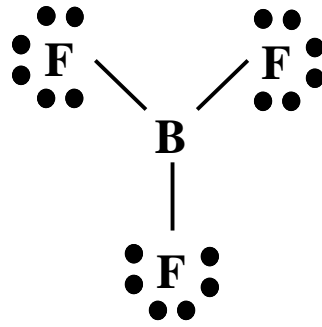


- Εάν το κεντρικό άτομο (A) του μορίου (AX_3) διαθέτει τρία ζεύγη ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του, τότε τα τροχιακά που τα περιέχουν είναι προσανατολισμένα στο χώρο σχηματίζοντας γωνία 120° μεταξύ τους και η γεωμετρική δομή του μορίου είναι επίπεδη τριγωνική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.16.

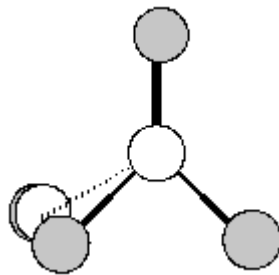


Σχήμα 2.16. Επίπεδη τριγωνική γεωμετρική δομή μορίου AX_3 .

Τυπικό παράδειγμα μορίου με επίπεδη τριγωνική γεωμετρική δομή αποτελεί το μόριο BF_3 , η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω:

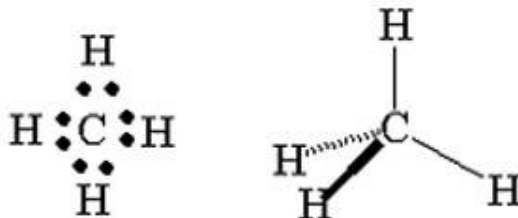


- Εάν το κεντρικό άτομο (A) του μορίου (AX_4) διαθέτει τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του, τότε τα τροχιακά που τα περιέχουν είναι προσανατολισμένα στο χώρο σχηματίζοντας γωνία $109,28^\circ$ μεταξύ τους και η γεωμετρική δομή του μορίου είναι τετραεδρική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.17.

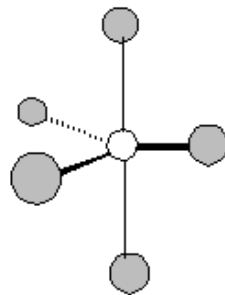


Σχήμα 2.17. Τετραεδρική γεωμετρική δομή μορίου AX_4 .

Τυπικό παράδειγμα μορίου με τετραεδρική γεωμετρική δομή αποτελεί το μόριο CH_4 , η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω:

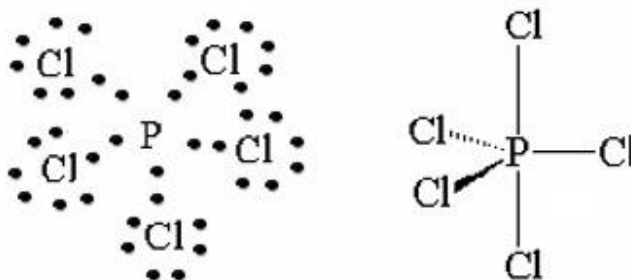


- Εάν το κεντρικό άτομο (A) του μορίου (AX_5) διαθέτει πέντε ζεύγη ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του, τότε τα τροχιακά που τα περιέχουν είναι προσανατολισμένα στο χώρο μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η γεωμετρική δομή του μορίου να είναι τριγωνική διπυραμειδική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.18.

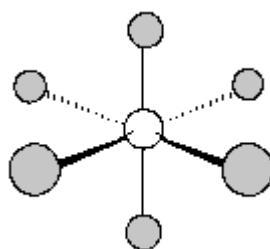


Σχήμα 2.18. Τριγωνική διπυραμειδική γεωμετρική δομή μορίου AX_5 .

Τυπικό παράδειγμα μορίου με τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρική δομή αποτελεί το μόριο PCl_5 , η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω:

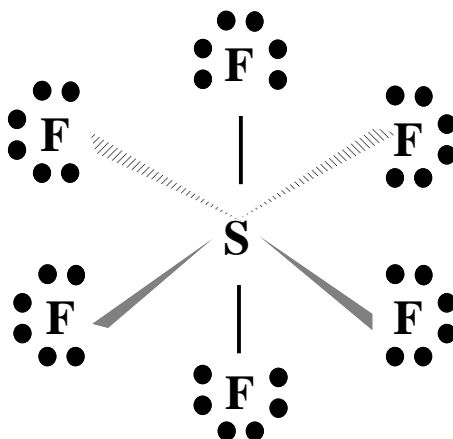


- Εάν το κεντρικό άτομο (A) του μορίου (AX_6) διαθέτει έξι ζεύγη ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του, τότε τα τροχιακά που τα περιέχουν είναι προσανατολισμένα στο χώρο σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 90° και η γεωμετρική δομή του μορίου είναι οκταεδρική, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.19.



Σχήμα 2.19. Οκταεδρική γεωμετρική δομή μορίου AX_6 .

Τυπικό παράδειγμα μορίου με οκταεδρική γεωμετρική δομή αποτελεί το μόριο SF_6 , η δομή του οποίου φαίνεται παρακάτω:

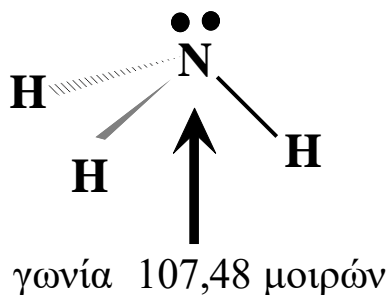


2.2.2.3. Θεωρία απόθησης ηλεκτρονικών ζευγών στοιβάδας σθένους (VSEPR)

Το 1957, οι Gillespie και Nyholm βελτίωσαν τη θεωρία Sidgwick-Powell δημιουργώντας τη θεωρία απόθησης ηλεκτρονικών ζευγών στοιβάδας σθένους που είναι γνωστή με τα αρχικά VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory). Η θεωρία αυτή προβλέπει και εξηγεί ικανοποιητικά αφενός μεν τη γεωμετρική δομή των μορίων αφετέρου δε τις γωνίες ανάμεσα στους χημικούς δεσμούς. Οι βασικές αρχές της θεωρίας συνοψίζονται ως ακολούθως:

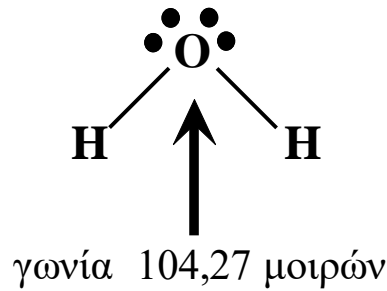
- Η γεωμετρική δομή των μορίων καθορίζεται αποκλειστικά από την απόθεση των ηλεκτρονικών ζευγών της στοιβάδας σθένους του κεντρικού ατόμου του μορίου. Η αρχή αυτή συμπίπτει πλήρως με τη θεωρία Sidgwick-Powell.
- Οι τριπλοί δεσμοί προκαλούν μεγαλύτερη απόθεση από τους διπλούς δεσμούς και οι διπλοί από τους απλούς δεσμούς.
- Τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο γύρω από το κεντρικό άτομο σε σχέση με τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα ασύζευκτα ζεύγη έλκονται μόνο από τον ένα πυρήνα ενώ τα δεσμικά μοιράζονται ανάμεσα σε δύο πυρήνες. Συνεπώς, η απόθεση ανάμεσα σε δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων είναι πολύ ισχυρότερη από την απόθεση ανάμεσα σε ένα ασύζευκτο και ένα δεσμικό ζεύγος, η οποία με τη σειρά της είναι μεγαλύτερη από την απόθεση ανάμεσα σε δύο δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων. Η παρουσία των ασύζευκτων ζευγών στο κεντρικό άτομο προκαλεί ελαφρά παραμόρφωση της γεωμετρικής δομής του μορίου (distortion), δηλαδή οι γωνίες ανάμεσα στους άξονες των δεσμών έχουν μεταβληθεί σε σχέση με την ιδανική γεωμετρική δομή. Αυτό σημαίνει, για παράδειγμα, ότι, εάν η γωνία ανάμεσα σε ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων, το κεντρικό άτομο και ένα δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων έχει αυξηθεί, τότε η γωνία ανάμεσα σε δύο δεσμικά ζεύγη πρέπει να έχει μειωθεί (βλέπε παράδειγμα NH_3 παρακάτω).

Η ιδανική γεωμετρική δομή μορίων στα οποία το κεντρικό άτομο περιβάλλεται από τέσσερα ηλεκτρόνια, είναι η δομή του τετραέδρου. Στο μεθάνιο (CH_4), το κεντρικό άτομο του άνθρακα (C) περιβάλλεται από τέσσερα δεσμικά ηλεκτρονικά ζεύγη και γι' αυτό η γεωμετρική του δομή συμπίπτει πλήρως με τη δομή του τετραέδρου, όπου η γωνία ανάμεσα στους δεσμούς είναι ίση με $109,28^\circ$. Στην αμμωνία (NH_3), το κεντρικό άτομο του αζώτου (N) περιβάλλεται από τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων εκ των οποίων, όμως, τα τρία είναι δεσμικά και το ένα ασύζευκτο. Εξαιτίας του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων, η γεωμετρική δομή του μορίου παραμορφώνεται και η γωνία H-N-H μειώνεται από την ιδανική τιμή των $109,28^\circ$ στην τιμή των $107,48^\circ$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.20.



Σχήμα 2.20. Παραμόρφωση της γεωμετρικής δομής του μορίου αμμωνίας εξαιτίας του ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων που περιέχει το άτομο αζώτου.

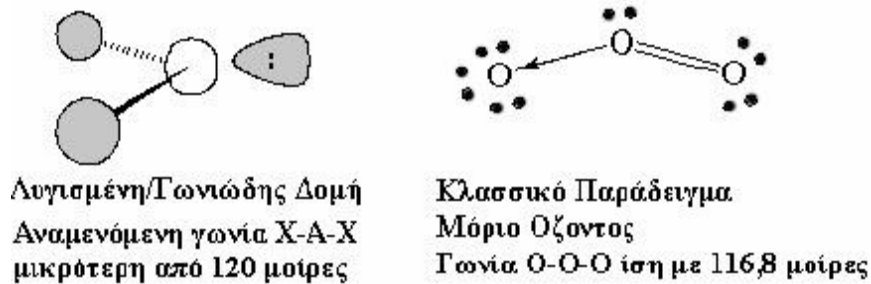
Το ίδιο συμβαίνει και στο μόριο του νερού, όπου το κεντρικό άτομο του οξυγόνου (O) περιβάλλεται από τέσσερα ζεύγη ηλεκτρονίων εκ των οποίων όμως τα δύο είναι δεσμικά και τα άλλα δύο ασύζευκτα. Εξαιτίας των ασύζευκτων ζευγών, η γεωμετρική δομή του μορίου παραμορφώνεται και η γωνία H-O-H μειώνεται από την ιδανική τιμή των $109,28^\circ$ στην τιμή των $104,27^\circ$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.21.



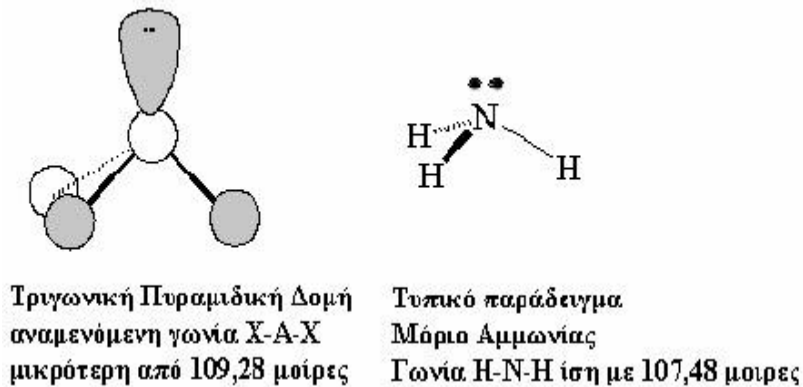
Σχήμα 2.21. Παραμόρφωση της γεωμετρικής δομής του μορίου νερού εξαιτίας των ασύζευκτων ζευγών ηλεκτρονίων που περιέχει το άτομο οξυγόνου.

Γενικά ισχύουν οι παρακάτω κανόνες για τη γεωμετρική δομή των μορίων στα οποία το κεντρικό άτομο περιέχει ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων:

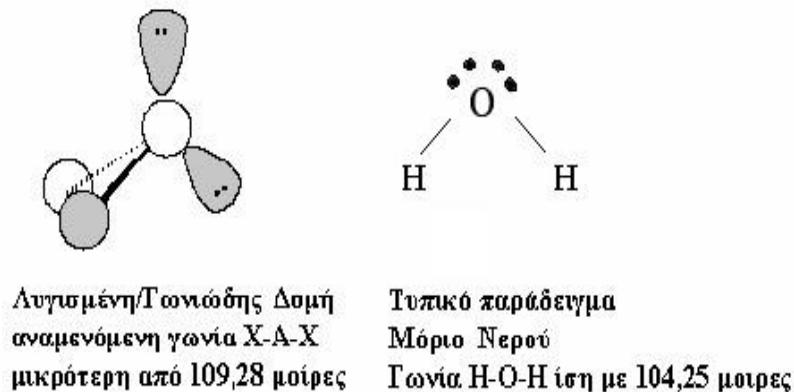
A. Μόρια της μορφής AX₂E₁ με ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων (E)



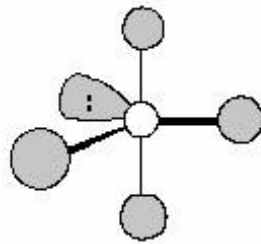
B. Μόρια της μορφής AX₃E₁ με ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων



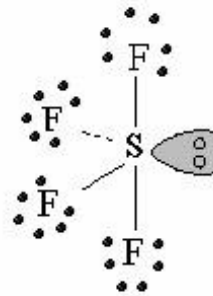
Γ. Μόρια της μορφής AX₂E₂ με δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων



Δ. Μόρια της μορφής AX₄E₁ με ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων

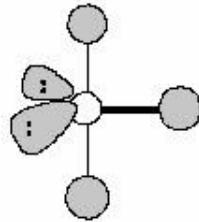


Δομή Τραμπάλας

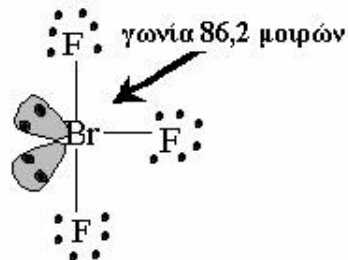


Τυπικό παράδειγμα
Μόριο τετραφθοριούχου θείου
Γωνία F-S-F κατά τη κατακόρυφη διεύθυνση ίση με 173 μοίρες
Γωνία F-S-F στο ισημερινό επίπεδο ίση με 102,6 μοίρες

Ε. Μόρια της μορφής AX₃E₂ με δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων

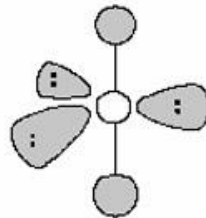


Δομή T

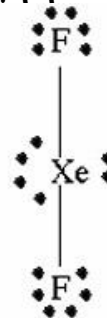


Τυπικό παράδειγμα
Μόριο τριφθοριούχου βρωμίου

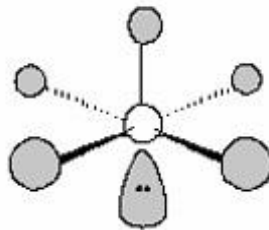
ΣΤ. Μόρια της μορφής AX₂E₃ με τρία ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων



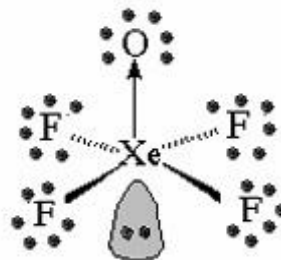
Γραμμική Δομή



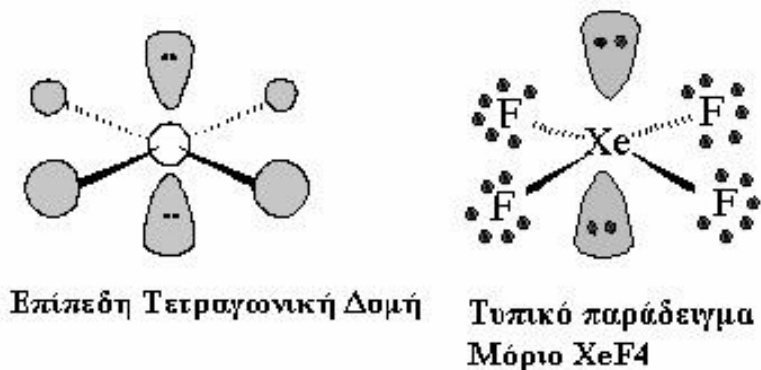
Ζ. Μόρια της μορφής AX₅E₁ με ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων



Τετραγωνική πυραμιδική μορφή



Τυπικό παράδειγμα
Μόριο XeOF₄

H. Μόρια της μορφής AX₄E₂ με δύο ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων

- Το μέγεθος των απωστικών δυνάμεων ανάμεσα στα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στο κεντρικό άτομο και τα άλλα άτομα. Τα μόρια NF₃ και NH₃ έχουν τετραεδρική δομή, όπου το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του κεντρικού ατόμου καταλαμβάνει τη μία κορυφή του τετραέδρου. Επειδή όμως το φθόριο είναι πολύ ηλεκτραρνητικό, έλκει τα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων ισχυρά προς το μέρος του και συνεπώς, αυτά βρίσκονται μακρύτερα από το κεντρικό άτομο N στο μόριο NF₃ παρά στο μόριο NH₃. Επομένως, η απόθεση ανάμεσα στα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων είναι ασθενέστερη στο μόριο NF₃ παρά στο μόριο NH₃ και γι' αυτό το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων προκαλεί μεγαλύτερη παραμόρφωση στη γεωμετρική δομή του NF₃ (γωνία F-N-F 102,30°) παρά στη δομή του μορίου NH₃ (γωνία H-N-H 107,48°).
- Τα ισοηλεκτρονικά μόρια, δηλαδή μόρια με ίσο αριθμό ηλεκτρονίων στη στοιβάδα σθένους του κεντρικού ατόμου, έχουν την ίδια γεωμετρική δομή. Για παράδειγμα, τα ιόντα BF₄⁻ και NH₄⁺ έχουν την ίδια τετραεδρική δομή με το μόριο του CH₄, γιατί το κεντρικό άτομό τους έχει οκτώ ηλεκτρόνια (τέσσερα δεσμικά ζεύγη ηλεκτρονίων).

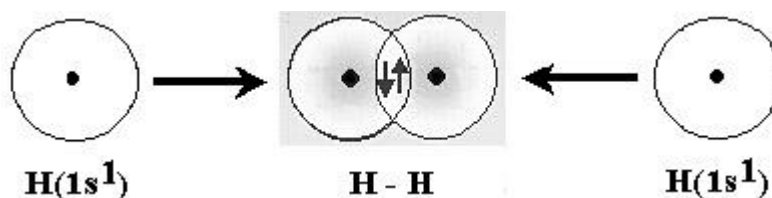
2.2.2.4. Θεωρία δεσμών σθένους (VB)

Η θεωρία Lewis σε συνδυασμό με τη θεωρία VSEPR αποτελούν ένα απλό και πρακτικό εργαλείο κατανόησης του ομοιοπολικού δεσμού και πρόβλεψης της γεωμετρίας των μορίων. Παρ' όλα αυτά, ο συνδυασμός των ανωτέρω θεωριών έχει πολλά κενά. Αδυνατεί να διασυνδέσει το σχήμα των μορίων με τα ατομικά τροχιακά των ατόμων και δεν εξηγεί πότε, πώς και γιατί σχηματίζεται ένας δεσμός. Σε όλα αυτά τα ερωτήματα θα μπορούσε να δοθεί μια απάντηση μέσω της κβαντομηχανικής θεώρησης του ομοιοπολικού δεσμού. Αυτό συνέβη για πρώτη φορά από τον Linus Pauling που δημιούργησε την θεωρία των δεσμών σθένους (Valence Bond Theory) και βραβεύθηκε με το βραβείο Νόμπελ χημείας το 1954. Η κλασική θεωρία Lewis αντιμετώπιζε τον ομοιοπολικό δεσμό ως το αποτέλεσμα του μοιράσματος ηλεκτρονικών ζευγών ανάμεσα στα άτομα που σχηματίζουν δεσμό. Η θεωρία δεσμών σθένους περιγράφει το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού ως το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης ή επικάλυψης των ατομικών τροχιακών (Orbital's overlap) των ατόμων που συμμετέχουν στο χημικό δεσμό. Η ιδέα του μοιράσματος ηλεκτρονικών ζευγών παραμένει ζωντανή στη θεωρία των δεσμών σθένους, μόνο που πλέον δίδεται μια μηχανιστική εξήγηση για αυτή. Το μοίρασμα ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται, όταν τα ατομικά τροχιακά των ατόμων που σχηματίζουν το χημικό δεσμό επικαλύπτονται μεταξύ τους κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να προκύπτει υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα στην περιοχή ανάμεσα στα άτομα του δεσμού (δεσμική περιοχή), όπως έχει αναλυθεί στην παράγραφο 2.1.

2.2.2.4.1. Απλοί δεσμοί σε διατομικά μόρια

Για να περιγράψουμε, σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, το σχηματισμό ομοιοπολικού δεσμού, πρέπει να γνωρίζουμε την ηλεκτρονική δομή και τα ατομικά τροχιακά των ατόμων που σχηματίζουν το χημικό δεσμό. Για να σχηματιστεί δεσμός, θα πρέπει δύο άτομα να προσεγγίσουν πολύ κοντά μεταξύ τους, έτσι ώστε να αλληλεπικαλυφθούν ατομικά τροχιακά παραπλήσιας ενέργειας που περιέχουν ηλεκτρόνια. Όσο μεγαλύτερη είναι η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών τόσο ισχυρότερος είναι ο ομοιοπολικός δεσμός.

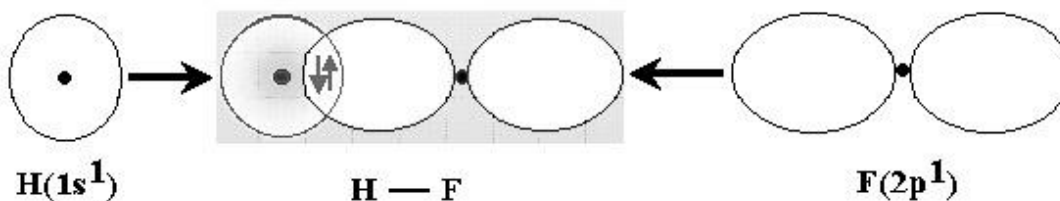
Το απλούστερο παράδειγμα σχηματισμού δεσμού με επικάλυψη ατομικών τροχιακών είναι αυτό του σχηματισμού του μορίου του H_2 . Κάθε άτομο υδρογόνου έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^1$, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο καταλαμβάνει το σφαιρικό τροχιακό $1s$. Η επικάλυψη των δύο $1s$ ατομικών τροχιακών επιτρέπει το σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων με αντιπαράλληλη στροφορμή και συνεπώς, το σχηματισμό ενός απλού ομοιοπολικού δεσμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.22.



Σχήμα 2.22. Σχηματισμός μορίου H_2 σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους.

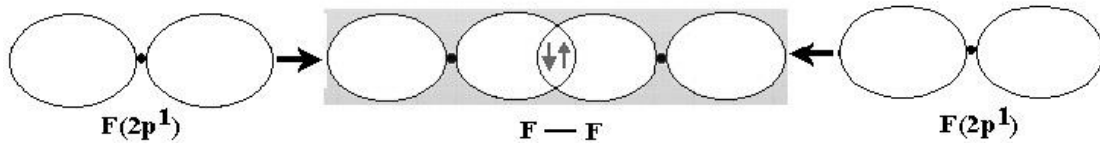
Όλοι οι δεσμοί αυτού του τύπου, όπου η περιοχή υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας περιβάλλει τον άξονα του δεσμού, ονομάζονται σ -δεσμοί. Ανάμεσα σε δύο άτομα μπορεί να σχηματιστεί μόνο ένας σ -δεσμός.

Εκτός από την επικάλυψη δύο s ατομικών τροχιακών, υπάρχουν και άλλοι τύποι αλληλεπίδρασης τροχιακών. Ένα s ατομικό τροχιακό και ένα p ατομικό τροχιακό, που περιέχουν ένα μονήρες ηλεκτρόνιο το καθένα, μπορούν να επικαλυφθούν μεταξύ τους δημιουργώντας ένα σ -δεσμό. Για παράδειγμα, ένα άτομο υδρογόνου ($1s^1$) είναι δυνατόν να ενωθεί με ένα άτομο φθορίου ($[He]2s^22p_x^22p_y^22p_z^1$) σχηματίζοντας το μόριο του υδροφθορίου (HF) με αλληλοεπικάλυψη του $1s$ ατομικού τροχιακού του υδρογόνου και του $2p_z$ ατομικού τροχιακού του φθορίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.23.



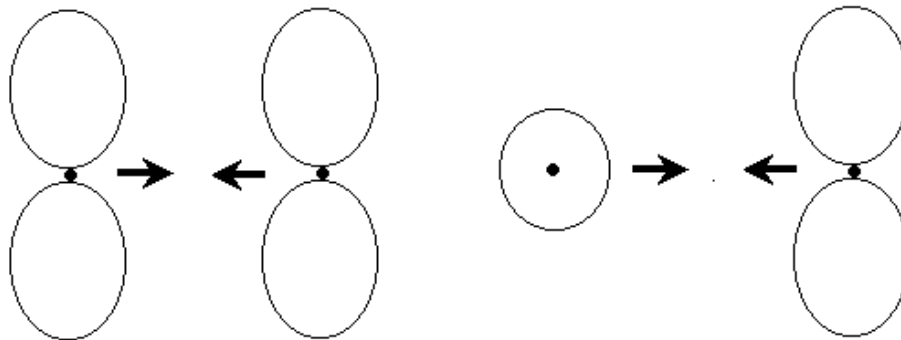
Σχήμα 2.23. Σχηματισμός μορίου HF σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους.

Με τον ίδιο ακριβώς τρόπο δύο p ατομικά τροχιακά που βρίσκονται στον ίδιο άξονα μπορούν να επικαλυφθούν δημιουργώντας ένα σ -δεσμό. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί ο σχηματισμός του μορίου του φθορίου με επικάλυψη των $2p$ ατομικών τροχιακών με μονήρη ηλεκτρόνια του φθορίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.24.



Σχήμα 2.24. Σχηματισμός μορίου F_2 σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους.

Γενικά, τα επικαλυπτόμενα ατομικά τροχιακά που σχηματίζουν χημικό δεσμό θα πρέπει να έχουν την ίδια συμμετρία σε σχέση με τον άξονα του δεσμού. Τα τρία p ατομικά τροχιακά ενός ατόμου, όπως είναι γνωστό, προσανατολίζονται στο χώρο σχηματίζοντας μεταξύ τους γωνία 90° . Για γεωμετρικούς λόγους, η αλληλεπίδραση s - p και p - p τροχιακών δεν οδηγεί σε σχηματισμό σ-δεσμού, όταν τα τροχιακά προσεγγίζονται μεταξύ τους σύμφωνα με τους τρόπους που απεικονίζονται στο σχήμα 2.25.



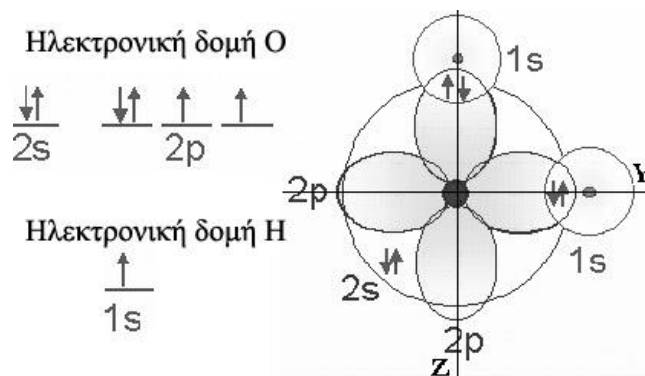
Αλληλεπίδραση p - p τροχιακών που δεν οδηγεί σε επικάλυψη και σχηματισμό σ-δεσμού

Αλληλεπίδραση s - p τροχιακών που δεν οδηγεί σε επικάλυψη και σχηματισμό σ-δεσμού

Σχήμα 2.25. Προσέγγιση ατομικών τροχιακών που δεν οδηγεί σε σχηματισμό σ-δεσμού.

2.2.2.4.2. Απλοί δεσμοί σε πολυατομικά μόρια – Υβριδισμός τροχιακών

Η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών, όπως έχει μέχρι τώρα παρουσιαστεί, δεν μπορεί να εξηγήσει τα μήκη των δεσμών και τη γεωμετρία των πολυατομικών μορίων. Πράγματι, αν αναλύσει κανείς το σχηματισμό του μορίου του νερού βάσει της επικάλυψης ατομικών τροχιακών, τότε θα καταλήξει στο συμπέρασμα ότι αναπτύσσονται δύο σ-δεσμοί ανάμεσα στο O ($1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$) ως κεντρικό άτομο και στα δύο άτομα H ($1s^1$). Δηλαδή, θα συμβεί αλληλεπίδραση $1s - 2p_y$ και $1s - 2p_z$ ατομικών τροχιακών, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.26.

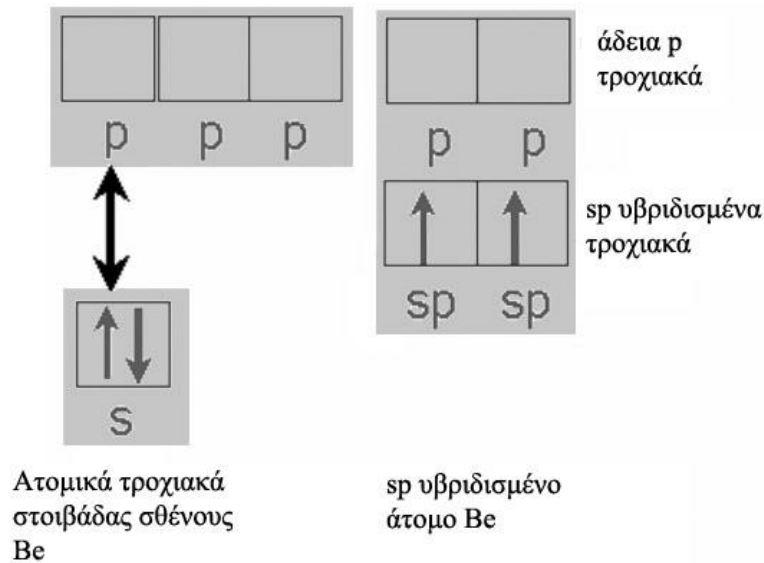


Σχήμα 2.26. Σχηματισμός νερού βάσει επικάλυψης ατομικών τροχιακών.

Σύμφωνα, λοιπόν, με την παραπάνω ανάλυση, η γωνία H – O – H που θα σχηματίζουν οι δύο δεσμοί θα συμπίπτει με τη γωνία των δύο p τροχιακών του οξυγόνου, δηλαδή θα είναι 90°, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.26. Αυτό βρίσκεται σε αντίθεση με την θεωρία VSEPR και την πραγματικότητα, σύμφωνα με τις οποίες η γωνία H – O – H στο μόριο του νερού επιβάλλεται να είναι 104,27°, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.21.

Επιπλέον, η θεωρία, όπως έχει αναπτυχθεί μέχρι τώρα, αποτυγχάνει να εξηγήσει τη γεωμετρία των μορίων που περιέχουν δεσμούς, οι οποίοι οφείλονται σε επικάλυψη διαφορετικών τύπων τροχιακών. Στο μεθάνιο (CH₄), για παράδειγμα, ο C (1s²2s²2p_x¹2p_y¹) πρέπει να σχηματίσει τέσσερις σ-δεσμούς με τέσσερα άτομα H (1s¹) με επικάλυψη τύπου s – s και s – p ατομικών τροχιακών. Είναι προφανές ότι οι τέσσερις δεσμοί C – H δεν μπορεί να είναι ισοδύναμοι, αφού προέρχονται από διαφορετικού τύπου επικάλυψη τροχιακών και η γωνία που θα σχηματίζουν, τουλάχιστον οι δύο δεσμοί που έχουν προκύψει από επικάλυψη τύπου s – p ατομικών τροχιακών, θα πρέπει να είναι 90°. Εν τούτοις, έχει αποδειχθεί ότι και οι τέσσερις δεσμοί είναι ισοδύναμοι μεταξύ τους και η γεωμετρία του μορίου είναι τετραεδρική με γωνίες H – C – H ίσες με 109,28°. Επιπλέον, υπάρχει σημαντική θεωρητική δυσκολία να εξηγηθεί ο τρόπος με τον οποίο τα δύο συζευγμένα ηλεκτρόνια του 2s τροχιακού γίνονται μονήρη για να μπορέσουν να επικαλυφθούν με τα 1s τροχιακά του υδρογόνου, κάθε ένα από τα οποία περιέχει ένα ηλεκτρόνιο. Συνεπώς, η θεωρία, όπως έχει αναπτυχθεί, χωλαίνει και έπρεπε να υποστεί μια σημαντική εξέλιξη. Αυτό συνέβη με την εισαγωγή της έννοιας του υβριδισμού (Hybridization).

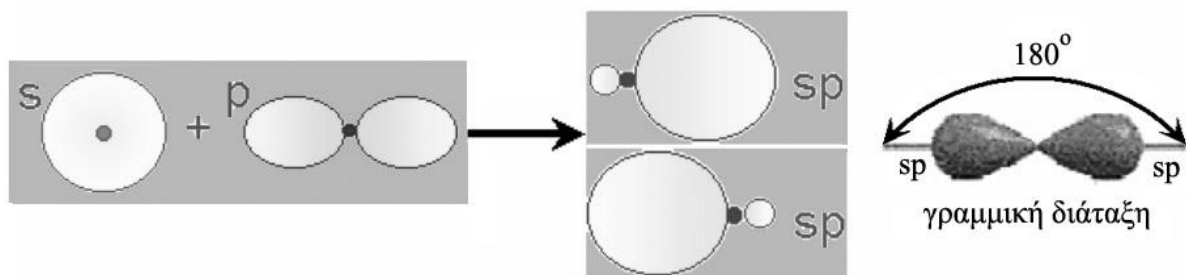
Υβριδισμός ονομάζεται η μείξη των ατομικών τροχιακών ενός ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων τροχιακών σε αυτό. Τα νέα αυτά τροχιακά ονομάζονται υβριδισμένα τροχιακά. Ο υβριδισμός εφαρμόζεται μόνο στα τροχιακά κάθε απλού ατόμου που βρίσκεται ενωμένο με ομοιοπολικό δεσμό σε ένα μόριο. Σύμφωνα με την κβαντομηχανική, ο υβριδισμός ορίζεται ως η σύνθεση των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν τα ατομικά τροχιακά, τα οποία εμπλέκονται σε δεσμούς. Η σύνθεση αυτή οδηγεί σε μια νέα πιθανή κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας γύρω από κάθε άτομο, που αντιπροσωπεύει τα υβριδισμένα ατομικά τροχιακά. Από ενεργειακή άποψη, ο υβριδισμός αντιπροσωπεύει την ανάμειξη υψηλής ενέργειας τροχιακών με χαμηλής ενέργειας τροχιακά με σκοπό τη δημιουργία υβριδισμένων τροχιακών ενδιάμεσης ενέργειας. Τα υβριδισμένα τροχιακά παραμένουν ατομικά τροχιακά, δηλαδή είναι προσανατολισμένα γύρω από έναν απλό πυρήνα και ο αριθμός τους ισούται πάντα με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών από τα οποία έχουν προκύψει. Ο υβριδισμός δρα σαν συνδετικός κρίκος ανάμεσα στη γεωμετρία των μορίων και τις ηλεκτρονικές δομές των ατόμων από τα οποία συντίθενται τα μόρια. Ας θεωρήσουμε σαν παράδειγμα το μόριο BeCl₂, το οποίο είναι γνωστό ότι έχει γραμμική γεωμετρική δομή (δες &2.2.2.2). Το άτομο του βηρυλλίου (Be) έχει ηλεκτρονική δομή 1s²2s², δηλαδή έχει στη στοιβάδα σθένους του δύο συζευγμένα ηλεκτρόνια στο 2s ατομικό τροχιακό. Πως είναι λοιπόν δυνατό ένα άτομο που έχει μόνο συζευγμένα ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους του να σχηματίζει δύο ισοδύναμους ομοιοπολικούς δεσμούς με δύο άτομα χλωρίου; Για να συμβεί αυτό, θα πρέπει με κάποιο τρόπο τα δύο ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους 2s του βηρυλλίου να γίνουν μονήρη. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω του υβριδισμού ενός s και ενός p τροχιακών κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να προκύψουν δύο υβριδισμένα sp τροχιακά ισοδύναμης ενέργειας, το καθένα από τα οποία περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.27.



Σχήμα 2.27. sp υβριδισμός στο άτομο βηρυλλίου.

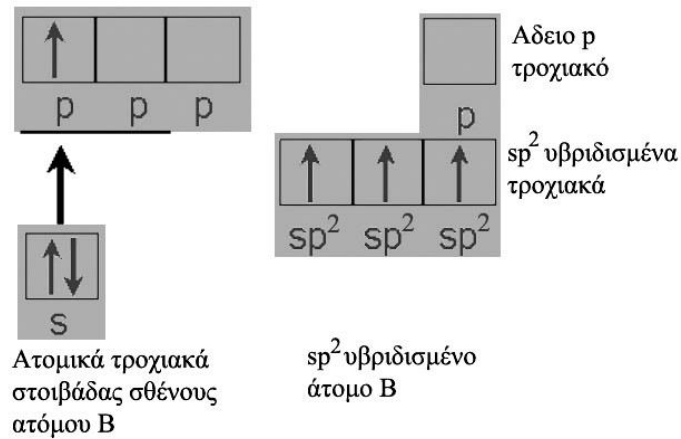
Στο σχήμα 2.27 απεικονίζονται μόνο τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του Be και όχι τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων, τα οποία δεν συμμετέχουν σε δεσμούς. Για το σχηματισμό του μορίου BeCl_2 λαμβάνει χώρα επικάλυψη των δύο sp υβριδισμένων τροχιακών του Be με τα δύο p ατομικά τροχιακά, που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια των ατόμων χλωρίου ($\text{Ne}3s^23p_x^23p_y^23p_z^1$) με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν δύο σ-ομοιοπολικοί δεσμοί.

Τα sp υβριδισμένα τροχιακά έχουν δύο λοβούς, ένα μεγάλο προς τη μία μεριά και ένα μικρό προς την άλλη μεριά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.28. Για λόγους όμως απλοποίησης, ο μικρός λοβός συνήθως παραλείπεται. Η αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα προς τη μία μεριά που εμφανίζουν τα sp υβριδισμένα τροχιακά τους επιτρέπει μεγαλύτερη επικάλυψη με άλλα τροχιακά και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς σε σχέση με τα p ατομικά τροχιακά. Ο προσανατολισμός στο χώρο των sp υβριδισμένων τροχιακών είναι γραμμικός, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.28. Συνεπώς, το μόριο του BeCl_2 είναι γραμμικό κατά τη θεωρία δεσμών σθένους και αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με τη θεωρία VSEPR όσο και με την πραγματικότητα.



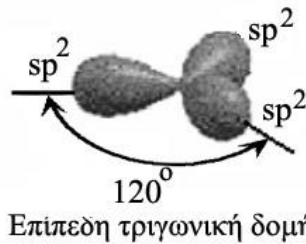
Σχήμα 2.28. Μορφή και διάταξη στο χώρο των sp υβριδισμένων τροχιακών.

Το άτομο του βορίου (B), με ηλεκτρονική δομή $1s^22s^22p^1$, σχηματίζει τρεις ισοδύναμους ομοιοπολικούς δεσμούς με το χλώριο στο μόριο BCl_3 . Για να σχηματίσει αυτούς τους δεσμούς σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, θα πρέπει να λάβει χώρα υβριδισμός ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών στο άτομο του βορίου και να σχηματιστούν τρία ισοδύναμα sp^2 υβριδισμένα τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.29.



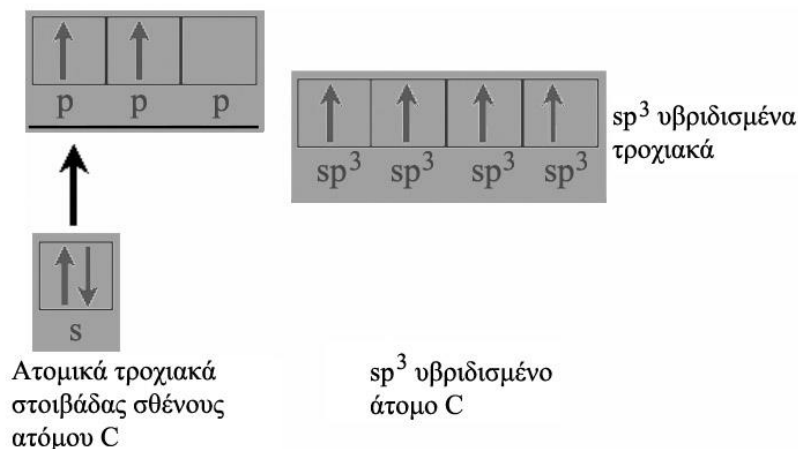
Σχήμα 2.29. sp² υβριδισμός στο άτομο βορίου.

Για το σχηματισμό του μορίου BCl₃ λαμβάνει χώρα επικάλυψη των τριών sp² υβριδισμένων τροχιακών του B με τα τρία p ατομικά τροχιακά που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια των ατόμων χλωρίου (Ne3s²3p^x23p^y23p^z1) με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τρεις σ-ομοιοπολικοί δεσμοί. Ο γεωμετρία στο χώρο των sp² υβριδισμένων τροχιακών είναι επίπεδη τριγωνική με τους άξονες τους να σχηματίζουν γωνία 120°, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.30. Συνεπώς, το μόριο του BCl₃, κατά τη θεωρία δεσμών σθένους, έχει επίπεδη τριγωνική δομή στο χώρο και αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με τη θεωρία VSEPR όσο και με την πειραματική παρατήρηση.



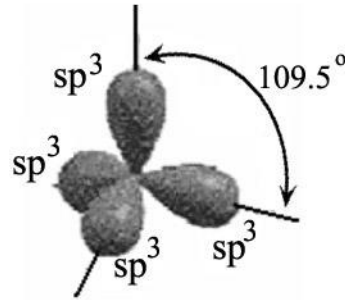
Σχήμα 2.30. Διάταξη στο χώρο των sp² υβριδισμένων τροχιακών.

Το άτομο του άνθρακα (C), με ηλεκτρονική δομή 1s²2s²2p², σχηματίζει τέσσερις ισοδύναμους ομοιοπολικούς δεσμούς με το χλώριο στο μόριο CCl₄. Για να σχηματίσει αυτούς τους δεσμούς, σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, θα πρέπει να λάβει χώρα υβριδισμός ενός s και τριών p ατομικών τροχιακών στο άτομο του άνθρακα και να σχηματιστούν τέσσερα ισοδύναμα sp³ υβριδισμένα τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.31.



Σχήμα 2.31. sp³ υβριδισμός στο άτομο άνθρακα

Για το σχηματισμό του μορίου CCl_4 λαμβάνει χώρα επικάλυψη των τεσσάρων sp^3 υβριδισμένων τροχιακών του C με τα τέσσερα p ατομικά τροχιακά που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια των ατόμων χλωρίου ($\text{Ne}3s^23p_x^23p_y^23p_z^1$), με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν τέσσερις σ-ομοιοπολικοί δεσμοί. Ο γεωμετρία στο χώρο των sp^3 υβριδισμένων τροχιακών είναι τετραεδρική με τους άξονές τους να σχηματίζουν γωνία $109,47^\circ$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.32. Συνεπώς, το μόριο του CCl_4 , κατά τη θεωρία δεσμών σθένους, έχει τετραεδρική γεωμετρική δομή στο χώρο και αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με τη θεωρία VSEPR όσο και με την πειραματική παρατήρηση.



Τετραεδρική Δομή

Σχήμα 2.32. Διάταξη στο χώρο των sp^3 υβριδισμένων τροχιακών.

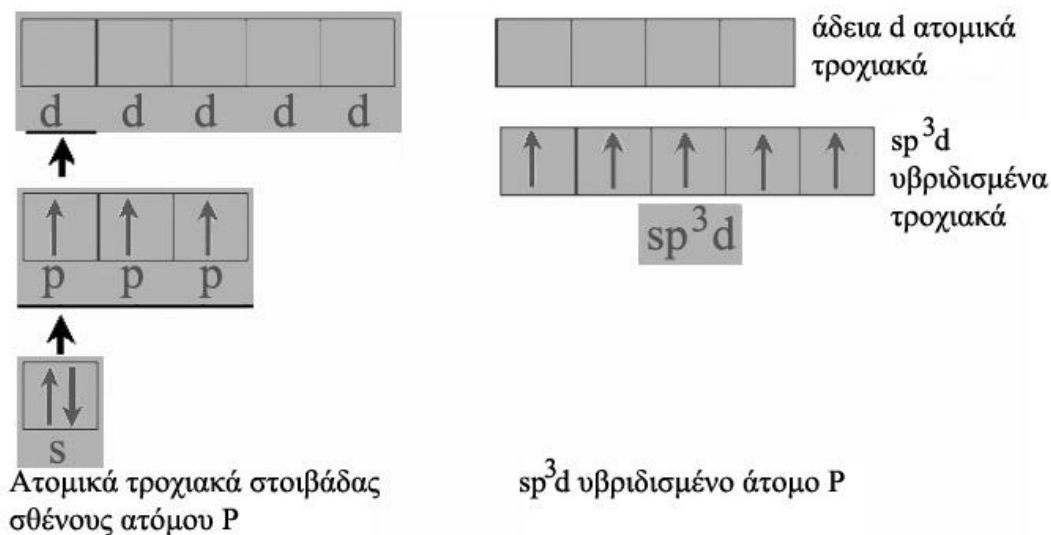
Ο υβριδισμός ανάμεσα σε s και p ατομικά τροχιακά οδηγεί πάντα σε μια από τις γεωμετρίες που αναφέρθηκαν παραπάνω (γραμμική, επίπεδη τριγωνική και τετραεδρική). Τα υβριδισμένα τροχιακά μπορεί να καταλαμβάνονται και από ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, τα οποία δεν συμμετέχουν σε δεσμούς. Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζεται στην περίπτωση του νερού, όπου το άτομο του οξυγόνου υφίσταται sp^3 υβριδισμό, αλλά δύο από τα υβριδισμένα του τροχιακά καταλαμβάνονται από ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων και στην περίπτωση της αμμωνίας, όπου το άτομο του αζώτου υφίσταται sp^3 υβριδισμό, αλλά ένα από τα υβριδισμένα του τροχιακά καταλαμβάνεται από ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων (σχήμα 2.33).



Σχήμα 2.33. s – p υβριδισμοί με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων.

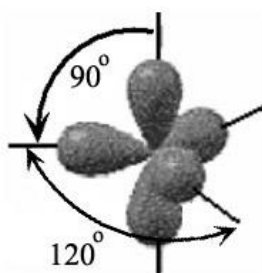
Τα s και p ατομικά τροχιακά οποιουδήποτε ατόμου είναι δυνατόν να σχηματίσουν το πολύ τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά. Συνεπώς, τα άτομα της δεύτερης περιόδου του περιοδικού πίνακα που έχουν μόνο s και p ατομικά τροχιακά διατηρούν τη δυνατότητα να σχηματίσουν το μέγιστο τέσσερα υβριδισμένα τροχιακά και επομένως, όχι παραπάνω από τέσσερις σ-ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα άτομα που ανήκουν σε όλες τις άλλες περιόδους μπορούν να σχηματίσουν μεγαλύτερο αριθμό ομοιοπολικών δεσμών, γιατί διαθέτουν εκτός των s, p ατομικών τροχιακών

και d ατομικά τροχιακά για υβριδισμό. Για παράδειγμα, το άτομο του φωσφόρου (P), με ηλεκτρονική δομή $[\text{Ne}]3s^23p^3$, σχηματίζει πέντε ισοδύναμους ομοιοπολικούς δεσμούς με το φθόριο ($[\text{He}]2s^22p^5$) στο μόριο PF_5 . Για να σχηματίσει αυτούς τους δεσμούς σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, θα πρέπει να λάβει χώρα υβριδισμός ενός s, τριών p και ενός d ατομικών τροχιακών στο άτομο του φωσφόρου και να σχηματιστούν πέντε ισοδύναμα sp^3d υβριδισμένα τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.34.



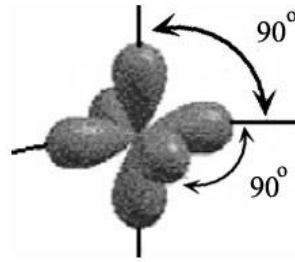
Σχήμα 2.34. sp^3d υβριδισμός στο άτομο φωσφόρου.

Για το σχηματισμό του μορίου PF_5 λαμβάνει χώρα επικάλυψη των πέντε sp^3d υβριδισμένων τροχιακών του P με τα πέντε p ατομικά τροχιακά που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια των ατόμων φθορίου με αποτέλεσμα να δημιουργηθούν πέντε σ-ομοιοπολικοί δεσμοί. Ο γεωμετρία στο χώρο των sp^3d υβριδισμένων τροχιακών είναι τριγωνική διπυραμιδική με τους άξονες τους να σχηματίζουν γωνίες 90° , 120° και 180° , όπως φαίνεται στο σχήμα 2.35. Συνεπώς, το μόριο του PF_5 , κατά τη θεωρία δεσμών σθένους, έχει τριγωνική διπυραμιδική γεωμετρική δομή στο χώρο και αυτό βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία τόσο με τη θεωρία VSEPR όσο και με την πειραματική παρατήρηση.



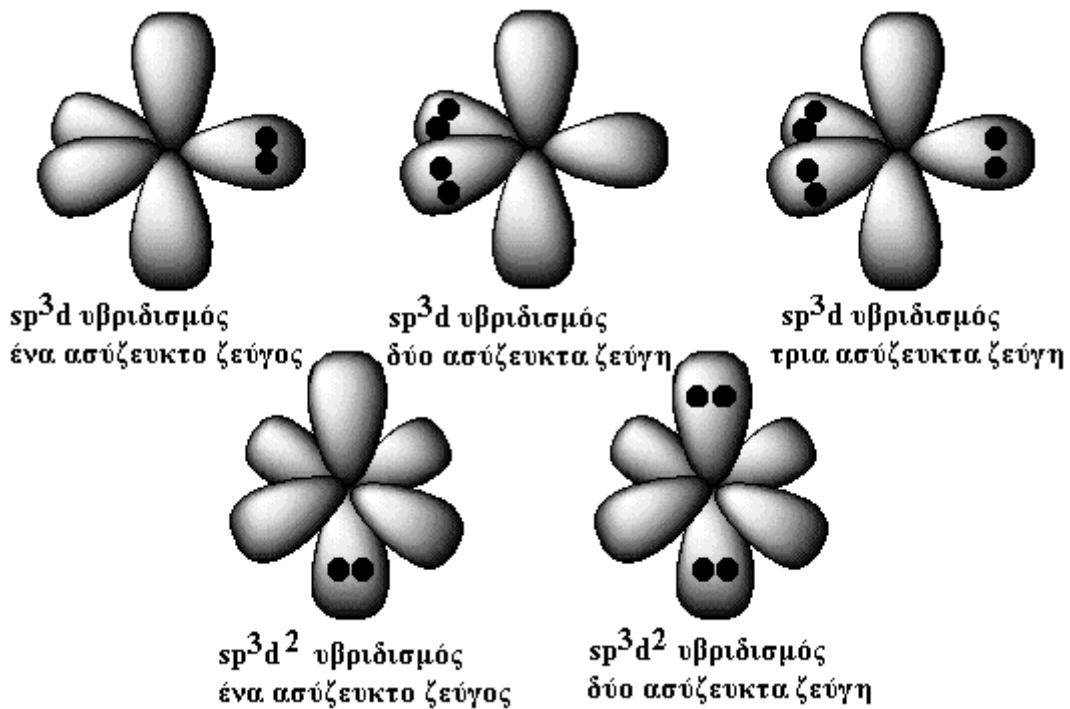
Σχήμα 2.35. Διάταξη στο χώρο των sp^3d υβριδισμένων τροχιακών.

Ακολουθώντας την ίδια πορεία ανάλυσης προκύπτει ότι, για να σχηματιστεί το μόριο SF_6 , πρέπει στο κεντρικό άτομο του S να λάβει χώρα υβριδισμός ενός s, τριών p και δύο d ατομικών τροχιακών και να σχηματιστούν έξι ισοδύναμα sp^3d^2 υβριδισμένα τροχιακά, η γεωμετρική διάταξη των οποίων στο χώρο είναι οκταεδρική σχηματίζοντας γωνίες 90° , όπως φαίνεται στο 2.36.



Σχήμα 2.36. Διάταξη στο χώρο των sp^3d^2 υβριδισμένων τροχιακών.

Τα υβριδισμένα sp^3d και sp^3d^2 τροχιακά ενδέχεται να καταλαμβάνονται, όπως έχει προαναφερθεί, και από ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων, η γεωμετρία των οποίων δίνεται στο σχήμα 2.37. Στον sp^3d υβριδισμό τα ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων καταλαμβάνουν κατά προτίμηση τα υβριδισμένα τροχιακά του ισημερινού επιπέδου, ενώ στον sp^3d^2 υβριδισμό καταλαμβάνουν κατά προτίμηση τα υβριδισμένα τροχιακά του κατακόρυφου επιπέδου.

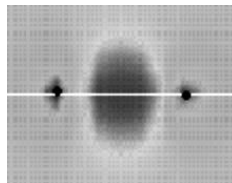


Σχήμα 2.37. $s - p - d$ υβριδισμοί με ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων.

Ο υβριδισμός, όπως έχει αναλυθεί μέχρι τώρα, φαίνεται να εστιάζεται μόνο στο κεντρικό άτομο του μορίου. Στην πραγματικότητα, ο σχηματισμός των μορίων θα μπορούσε να εξηγηθεί το ίδιο ικανοποιητικά, εάν ο κάθε δεσμός σχηματιζόταν με επικάλυψη υβριδισμένων τροχιακών τόσο του κεντρικού όσο και του άλλου ατόμου που συμμετέχει στο δεσμό. Η διαδικασία αυτή είναι πολύπλοκη και δεν έχει να προσφέρει κάτι παραπάνω στην κατανόηση της θεωρίας δεσμών σθένους.

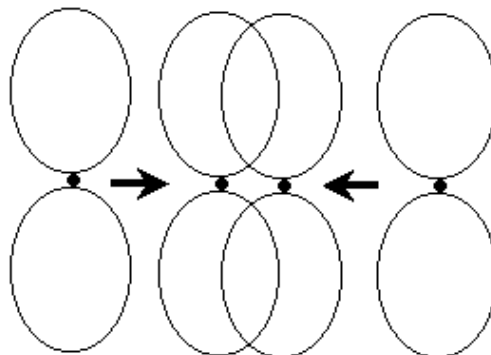
2.2.2.4.3. Πολλαπλοί ομοιοπολικοί δεσμοί

Μέχρι τώρα έχουμε αναλύσει μόνο τους απλούς ομοιοπολικούς δεσμούς, οι οποίοι ονομάζονται σ-δεσμοί και το χαρακτηριστικό τους είναι ότι η ηλεκτρονική τους πυκνότητα βρίσκεται συμμετρικά κατανεμημένη κατά μήκος του άξονα του δεσμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.38.



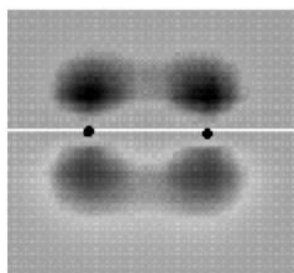
Σχήμα 2.38. Κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας σε σ-ομοιοπολικό δεσμό.

Δύο p ατομικά τροχιακά μπορούν να προσεγγιστούν όχι μόνο κατά την αξονική τους διεύθυνση, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.24, αλλά και παράλληλα μεταξύ τους, έτσι ώστε και οι δύο λοβοί τους να επικαλυφθούν, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.39. Ο δεσμός που σχηματίζεται με αυτόν τον τρόπο ονομάζεται π-δεσμός, είναι ασταθής και δεν διαθέτει αυτοτέλεια.



Σχήμα 2.39. Επικάλυψη δύο p ατομικών τροχιακών και σχηματισμός π-δεσμού.

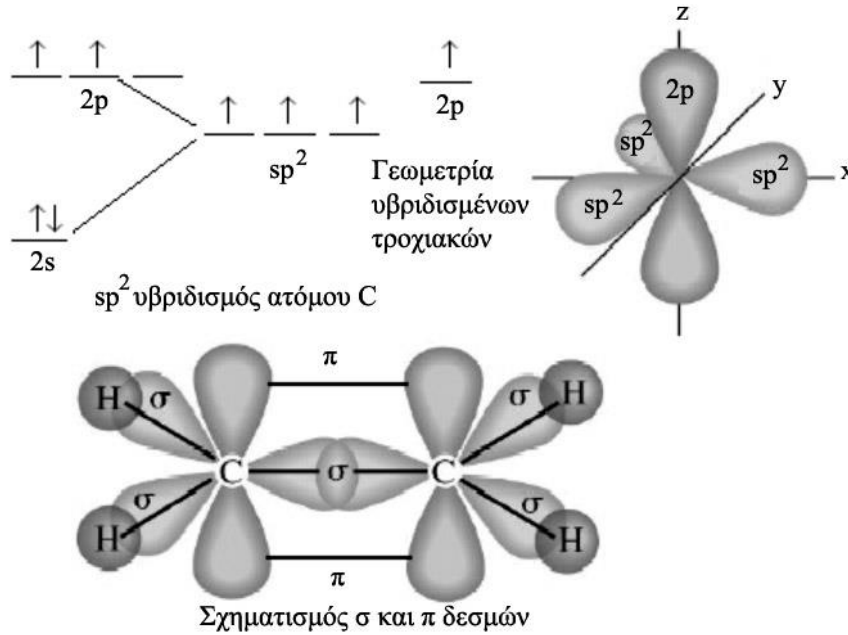
Το χαρακτηριστικό του π-δεσμού είναι ότι η ηλεκτρονική του πυκνότητα συγκεντρώνεται εκατέρωθεν του άξονα του δεσμού και πάντα υπάρχει ένα επίπεδο μηδενικής ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά μήκος του άξονα του δεσμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.40. Υπάρχει δυνατότητα σχηματισμού ενός π-δεσμού από την αλληλεπίδραση ατομικών τροχιακών με δύο λοβούς, δηλαδή p – p, p – d και d – d ατομικών τροχιακών.



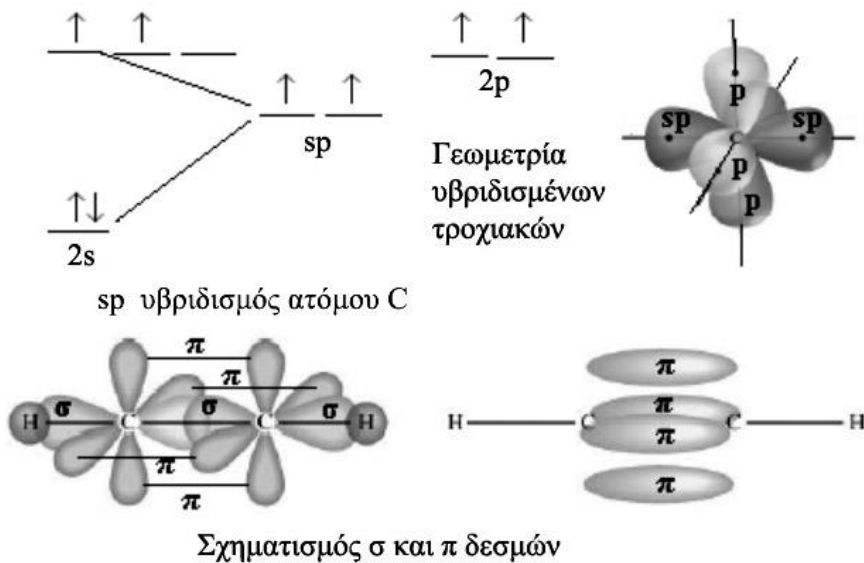
Σχήμα 2.40. Κατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας π-δεσμού.

Οι πολλαπλοί ομοιοπολικοί δεσμοί είναι το αποτέλεσμα του ταυτόχρονου σχηματισμού σ και π-δεσμών ανάμεσα στα δύο ίδια άτομα. Ο διπλός ομοιοπολικός δεσμός είναι το αποτέλεσμα του σχηματισμού ενός σ και ενός π-δεσμών ανάμεσα σε δύο άτομα (σχήμα 2.41), ενώ ο τριπλός ομοιοπολικός δεσμός είναι το αποτέλεσμα του σχηματισμού ενός σ και δύο π-δεσμών ανάμεσα σε δύο άτομα (σχήμα 2.42). Οι σ-δεσμοί είναι ισχυρότεροι και παρέχουν το μεγαλύτερο μέρος της δύναμης που κρατάει τα άτομα μαζί. Η γεωμετρία του μορίου καθορίζεται αποκλειστικά από τους

σ-δεσμούς και οι π-δεσμοί απλώς βρίσκονται εκατέρωθεν των αξόνων των σ-δεσμών. Στο σχήμα 2.41 δίδεται η δομή του μορίου $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους. Στο αιθυλένιο, κάθε άτομο άνθρακα υφίσταται sp^2 υβριδισμό με αποτέλεσμα να περιβάλλεται από 3 υβριδισμένα sp^2 τροχιακά με επίπεδη τριγωνική δομή και ένα p ατομικό τροχιακό προσανατολισμένο κάθετα στο επίπεδο των υβριδισμένων τροχιακών. Τα δύο υβριδισμένα τροχιακά κάθε ατόμου C επικαλύπτονται με τα s τροχιακά των υδρογόνων σχηματίζοντας δύο σ-δεσμούς, ενώ το τρίτο υβριδισμένο τροχιακό επικαλύπτεται με το υβριδισμένο τροχιακό του άλλου ατόμου C σχηματίζοντας ένα σ-δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Όμως, λόγω της γεωμετρίας του μορίου, επικαλύπτονται παράλληλα τα p ατομικά τροχιακά των δύο ατόμων άνθρακα σχηματίζοντας και έναν π-δεσμό ανάμεσα τους. Συνεπώς, τα δύο άτομα άνθρακα συνδέονται με ένα σ και έναν π-δεσμό, άρα έχει αναπτυχθεί ένας διπλός δεσμός μεταξύ τους.



Σχήμα 2.41. Διπλός δεσμός στο μόριο του αιθυλενίου.



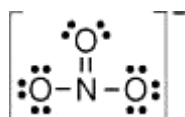
Σχήμα 2.42. Τριπλός δεσμός στο μόριο του ακετυλενίου.

Στο σχήμα 2.42 δίνεται η δομή του μορίου $\text{CH} \equiv \text{CH}$ σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους. Στο ακετυλένιο, κάθε άτομο άνθρακα υφίσταται sp υβριδισμό με αποτέλεσμα να περιβάλλεται από 2 υβριδισμένα sp τροχιακά με γραμμική γεωμετρική δομή και δύο p ατομικά τροχιακά που βρίσκονται σε επίπεδο κάθετο στον άξονα των sp υβριδισμένων τροχιακών. Το ένα υβριδισμένο τροχιακό κάθε ατόμου C επικαλύπτεται με το s τροχιακό του υδρογόνου σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό, ενώ το δεύτερο υβριδισμένο τροχιακό επικαλύπτεται με το υβριδισμένο τροχιακό του άλλου ατόμου C σχηματίζοντας ένα σ -δεσμό ανάμεσα στα άτομα άνθρακα. Όμως, λόγω της γεωμετρίας του μορίου, επικαλύπτονται παραλλήλως τα p ατομικά τροχιακά των δύο ατόμων άνθρακα σχηματίζοντας επιπλέον και δύο π -δεσμούς ανάμεσα τους. Συνεπώς, τα δύο άτομα άνθρακα συνδέονται με ένα σ και δύο π -δεσμούς, δηλαδή έχει αναπτυχθεί ένας τριπλός δεσμός μεταξύ τους.

Εξαιτίας του τρόπου σχηματισμού των πολλαπλών δεσμών, τα άτομα που συνδέονται με πολλαπλούς δεσμούς δεν έχουν ελευθερία περιστροφής γύρω από τον άξονα του δεσμού. Η περιστροφή θα κατέστρεφε τον προσανατολισμό στο χώρο των p τροχιακών, θα τα καθιστούσε μη παράλληλα και συνεπώς, δεν θα επέτρεπε την ανάπτυξη των π -δεσμών που είναι άκρως απαραίτητη για τη δημιουργία των πολλαπλών ομοιοπολικών δεσμών.

2.2.2.4.3.1. Μεσομέρεια

Η θεωρία δεσμών σθένους, που αντιμετωπίζει το σχηματισμό δεσμών σαν το αποτέλεσμα της επικάλυψης τροχιακών γειτονικών ατόμων, θα πρέπει να τροποποιηθεί για να εξηγήσει το σχηματισμό δεσμών σε μόρια που εμφανίζουν το φαινόμενο της μεσομέρειας (resonance). Το φαινόμενο της μεσομέρειας εμφανίζεται σε μόρια στα οποία είναι δυνατόν να γραφούν περισσότερες από μία δομές Lewis, οι οποίες εξηγούν τη δομή του μορίου. Για παράδειγμα, μια λογική δομή Lewis για το νιτρικό ανιόν, NO_3^- , δίνεται στο σχήμα 2.43.

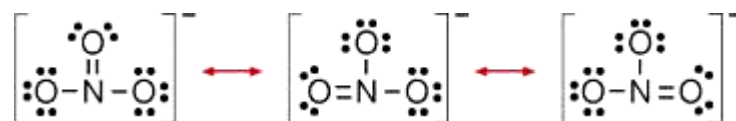


Σχήμα 2.43. Δομή Lewis για το νιτρικό ανιόν (NO_3^-)

Το κεντρικό άτομο αζώτου σχηματίζει ένα διπλό ομοιοπολικό δεσμό (αμοιβαία συνεισφορά ζεύγους ηλεκτρονίων) με το ένα άτομο οξυγόνου, έναν ημιπολικό δεσμό με το άλλο άτομο οξυγόνου (μονομερής εισφορά ζεύγους ηλεκτρονίων) και έναν απλό ομοιοπολικό δεσμό με το τρίτο άτομο οξυγόνου, το οποίο, όμως, έχει αποκτήσει από κάποιο άλλο άτομο ένα επιπλέον ηλεκτρόνιο και γι' αυτό το συνολικό πολυατομικό συγκρότημα είναι αρνητικά φορτισμένο. Εάν η δομή αυτή ήταν σωστή, τότε το νιτρικό ανιόν θα είχε ένα δεσμό (το διπλό δεσμό) που θα ήταν μικρότερος σε μήκος και ισχυρότερος, δηλαδή θα απαιτούσε περισσότερη ενέργεια για να διασπαστεί σε σχέση με τους άλλους δύο απλούς δεσμούς. Τα πειραματικά αποτελέσματα, όμως, αποδεικνύουν ότι και οι τρεις δεσμοί στο νιτρικό ανιόν είναι ισοδύναμοι, δηλαδή έχουν μήκος ανάμεσα σε αυτό του απλού και διπλού δεσμού και είναι ισχυρότεροι του απλού αλλά ασθενέστεροι του διπλού δεσμού.

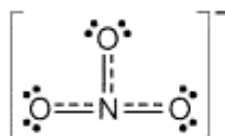
Η τροποποιημένη θεωρία δεσμών σθένους μας επιτρέπει να αντιμετωπίζουμε μόρια και πολυατομικά ιόντα που εμφανίζουν το φαινόμενο της μεσομέρειας σαν αυτά να ήταν ικανά να μεταπίπτουν συνεχώς ανάμεσα σε δύο ή περισσότερες πιθανές δομές, οι οποίες ονομάζονται μεσομερείς δομές. Για την περίπτωση του νιτρικού ανιόντος, οι μεσομερείς δομές φαίνονται στο

σχήμα 2.44. Οι μεσομερείς δομές διαχωρίζονται μεταξύ τους με διπλό βέλος, το οποίο δείχνει ότι υπάρχει συνεχής μετάπτωση (συντονισμός) από τη μια δομή στην άλλη.



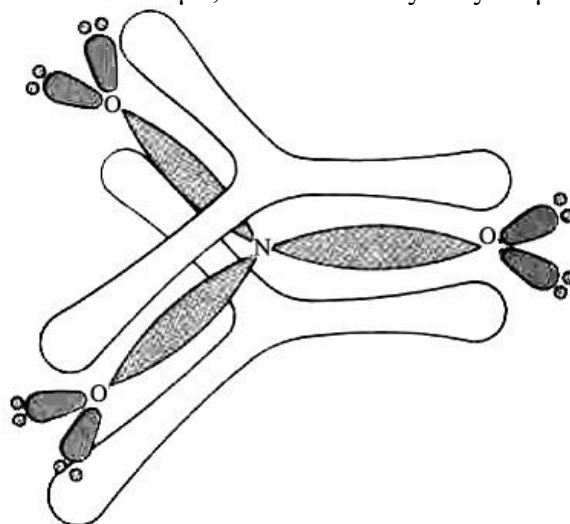
Σχήμα 2.44. Μετάπτωση ανάμεσα στις μεσομερείς δομές του νιτρικού ανιόντος.

Είναι πολύ σημαντικό να τονιστεί σε αυτό το σημείο ότι στην πραγματικότητα δεν συμβαίνει η μετάπτωση που απεικονίζεται στο σχήμα 2.44. Αυτό που εικονίζεται είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για να περιγραφεί ικανοποιητικά το φαινόμενο της μεσομέρειας. Στην πραγματικότητα, το νιτρικό ιόν συμπεριφέρεται σαν να είναι ένα μείγμα των τριών μεσομερών δομών. Αυτό το μείγμα των τριών μεσομερών δομών ονομάζεται υβριδισμένη μεσομερής δομή (resonance hybrid) και συμβολίζεται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.45.



Σχήμα 2.45. Υβριδισμένη μεσομερής δομή νιτρικού ανιόντος.

Για να επιτευχθεί μια απλή δομή για το νιτρικό ανιόν και γενικά για όλα τα μόρια που εμφανίζουν το φαινόμενο της μεσομέρειας, θα πρέπει τα ηλεκτρόνια των μη υβριδισμένων p ατομικών τροχιακών του αζώτου (που έχει, όπως είναι προφανές υποστεί sp^2 υβριδισμό) να αλλάξουν προσανατολισμό στο χώρο και να καταλάβουν μια περιοχή πολύ μεγαλύτερη, που εκτείνεται ανάμεσα στα τρία άτομα οξυγόνου (delocalized electrons), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.46. Αυτό έχει ως συνέπεια την ανάπτυξη ενός διεσπαρμένου συστήματος π -δεσμών (εξαπλωμένος π -δεσμός) ανάμεσα στο άτομο αζώτου και τα τρία άτομα οξυγόνου που σε συνδυασμό με τους τρεις απλούς σ -δεσμούς ανάμεσα στα ίδια άτομα, καθιστά όλους τους δεσμούς $N - O$ ισοδύναμους.



Σχήμα 2.46. Εξάπλωση της ηλεκτρονικής πυκνότητας των μη υβριδισμένων p ατομικών τροχιακών του αζώτου στο νιτρικό ιόν.

2.2.2.5. Θεωρία μοριακών τροχιακών (ΜΟ)

Σύμφωνα με τη θεωρία δεσμών σθένους, το μόριο δομείται από άτομα, τα ηλεκτρόνια των οποίων καταλαμβάνουν ατομικά τροχιακά. Τα ατομικά τροχιακά μπορεί να είναι υβριδισμένα ή μη υβριδισμένα. Ανεξαρτήτως του εάν έχουν υποστεί ή όχι υβριδισμό, τα ατομικά τροχιακά ενός ατόμου επικαλύπτονται με τα ατομικά τροχιακά ενός άλλου ατόμου δημιουργώντας ισχυρούς χημικούς δεσμούς. Κατά τη διαδικασία αυτή, τα ατομικά τροχιακά (υβριδισμένα ή μη) θεωρείται ότι διατηρούν την οντότητά τους, δηλαδή συνεχίζουν να υφίστανται ακόμα και όταν τα άτομα έχουν χημικά συζευχθεί μέσα στα μόρια.

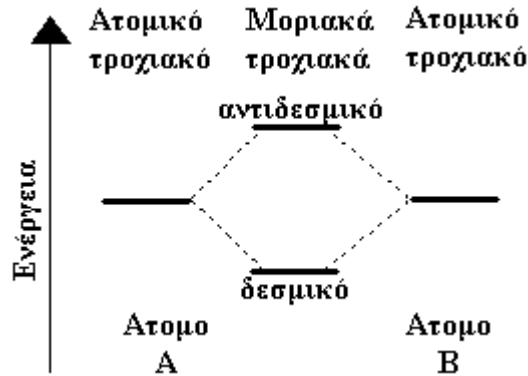
Η θεωρία μοριακών τροχιακών, όπως και η θεωρία δεσμών σθένους, προσπαθεί να εξηγήσει τη δημιουργία χημικών δεσμών βάσει της ηλεκτρονικής δομής των ατόμων και της κβαντομηχανικής θεωρίας. Η θεμελιώδης διαφορά ανάμεσα στις δύο θεωρίες έγκειται στο γεγονός ότι η θεωρία μοριακών τροχιακών δέχεται ότι η επικάλυψη των ατομικών τροχιακών οδηγεί στο σχηματισμό νέων τροχιακών, τα οποία ονομάζονται μοριακά τροχιακά, επειδή ανήκουν πλέον και στα δύο άτομα που ενώνονται με χημικό δεσμό. Το μοριακό τροχιακό, σε πλήρη αντιστοιχία με τα ατομικά τροχιακά, περιγράφει το χώρο της εγγύτερης περιοχής δύο πυρήνων που έχουν ενωθεί με χημικό δεσμό, μέσα στον οποίο είναι πολύ πιθανό να απαντά ένα ηλεκτρόνιο συγκεκριμένης ενέργειας. Όπως τα ατομικά τροχιακά περιγράφονται μαθηματικά από μια κυματοσυνάρτηση που αποτελεί λύση της κυματικής εξίσωσης Schrödinger, έτσι και τα μοριακά τροχιακά περιγράφονται από μια κυματοσυνάρτηση, η οποία αποτελεί γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των ατομικών τροχιακών από τα οποία έχουν προκύψει. Συνεπώς, η θεωρία μοριακών τροχιακών δέχεται ότι τα ατομικά τροχιακά χάνουν την οντότητα τους μετά την αλληλεπίδραση τους, δηλαδή δεν υφίστανται πλέον, όταν τα άτομα έχουν χημικά συζευχθεί μέσα στο μόριο.

2.2.2.5.1. Μοριακά τροχιακά και ενεργειακά επίπεδα

Κατά το σχηματισμό χημικού δεσμού λαμβάνει χώρα αλληλεπίδραση ατομικών τροχιακών κατά τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματιστεί ίσος αριθμός μοριακών τροχιακών με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συμμετείχαν στην αλληλεπίδραση. Για παράδειγμα, όταν δύο άτομα, καθένα από τα οποία διαθέτει δύο ατομικά τροχιακά ενώνονται χημικά μεταξύ τους, τότε σχηματίζονται τέσσερα μοριακά τροχιακά που περιβάλλουν τα συζευγμένα άτομα. Τα ηλεκτρόνια των ατομικών τροχιακών γεμίζουν τα μοριακά τροχιακά που έχουν προκύψει χωρίς να είναι αναγκαίο να γεμίσουν όλα τα μοριακά τροχιακά. Δηλαδή, στα μόρια, τα οποία δημιουργούνται, ενδέχεται να υπάρχουν και κενά μοριακά τροχιακά.

Ένα πολύ σπουδαίο χαρακτηριστικό της θεωρίας μοριακών τροχιακών είναι ότι η διαδικασία σχηματισμού μοριακών τροχιακών από ατομικά τροχιακά υπακούει στην αρχή διατήρησης της ενέργειας. Για το σχηματισμό δύο μοριακών τροχιακών πρέπει να συνδυαστούν δύο ατομικά τροχιακά ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας κατά τέτοιο τρόπο, ώστε οι κυματοσυναρτήσεις τους είτε να ενισχυθούν είτε να εξουδετερωθούν. Στην πρώτη περίπτωση έχουμε το σχηματισμό ενός δεσμικού μοριακού τροχιακού, (bonding molecular orbital), το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας του οποίου βρίσκεται ανάμεσα στους πυρήνες των συζευγμένων ατόμων. Κάθε δεσμικό μοριακό τροχιακό έχει πάντα μικρότερη ενέργεια από την ενέργεια καθενός από τα ατομικά τροχιακά από τα οποία έχει προκύψει. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε το σχηματισμό ενός αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού (antibonding molecular orbital), το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονικής πυκνότητας του οποίου βρίσκεται εκτός του χώρου, ανάμεσα στους πυρήνες των συζευγμένων ατόμων. Η ενέργεια του αντιδεσμικού μοριακού τροχιακού είναι

υψηλότερη της ενέργειας των ατομικών τροχιακών που έχουν συνδυαστεί κατά τέτοιο τρόπο, ώστε η συνολική ενέργεια των μοριακών (δεσμικού και αντιδεσμικού) τροχιακών να ισούται με τη συνολική ενέργεια των αρχικών ατομικών τροχιακών, σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Ένα γενικευμένο ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σχηματισμού μοριακών τροχιακών από δύο ατομικά τροχιακά ίσης ενέργειας δίνεται στο σχήμα 2.47.



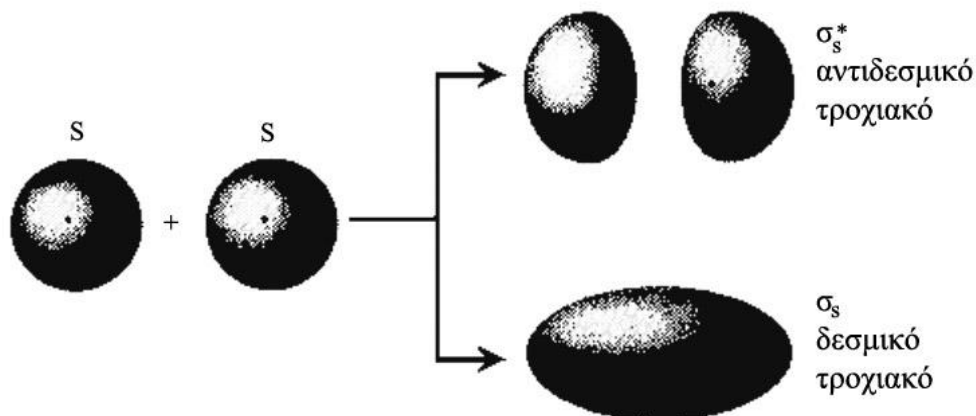
Σχήμα 2.47. Γενικευμένο ενεργειακό διάγραμμα της διαδικασίας σχηματισμού μοριακών τροχιακών.

2.2.2.5.2. Τύποι μοριακών τροχιακών

Για να σχηματιστούν μοριακά τροχιακά, πρέπει να επικαλυφθούν ατομικά τροχιακά ίσης ή παραπλήσιας ενέργειας. Οι κυριότεροι τύποι μοριακών τροχιακών παρατίθενται αναλυτικά παρακάτω:

s – s συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Δύο *s* ατομικά τροχιακά συνδυάζονται μεταξύ τους δημιουργώντας δύο μοριακά τροχιακά, το δεσμικό και το αντιδεσμικό, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.48.



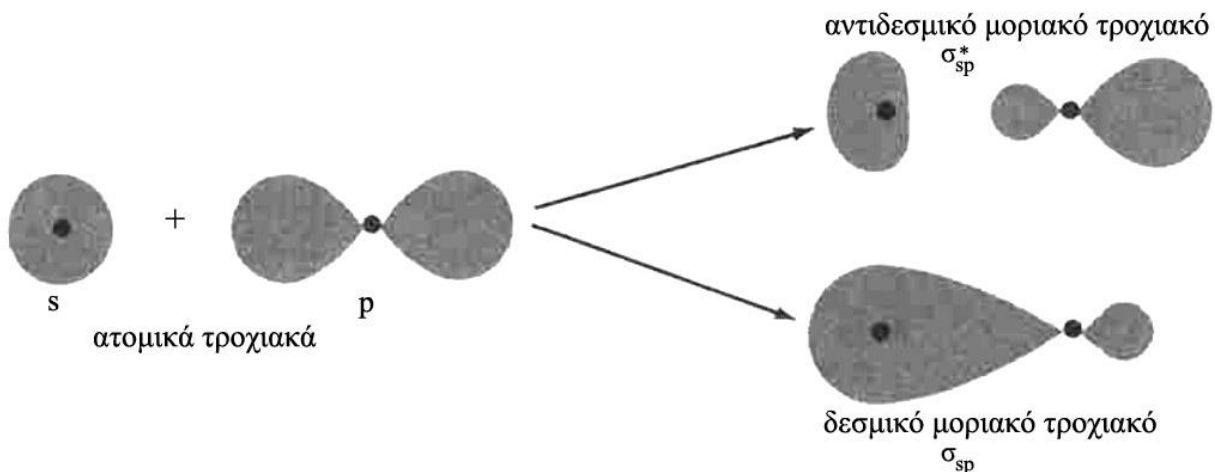
Σχήμα 2.48. Μοριακά τροχιακά από συνδυασμό *s – s* ατομικών τροχιακών.

Το δεσμικό μοριακό τροχιακό συμβολίζεται με το σύμβολο σ_s που δείχνει ότι ο συνδυασμός των δύο *s* ατομικών τροχιακών οδηγεί σε σχηματισμό σ -δεσμού (η ηλεκτρονική πυκνότητα περιβάλλει τον άξονα του δεσμού). Το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό συμβολίζεται με το σύμβολο σ_s^* και εμφανίζει ένα επίπεδο μηδενικής ηλεκτρονικής πυκνότητας που τέμνει τον άξονα

του δεσμού. Η ηλεκτρονική πυκνότητα σε αυτού του είδους τα μοριακά τροχιακά βρίσκεται κατανομημένη έξω από την περιοχή των δύο πυρήνων, γι' αυτό δεν είναι δυνατόν να αναπτυχθεί ηλεκτροστατική ισορροπία σε καθένα από αυτούς (δες & 2.1) και συνεπώς, δεν είναι δυνατόν να αναπτυχθεί χημικός δεσμός. Τα ηλεκτρόνια, λοιπόν, στα αντιδεσμικά τροχιακά δεν είναι δυνατόν να σχηματίσουν δεσμούς. Η ύπαρξη ηλεκτρονίων σε αυτά οδηγεί σε εξασθένηση των δεσμών που δημιουργούνται από άλλα ηλεκτρόνια των ίδιων ατόμων.

s – p συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Ένα s και ένα p ατομικά τροχιακά παραπλήσιας ενέργειας συνδυάζονται μεταξύ τους δημιουργώντας δύο μοριακά τροχιακά, το δεσμικό και το αντιδεσμικό, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.49.



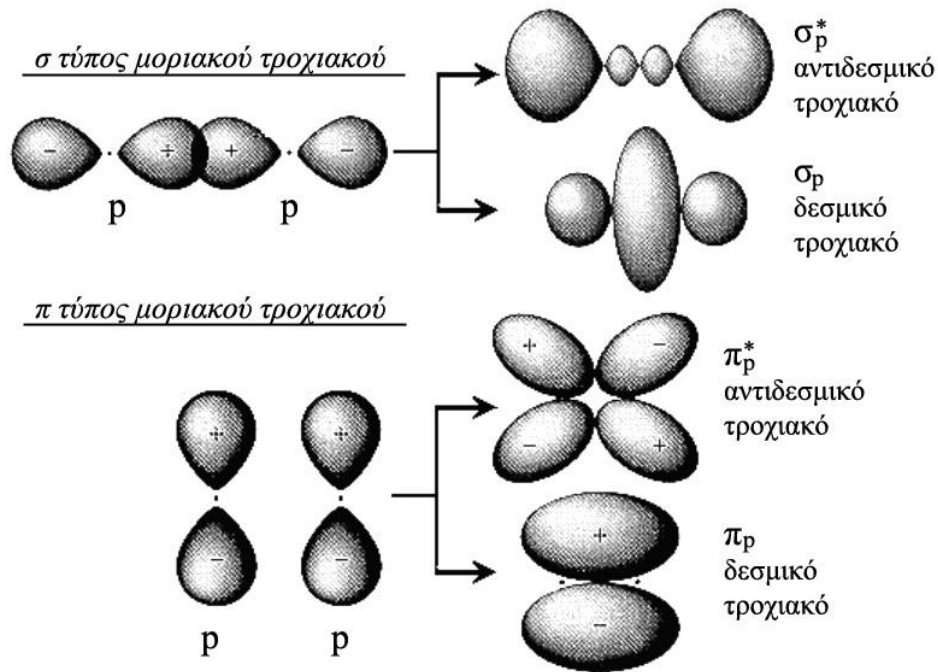
Σχήμα 2.49. Μοριακά τροχιακά από συνδυασμό s – p ατομικών τροχιακών.

Το δεσμικό σ_{sp} μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα που περιβάλλει τον άξονα του δεσμού. Γι' αυτό, άλλωστε, χαρακτηρίζεται σαν σ μοριακό τροχιακό, επειδή τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτό σχηματίζουν σ -δεσμούς. Το αντιδεσμικό σ_{sp}^* μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μιας περιοχής με μηδενική ηλεκτρονική πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες, όπως, άλλωστε, συμβαίνει σε όλα τα αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά, και γι' αυτό τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται σε αυτό δεν σχηματίζουν δεσμούς.

p – p συνδυασμός ατομικών τροχιακών

Δύο p ατομικά τροχιακά συνδυάζονται μεταξύ τους με δύο διαφορετικούς τρόπους, δημιουργώντας τέσσερα μοριακά τροχιακά, δύο δεσμικά και δύο αντιδεσμικά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.50.

Η αξονική αλληλεπίδραση των p τροχιακών οδηγεί σε σχηματισμό σ τύπου μοριακών τροχιακών. Το δεσμικό σ_p μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από συγκέντρωση υψηλής ηλεκτρονικής πυκνότητας σε μια περιοχή που περιβάλλει τον άξονα του δεσμού, ενώ το αντιδεσμικό σ_p^* μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη μιας περιοχής με μηδενική ηλεκτρονική πυκνότητα ανάμεσα στους πυρήνες.



Σχήμα 2.50. Μοριακά τροχιακά από συνδυασμό $p - p$ ατομικών τροχιακών.

Η αλληλεπίδραση των p τροχιακών παράλληλα προς τον άξονα τους οδηγεί σε σχηματισμό π τύπου μοριακών τροχιακών. Το δεσμικό π_p μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρονική πυκνότητα εκατέρωθεν του άξονα του δεσμού, πράγμα που είναι χαρακτηριστικό του σχηματισμού π -δεσμού. Το αντιδεσμικό π_p^* μοριακό τροχιακό χαρακτηρίζεται από έλλειψη ηλεκτρονικής πυκνότητας ανάμεσα στους δύο πυρήνες.

2.2.2.5.3. Κανόνες συμπλήρωσης με ηλεκτρόνια των μοριακών τροχιακών

Κατά αναλογία με τα ατομικά τροχιακά, για να καταστεί δυνατή η πλήρωση των μοριακών τροχιακών με ηλεκτρόνια, πρέπει να ακολουθηθούν με σειρά οι παρακάτω κανόνες:

Κανόνας 1: Πρώτα τα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα μοριακά τροχιακά χαμηλότερης ενέργειας και, εφόσον γεμίσουν αυτά, αρχίζουν και πληρώνονται μοριακά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας.

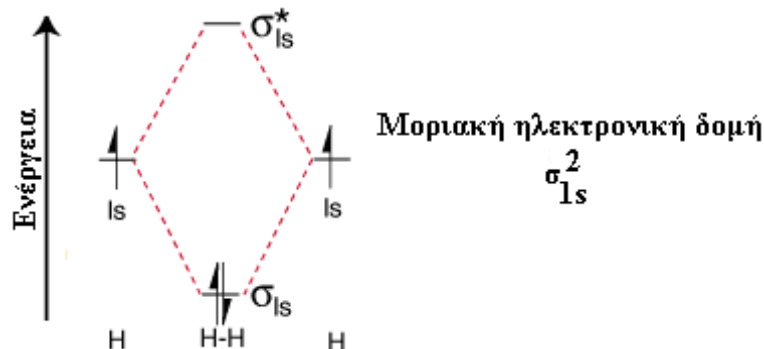
Κανόνας 2: Σε κάθε μοριακό τροχιακό χωρούν μόνο δύο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli.

Κανόνας 3: Ο αριθμός των ασύζευκτων ηλεκτρονίων σε μοριακά τροχιακά ίσης ενέργειας είναι πάντα ο μέγιστος δυνατός σύμφωνα με την αρχή Hund.

Παράδειγμα 1: Σχηματισμός μορίου H_2 σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών.

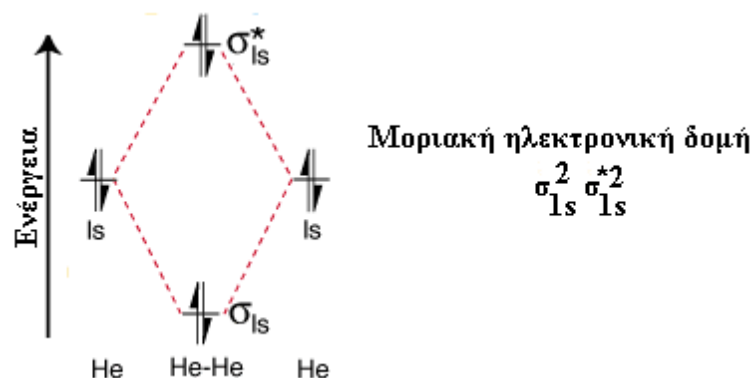
Το μόριο του υδρογόνου αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου, το καθένα από τα οποία έχει ένα ηλεκτρόνιο στο $1s$ ατομικό τροχιακό, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα δύο $1s$ ατομικά τροχιακά συνδυάζονται και δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά, το χαμηλής ενέργειας σ_{1s} δεσμικό τροχιακό και το υψηλής ενέργειας σ_{1s}^* αντιδεσμικό τροχιακό. Στο μόριο του H_2 , τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να καταλάβουν συνολικά μόνο δυο μοριακά τροχιακά. Εφαρμόζοντας τους τρεις παραπάνω κανόνες, τα δύο

ηλεκτρόνια θα πρέπει να συζευκτούν με αντιπαράλληλη στροφορμή καταλαμβάνοντας το χαμηλής ενέργειας σ_{1s} δεσμικό τροχιακό. Στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου του H_2 , το υψηλής ενέργειας σ_{1s}^* αντιδεσμικό τροχιακό παραμένει άδειο.



Παράδειγμα 2: Σχηματισμός μορίου He_2 σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών.

Το μόριο του He_2 αποτελείται από δύο άτομα ηλίου, το καθένα από τα οποία έχει δύο ηλεκτρόνια στο $1s$ ατομικό τροχιακό, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα. Σύμφωνα με τη θεωρία των μοριακών τροχιακών, τα δύο $1s$ ατομικά τροχιακά συνδυάζονται και δημιουργούν δύο μοριακά τροχιακά, το χαμηλής ενέργειας σ_{1s} δεσμικό τροχιακό και το υψηλής ενέργειας σ_{1s}^* αντιδεσμικό τροχιακό. Στο μόριο του He_2 , τα ηλεκτρόνια έχουν τη δυνατότητα να καταλάβουν συνολικά μόνο δυο μοριακά τροχιακά. Εφαρμόζοντας τους τρεις παραπάνω κανόνες, τα τέσσερα ηλεκτρόνια θα πρέπει να συζευκτούν με αντιπαράλληλη στροφορμή καταλαμβάνοντας το χαμηλής ενέργειας σ_{1s} δεσμικό τροχιακό και το υψηλής ενέργειας σ_{1s}^* αντιδεσμικό τροχιακό. Η ύπαρξη ηλεκτρονίων στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό έχει ως συνέπεια την αποσταθεροποίηση του μορίου του ηλίου. Συνεπώς, η θεωρία των μοριακών τροχιακών προβλέπει, σε πλήρη συμφωνία με την πραγματικότητα, ότι το ήλιο είναι μονατομικό αέριο και ότι το μόριο He_2 είναι ασταθές.



Η θεωρία μοριακών τροχιακών μας επιτρέπει να προσδιορίζουμε το είδος του δεσμού μέσω της μοριακής ηλεκτρονικής δομής. Για να γίνει αυτό, έχει εισαχθεί η έννοια της τάξης δεσμού (bond order) που ορίζεται ως ακολούθως:

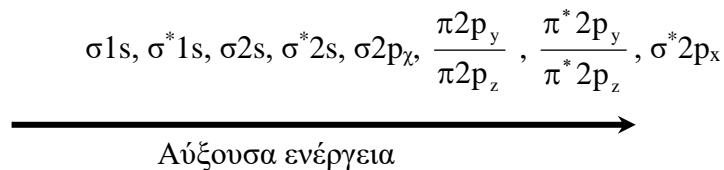
$$\text{Τάξη Δεσμού} = \frac{1}{2} [(\text{αριθμός ηλεκτρονίων στα δεσμικά τροχιακά}) - (\text{αριθμός ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά})]$$

Όταν η τάξη δεσμού παίρνει την τιμή:

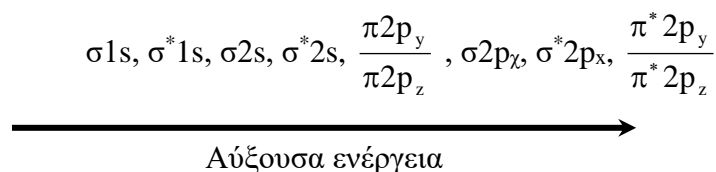
- 0, τότε ο δεσμός θεωρείται ασταθής και δεν είναι δυνατόν να σχηματιστεί
- 1, τότε σχηματίζεται απλός δεσμός
- 2, τότε σχηματίζεται διπλός δεσμός
- 3, τότε σχηματίζεται τριπλός δεσμός.

Γενικά, η ισχύς του δεσμού αυξάνει καθώς αυξάνει η τάξη του δεσμού, ενώ το μήκος του δεσμού μικραίνει καθώς αυξάνει η τάξη του δεσμού. Επίσης, είναι δυνατόν να προκύψει κλασματική τιμή τάξης δεσμού. Για παράδειγμα τάξη δεσμού 1,5 σημαίνει ότι το μήκος του δεσμού βρίσκεται ανάμεσα σε αυτό του απλού και του διπλού δεσμού.

Τέλος, για να εφαρμοστούν οι κανόνες συμπλήρωσης με ηλεκτρόνια των μοριακών τροχιακών, πρέπει να είναι γνωστή η σχετική ενεργειακή σειρά των μοριακών τροχιακών. Η σειρά αυτή προσδιορίζεται από φασματοσκοπικά δεδομένα και για απλά ομοπυρηνικά διατομικά μόρια έχει ως ακολούθως :



Η ίδια σειρά μοριακών τροχιακών ισχύει και για τα τροχιακά από $\sigma 3s$ έως $\sigma^* 3p_x$. Η ανωτέρω σχετική ενεργειακή σειρά μοριακών τροχιακών ισχύει για όλα τα στοιχεία που είναι βαρύτερα του οξυγόνου. Στα στοιχεία που είναι ελαφρύτερα του οξυγόνου, παρατηρείται μια αντιστροφή στη σειρά των $\sigma 2p$ και $\pi 2p$ μοριακών τροχιακών, όπως φαίνεται παρακάτω:



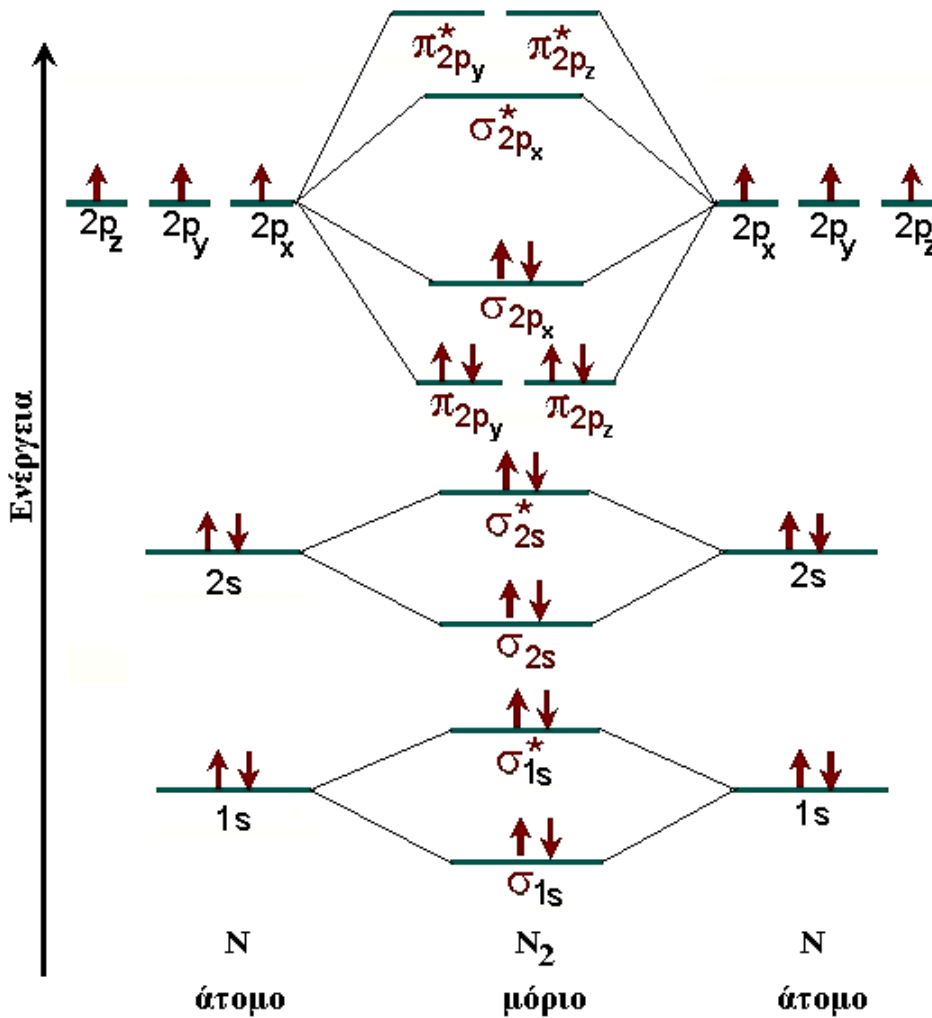
Τέλος, επισημαίνεται ότι τα δεσμικά $\pi 2p_z$ και $\pi 2p_y$ μοριακά τροχιακά έχουν ακριβώς την ίδια ενέργεια, όπως, επίσης, συμβαίνει και με τα αντιδεσμικά $\pi^* 2p_z$ και $\pi^* 2p_y$ μοριακά τροχιακά.

2.2.2.5.4. Μοριακά τροχιακά ομοπυρηνικών διατομικών μορίων

Με εφαρμογή των κανόνων και των αρχών που αναφέρθηκαν παραπάνω, είναι σχετικά εύκολο να προσδιοριστούν οι μοριακές ηλεκτρονικές δομές των ομοπυρηνικών διατομικών μορίων των στοιχείων της δεύτερης περιόδου του περιοδικού συστήματος. Για παράδειγμα, θα προσδιοριστούν οι μοριακές ηλεκτρονικές δομές των μορίων N_2 και O_2 .

Μοριακή δομή αζώτου

Κάθε άτομο αζώτου έχει επτά ηλεκτρόνια. Συνεπώς, έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Το μόριο του αζώτου (N_2), ως διατομικό, έχει δεκατέσσερα ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται από το συνδυασμό των ατομικών τροχιακών ισοδύναμης ενέργειας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.51. Τα πρώτα οκτώ ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τέσσερα πρώτα μοριακά τροχιακά σ_{1s} , σ_{1s}^* , σ_{2s} , σ_{2s}^* . Τα επόμενα τέσσερα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα δύο ισοδύναμης ενέργειας π_{2p_y} και π_{2p_z} δεσμικά μοριακά τροχιακά που έχουν ενέργεια μικρότερη από την ενέργεια του σ_{2p_x} δεσμικού μοριακού τροχιακού, επειδή το άζωτο είναι ελαφρύτερο άτομο από το οξυγόνο. Τα δύο εναπομείναντα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το σ_{2p_x} μοριακό τροχιακό αφήνοντας άδεια όλα τα αντιδεσμικά τροχιακά $\sigma_{2p_x}^*$, $\pi_{2p_y}^*$ και $\pi_{2p_z}^*$. Συνεπώς, η μοριακή ηλεκτρονική δομή του αζώτου είναι: $\sigma_{1s}^2, \sigma_{1s}^{*2}, \sigma_{2s}^2, \sigma_{2s}^{*2}, \frac{\pi_{2p_y}^2}{\pi_{2p_z}^2}, \sigma_{2p_x}^2$.



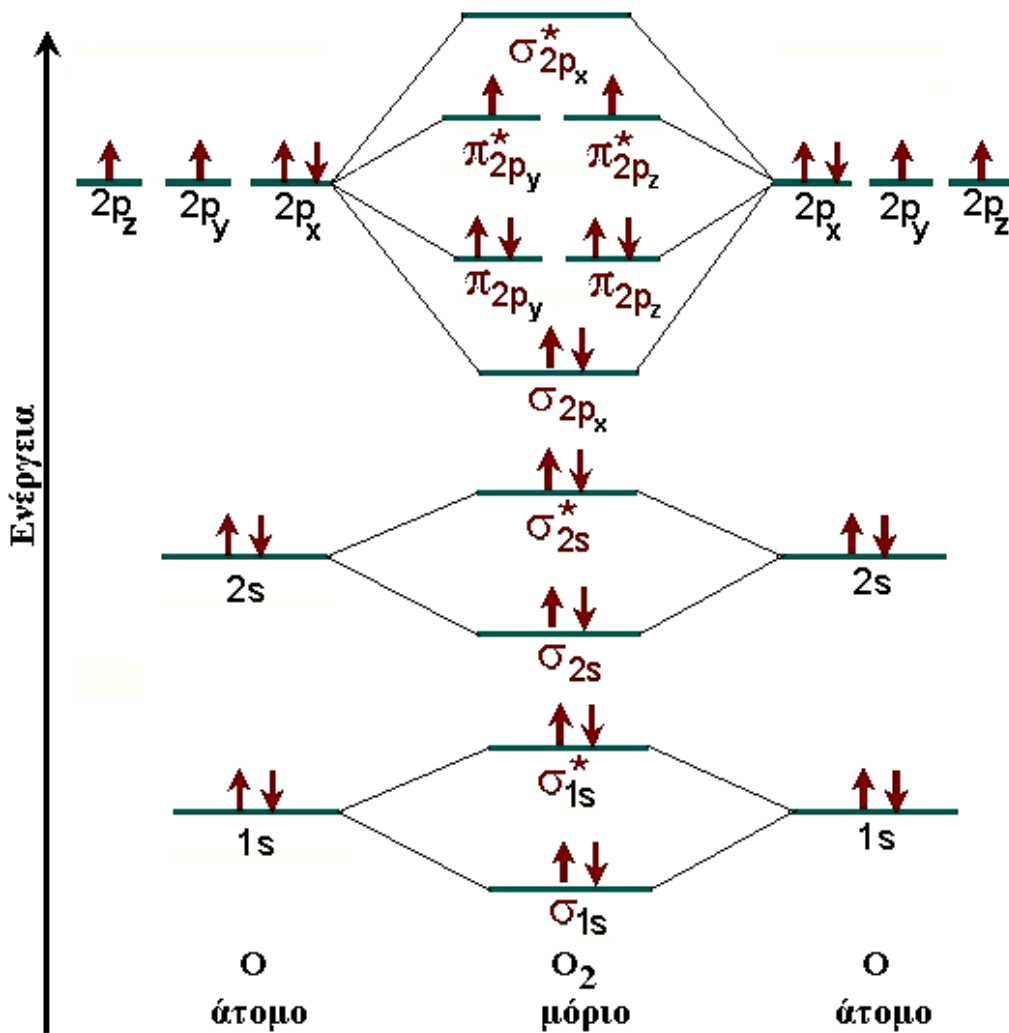
Σχήμα 2.51. Μοριακή ηλεκτρονική δομή N_2

Θεωρώντας ότι τα ηλεκτρόνια της εσωτερικής στοιβάδας $\sigma 1s^2$, $\sigma^* 1s^2$ δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού και ότι τα ηλεκτρόνια του δεσμικού $\sigma 2s^2$ τροχιακού εξουδετερώνονται από τα ηλεκτρόνια του αντιδεσμικού $\sigma^* 2s^2$ τροχιακού (επειδή αυτά αποσταθεροποιούν το σ -δεσμό που δημιουργεί το δεσμικό τροχιακό), απομένουν ένα σ και δύο π δεσμικά τροχιακά, τα οποία σχηματίζουν έναν τριπλό δεσμό ανάμεσα στα δύο άτομα του αζώτου, όπως ακριβώς προβλέπει και η θεωρία δεσμών σθένους. Άλλωστε, στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς, αν προσδιορίσει την τάξη του δεσμού, η οποία παίρνει για το μόριο του αζώτου την τιμή 3, όπως υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τάξη Δεσμού} = \frac{1}{2} [10 - 4] = 3$$

Μοριακή δομή οξυγόνου

Κάθε άτομο οξυγόνου έχει οκτώ ηλεκτρόνια. Συνεπώς, έχει την ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Το μόριο του οξυγόνου (O_2), ως διατομικό, έχει δεκαέξι ηλεκτρόνια, τα οποία κατανέμονται στα μοριακά τροχιακά που δημιουργούνται από το συνδυασμό των ατομικών τροχιακών ισοδύναμης ενέργειας, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.52.



Σχήμα 2.52. Μοριακή ηλεκτρονική δομή O_2 .

Τα πρώτα οκτώ ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα τέσσερα πρώτα μοριακά τροχιακά $\sigma 1s$, $\sigma^* 1s$, $\sigma 2s$, $\sigma^* 2s$. Τα επόμενα δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το $\sigma 2p_x$ δεσμικό μοριακό τροχιακό που έχει μικρότερη ενέργεια από τα δύο ισοδύναμης ενέργειας $\pi 2p_y$ και $\pi 2p_z$ δεσμικά μοριακά τροχιακά, λόγω της αντιστροφής στην ενεργειακή σειρά των μοριακών τροχιακών που εμφανίζεται από το άτομο του οξυγόνου και πάνω. Τα επόμενα τέσσερα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα δύο ισοδύναμης ενέργειας $\pi 2p_y$ και $\pi 2p_z$ δεσμικά μοριακά τροχιακά ενώ τα δύο εναπομείναντα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν, ως μονήρη, τα δύο ισοδύναμης ενέργειας $\pi^* 2p_y$ και $\pi^* 2p_z$ αντιδεσμικά τροχιακά, αφήνοντας άδειο το $\sigma^* 2p_x$ αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό. Συνεπώς, η μοριακή ηλεκτρονική δομή του οξυγόνου είναι:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \frac{\pi 2p_y^2}{\pi 2p_z^2}, \frac{\pi^* 2p_y^1}{\pi^* 2p_z^1}.$$

Όπως και στο παράδειγμα του αζώτου, τα ηλεκτρόνια της εσωτερικής στοιβάδας $\sigma 1s^2$ και $\sigma^* 1s^2$ δεν συμμετέχουν στο σχηματισμό δεσμού, ενώ τα ηλεκτρόνια του δεσμικού $\sigma 2s^2$ τροχιακού εξουδετερώνονται από τα ηλεκτρόνια του αντιδεσμικού $\sigma^* 2s^2$ τροχιακού. Ένας σ -δεσμός αναπτύσσεται από το πλήρως συμπληρωμένο $\sigma 2p_x^2$ δεσμικό τροχιακό. Αφού το αντιδεσμικό $\pi^* 2p_y^1$ είναι κατά το ήμισυ γεμάτο, ακυρώνει τη μισή από την επίδραση του γεμάτου $\pi 2p_y^2$ δεσμικού τροχιακού και οδηγεί στο σχηματισμό μισού π -δεσμού. Παρομοίως, μισός π -δεσμός δημιουργείται από τη συνεργιστική δράση των μοριακών τροχιακών $\pi^* 2p_z^1$ και $\pi 2p_z^2$, οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό ενός π -δεσμού. Τελικά ο συνδυασμός του ενός σ και του ενός π -δεσμού οδηγεί στο σχηματισμό ενός διπλού δεσμού ανάμεσα στα δύο άτομα του οξυγόνου, όπως ακριβώς προβλέπει και η θεωρία δεσμών σθένους. Άλλωστε, στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει κανείς, αν προσδιορίσει την τάξη του δεσμού, η οποία παίρνει για το μόριο του οξυγόνου την τιμή 2, όπως υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τάξη Δεσμού} = \frac{1}{2} [10 - 6] = 2$$

2.2.2.5.5. Μοριακά τροχιακά ετεροπυρηνικών διατομικών μορίων

Στην περίπτωση των ομοπυρηνικών διατομικών μορίων, τα άτομα που σχηματίζουν χημικό δεσμό είναι ίδια με αποτέλεσμα να συνδυάζονται ατομικά τροχιακά που έχουν ακριβώς την ίδια ενέργεια, όπως φαίνεται στα σχήματα 2.51 και 2.52. Η κατάσταση αλλάζει σημαντικά στην περίπτωση των ετεροπυρηνικών διατομικών μορίων, όπου ο χημικός δεσμός αναπτύσσεται ανάμεσα σε διαφορετικά άτομα με διαφορετική ηλεκτρονική δομή. Σε αυτήν την περίπτωση λαμβάνει χώρα συνδυασμός ατομικών τροχιακών, τα οποία δεν έχουν ακριβώς την ίδια ενέργεια αλλά έχουν παραπλήσιες ενέργειες. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις:

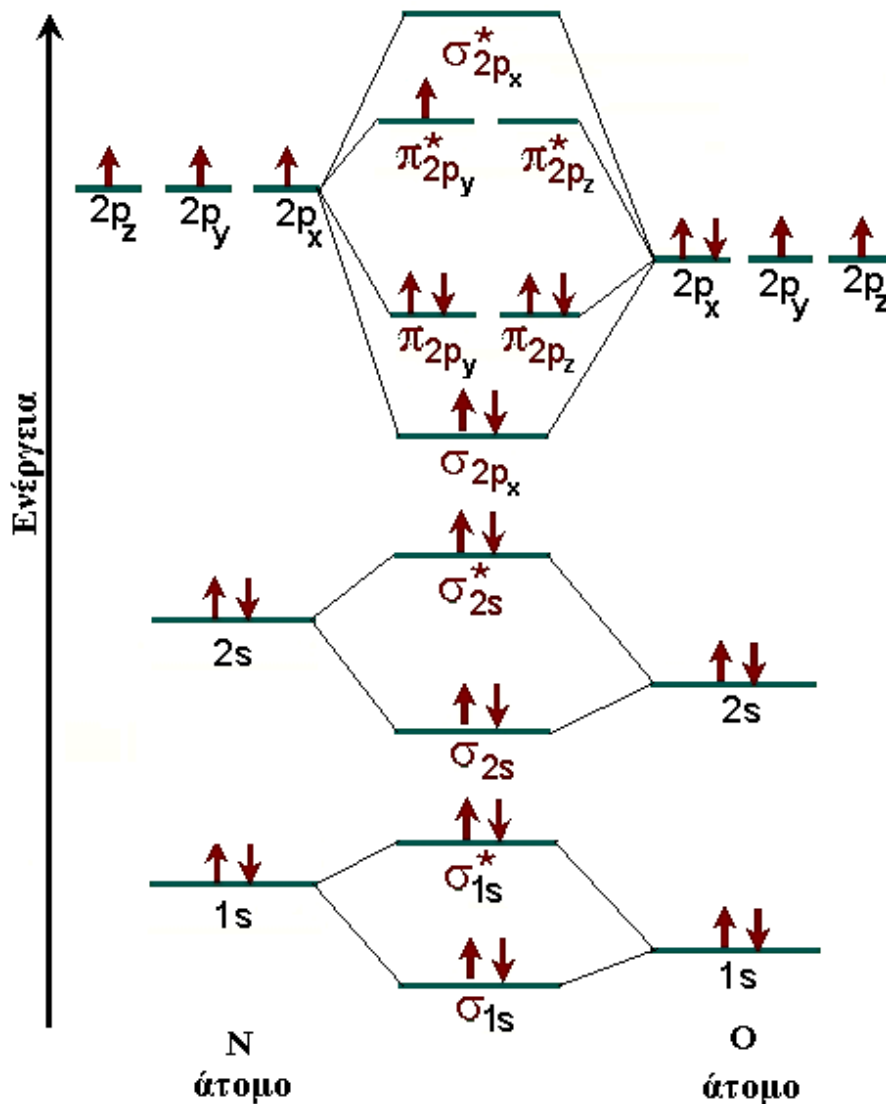
- Δεσμός ανάμεσα σε άτομα που βρίσκονται κοντά μεταξύ τους στον περιοδικό πίνακα των στοιχείων (π.χ. μόριο NO).
- Δεσμός ανάμεσα σε άτομα που έχουν μεγάλες διαφορές στους ατομικούς τους αριθμούς, δηλαδή απέχουν σημαντικά μεταξύ τους στον περιοδικό πίνακα (π.χ. μόριο HF)

Μόριο μονοξειδίου του αζώτου (NO)

Το άζωτο έχει ατομικό αριθμό επτά, δηλαδή ο πυρήνας του περιβάλλεται από επτά ηλεκτρόνια με δομή $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Το οξυγόνο είναι το επόμενο στοιχείο του περιοδικού πίνακα με ατομικό αριθμό οκτώ και ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$. Η ενεργειακή σειρά των

μοριακών τροχιακών, που δημιουργούνται από το συνδυασμό ατομικών τροχιακών παραπλήσιας ενέργειας, υποθέτουμε ότι είναι ίδια με αυτή των ομοπυρηνικών διατομικών μορίων που είναι βαρύτερα του οξυγόνου. Συνεπώς, η μοριακή ηλεκτρονική δομή του μονοξειδίου του αζώτου, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο σχήμα 2.53, είναι:

$$\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2, \sigma^* 2s^2, \sigma 2p_x^2, \frac{\pi 2p_y^2}{\pi 2p_z^2}, \frac{\pi^* 2p_y^1}{\pi^* 2p_z^0}$$



Σχήμα 2.53. Μοριακή ηλεκτρονική δομή NO.

Τα μοριακά τροχιακά της εσωτερικής στοιβάδας $\sigma 1s^2$ και $\sigma^* 1s^2$ δεν συμμετέχουν σε σχηματισμό χημικών δεσμών. Το δεσμικό $\sigma 2s^2$ μοριακό τροχιακό και το αντιδεσμικό $\sigma^* 2s^2$ μοριακό τροχιακό αλληλοεξουδετερώνονται, επειδή περιέχουν ίσο αριθμό ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Ένας σ -δεσμός δημιουργείται από το $\sigma 2p_x^2$ δεσμικό μοριακό τροχιακό και ένας π -δεσμός από το $\pi 2p_z^2$ δεσμικό μοριακό τροχιακό. Το μη πλήρως συμπληρωμένο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό $\pi^* 2p_y^1$ εξουδετερώνει κατά το ήμισυ το πλήρως συμπληρωμένο δεσμικό μοριακό τροχιακό $\pi 2p_y^2$ σχηματίζοντας μισό π -δεσμό. Συνεπώς, τα άτομα αζώτου και οξυγόνου συνενώνονται χημικά με

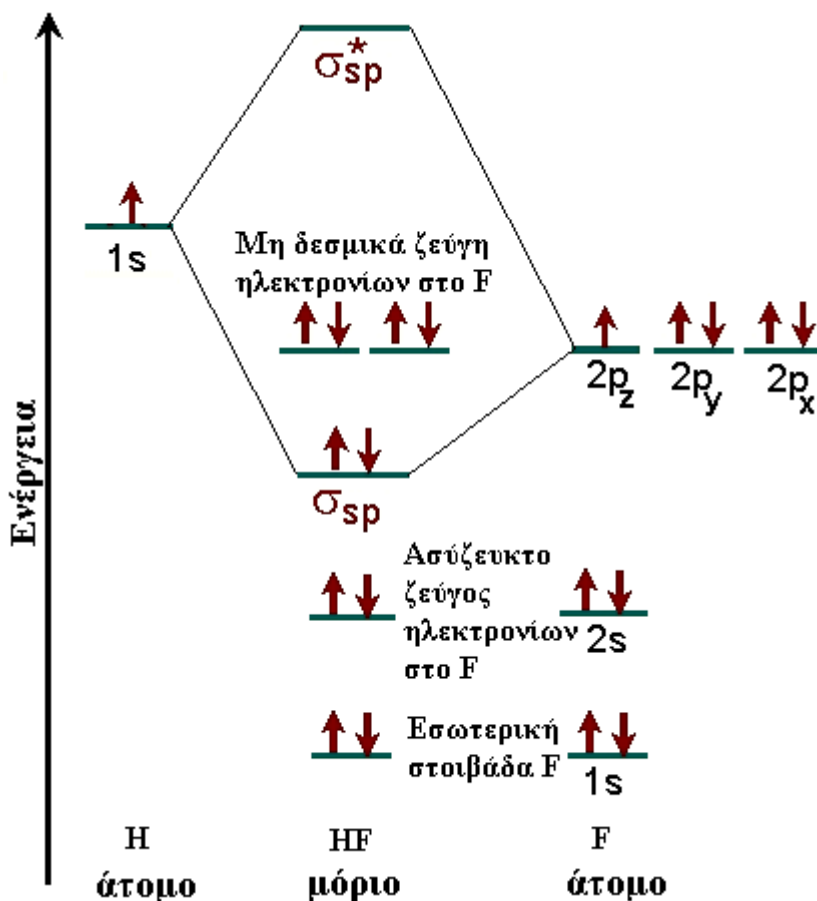
ένα σ και ενάμισι π-δεσμό, δηλαδή η τάξη του δεσμού είναι $2\frac{1}{2}$ όπως προκύπτει και αναλυτικά από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τάξη Δεσμού} = \frac{1}{2} [10 - 5] = 2\frac{1}{2}$$

Αυτή η τάξη δεσμού σημαίνει ότι οι τιμές για το μήκος και την ισχύ του δεσμού N – O βρίσκονται ανάμεσα σε αυτές του διπλού και του τριπλού δεσμού.

Μόριο υδροφθορίου (HF)

Το H έχει ένα ηλεκτρόνιο στο $1s^1$ ατομικό τροχιακό. Το φθόριο έχει ατομικό αριθμό εννέα και ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$. Επειδή τα δύο άτομα διαφέρουν σημαντικά στον ατομικό αριθμό και τις ενέργειες ιοντισμού, ο συνδυασμός τροχιακών θα γίνει ανάμεσα σε ατομικά τροχιακά παραπλήσιας ενέργειας, τα οποία, όμως, δεν είναι αναγκαίο να έχουν την ίδια περιγραφή. Δηλαδή, το $1s$ ατομικό τροχιακό του ατόμου υδρογόνου δεν θα συνδυαστεί με το $1s$ ατομικό τροχιακό του φθορίου, επειδή απλά τα δύο αυτά τροχιακά έχουν πολύ μεγάλη διαφορά ενεργειακής στάθμης, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.54.



Σχήμα 2.54. Μοριακή ηλεκτρονική δομή HF.

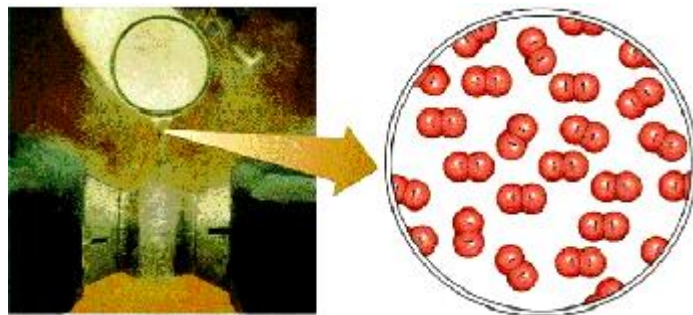
Στην περίπτωση του HF, τα ατομικά τροχιακά $1s^2$ και $2s^2$ του ατόμου του φθορίου δεν αλληλεπιδρούν με κανένα άλλο ατομικό τροχιακό και γι' αυτό δεν σχηματίζουν μοριακά τροχιακά παραμένοντας ως ατομικά τροχιακά γύρω από τον πυρήνα του φθορίου. Το $1s$ ατομικό τροχιακό του υδρογόνου έχει παραπλήσια ενέργεια με τα $2p$ ατομικά τροχιακά του φθορίου από τα οποία τα $2p_x^2$ και $2p_y^2$ είναι πλήρως συμπληρωμένα με ηλεκτρόνια, ενώ το $2p_z^1$ περιέχει μονήρες ηλεκτρόνιο. Γι' αυτόν το λόγο γίνεται συνδυασμός του $1s^1$ τροχιακού με το $2p_z^1$ τροχιακό και σχηματίζονται δύο μοριακά τροχιακά, το δεσμικό σ_{sp} και το αντιδεσμικό σ_{sp}^* . Τα δύο ηλεκτρόνια των $1s^1$ και $2p_z^1$ ατομικών τροχιακών γεμίζουν το δεσμικό σ_{sp} μοριακό τροχιακό και αφήνουν άδαιο το αντιδεσμικό σ_{sp}^* μοριακό τροχιακό. Επιπλέον, τα δύο πλήρη ατομικά τροχιακά $2p_x^2$ και $2p_y^2$ του ατόμου του φθορίου, αφού δεν σχηματίζουν μοριακά τροχιακά, παραμένουν στο άτομο του φθορίου σαν μη δεσμικά ασύζευκτα ζεύγη ηλεκτρονίων (δηλαδή, αφού ανήκουν στην εξωτερική στοιβάδα του μορίου παραμένουν διαθέσιμα για σχηματισμό μοριακών τροχιακών, εφόσον βρεθούν κατάλληλα ατομικά τροχιακά από ένα άλλο άτομο).

Η μοριακή ηλεκτρονική δομή του υδροφθορίου, όπως αναλυτικά περιγράφεται στο σχήμα 2.54, είναι: $1s^2, 2s^2, \sigma_{sp}^2, 2p_x^2, 2p_y^2$. Ένας μόνο σ -δεσμός δημιουργείται από το σ_{sp}^2 δεσμικό μοριακό τροχιακό ανάμεσα στα άτομα H και F, τα οποία, προφανώς, ενώνονται χημικά με απλό δεσμό. Άλλωστε, η τάξη του δεσμού είναι 1, όπως προκύπτει και αναλυτικά από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Τάξη Δεσμού} = \frac{1}{2} [2 - 0] = 1$$

2.2.2.5.6. Θεωρία μοριακών τροχιακών και μαγνητικές ιδιότητες

Η παρουσία ή απουσία μονήρων ηλεκτρονίων στα μόρια των ενώσεων έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση δύο πολύ σπουδαίων μαγνητικών ιδιοτήτων, του παραμαγνητισμού (paramagnetism) και του διαμαγνητισμού (diamagnetism). Παραμαγνητισμός είναι η ιδιότητα της έλξης από ένα μαγνητικό πεδίο των ουσιών που περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια (π.χ. NO, O₂), όπως φαίνεται στο σχήμα 2.55.



Σχήμα 2.55. Έλξη μορίων O₂ από μαγνητικό πεδίο.

Διαμαγνητισμός είναι η ιδιότητα της άπωσης από ένα μαγνητικό πεδίο των ουσιών που δεν περιέχουν μονήρη ηλεκτρόνια (π.χ. H₂, N₂).

Η θεωρία μοριακών τροχιακών, αφού προσδιορίζει τη μοριακή ηλεκτρονική δομή των μορίων, κατορθώνει να προβλέψει με μεγάλη ακρίβεια τις μαγνητικές ιδιότητες των μορίων. Για παράδειγμα, το NO περιέχει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο στο αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό $\pi^* 2p_y^1$

(σχήμα 2.53) και γι' αυτό είναι παραμαγνητικό μόριο. Εξ' αντιθέτου, το N_2 διαθέτει μόνο ηλεκτρονικά ζεύγη (σχήμα 2.51) και γι' αυτό είναι διαμαγνητικό μόριο.

2.2.3. Μεταλλικός δεσμός

Τα μέταλλα και τα κράματα οφείλουν την ύπαρξη τους στο μεταλλικό δεσμό, ο οποίος έχει κατανοηθεί σε πολύ μικρότερο βαθμό σε σχέση με τον ιοντικό αλλά και τον ομοιοπολικό δεσμό. Όλα τα μέταλλα εμφανίζουν τις παρακάτω κοινές χαρακτηριστικές φυσικές ιδιότητες:

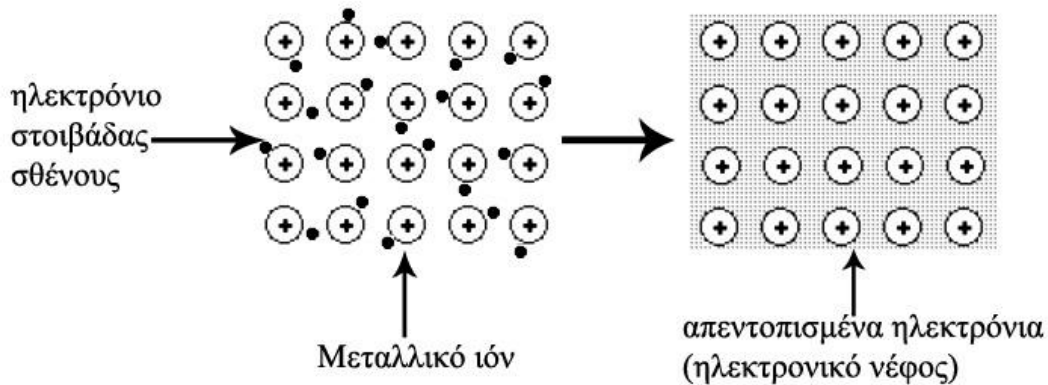
- Είναι πολύ καλοί αγωγοί τόσο της θερμότητας όσο και του ηλεκτρισμού,
- Έχουν χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη,
- Είναι όλκιμα και ελατά,
- Έχουν αυξημένη σκληρότητα,
- Έχουν αυξημένη πυκνότητα, γιατί συνήθως κρυσταλλώνονται στο κυβικό μέγιστης πυκνότητας (cubic close-packed), στο εξαγωνικό μέγιστης πυκνότητας (hexagonal close-packed) και στο κυβικό χωροκεντρωμένο (cubic body-centered) σύστημα.
- Σχηματίζουν πολύ εύκολα κράματα (στερεά διαλύματα) με άλλα μέταλλα.

Οι ιδιότητες αυτές αποκαλύπτουν ότι τα άτομα των μετάλλων συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρούς δεσμούς (αυξημένη σκληρότητα) αλλά ταυτόχρονα μπορούν να μετακινούνται σχετικά εύκολα προς διάφορες κατευθύνσεις (όλκιμα και ελατά). Επιπλέον, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα αποκαλύπτει ότι τα ηλεκτρόνια των ατόμων των μετάλλων μπορούν να κινούνται εύκολα προς όλες τις κατευθύνσεις μέσα στα μέταλλα. Μια θεωρία, λοιπόν, που θα περιγράφει τη φύση του μεταλλικού δεσμού θα πρέπει να εξηγεί αφενός μεν πώς συνδέονται χημικά πάρα πολλά άτομα ίδιων (περίπτωση καθαρών μετάλλων) ή πολύ διαφορετικών (περίπτωση κραμάτων) ηλεκτροθετικών στοιχείων μεταξύ τους και αφετέρου δε τις παραπάνω αναφερόμενες κοινές χαρακτηριστικές ιδιότητες των μετάλλων και κραμάτων.

Για την κατανόηση του μεταλλικού δεσμού θα αναπτυχθούν παρακάτω τόσο η κλασική όσο και η κβαντομηχανική θεώρησή του.

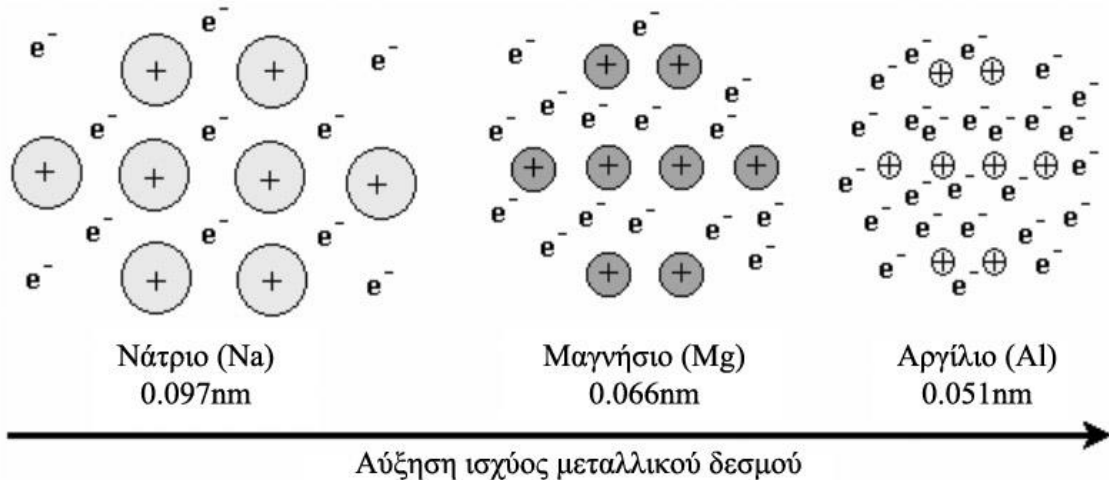
2.2.3.1. Κλασική θεώρηση – Θεωρία ελευθέρων ηλεκτρονίων

Στις αρχές του 1900, ο Drude, προσπαθώντας να εξηγήσει τη δομή των μετάλλων, θεώρησε ότι τα μέταλλα αποτελούνται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα μέσα στο οποίο κινούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια, όπως ακριβώς τα μόρια ενός αερίου κινούνται ελεύθερα στο χώρο που καταλαμβάνει το αέριο. Η ιδέα αυτή βελτιώθηκε το 1923 από τον Lorentz, που πρότεινε την άποψη ότι τα μέταλλα αποτελούνται από ένα κρυσταλλικό πλέγμα θετικών ιόντων, τα οποία έχουν προκύψει μετά από την απόσπαση των ηλεκτρονίων σθένους από τα άτομα του μετάλλου. Τα αποσπασμένα ηλεκτρόνια, τα οποία πλέον ονομάζονται ελεύθερα ηλεκτρόνια, δημιουργούν ένα νέφος ηλεκτρονίων που κινείται ελεύθερα στον κενό χώρο του κρυσταλλικού πλέγματος, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.56. Η θεωρία αυτή ονομάστηκε θεωρία ελευθέρων ηλεκτρονίων (Free electron theory).



Σχήμα 2.56. Θεωρία ελευθέρων ηλεκτρονίων

Η θεωρία ελευθέρων ηλεκτρονίων εξηγεί την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των μετάλλων εξαιτίας της κίνησης των ελευθέρων ηλεκτρονίων και αποδίδει την αυξημένη σκληρότητα των μετάλλων στις ισχυρές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα και το νέφος των ελευθέρων ηλεκτρονίων. Σε αυτές, λοιπόν, τις ισχυρές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης οφείλει την ύπαρξή του ο μεταλλικός δεσμός. Η ισχύς του μεταλλικού δεσμού αυξάνει καθώς μειώνεται το μέγεθος του ατόμου και αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους του μετάλλου, όπως φαίνεται παραστατικά στο σχήμα 2.57.



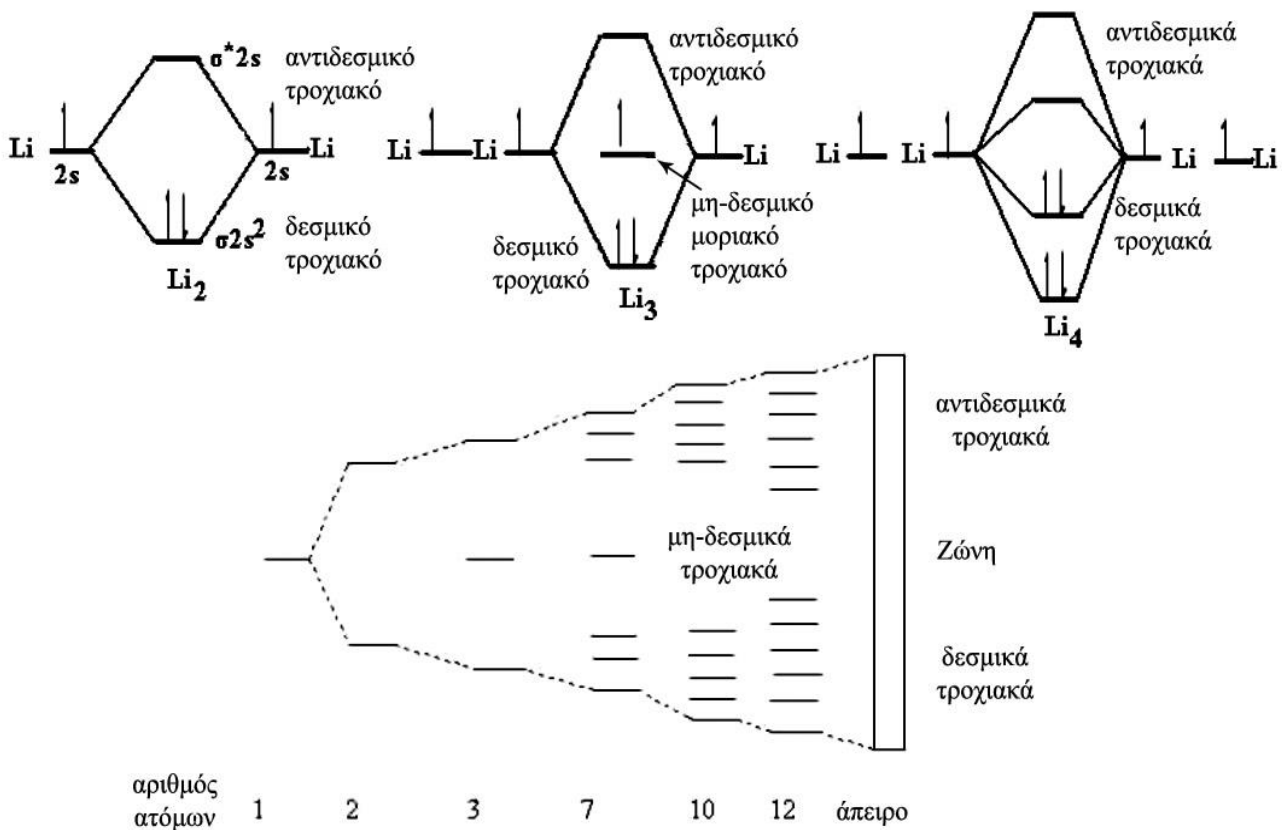
Σχήμα 2.57. Εξάρτηση ισχύος μεταλλικού δεσμού από το μέγεθος του ατόμου και τον αριθμό ηλεκτρονίων της στοιβάδας σθένους του μετάλλου.

2.2.3.2. Κβαντομηχανική θεώρηση – Θεωρία ζώνης

Για να κατανοηθεί ο μεταλλικός δεσμός σύμφωνα με την κβαντομηχανική θεωρία, θα εφαρμοστεί η θεωρία μοριακών τροχιακών στα μέταλλα. Για παράδειγμα, το λίθιο (Li) αποτελείται από έναν πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων λιθίου που είναι χημικά συζευγμένα μεταξύ τους. Κάθε άτομο λιθίου έχει ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^1 2p^0$, δηλαδή έχει στη στοιβάδα σθένους ένα ηλεκτρόνιο στο $2s$ ατομικό τροχιακό. Η δομή του μορίου Li_2 , που υπάρχει σε αέρια κατάσταση, σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών, είναι $\sigma 1s^2, \sigma^* 1s^2, \sigma 2s^2$, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.58. Το δεσμικό μοριακό τροχιακό $\sigma 2s^2$ είναι γεμάτο με ηλεκτρόνια, ενώ το αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό $\sigma^* 2s$ είναι άδειο.

Υποθέστε ότι τρία άτομα λιθίου ενώνονται για να σχηματίσουν το μόριο Li_3 . Τα δύο $2s$ ατομικά τροχιακά θα συνδυαστούν και θα δημιουργήσουν δύο μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό, ενώ το τρίτο μη μπορώντας να συνδυαστεί με άλλο ατομικό τροχιακό παραμένει σαν μη-δεσμικό μοριακό τροχιακό, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.58. Τα τρία ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το δεσμικό μοριακό τροχιακό και το μη-δεσμικό τροχιακό.

Όταν προστεθεί ένα τέταρτο άτομο λιθίου τότε το $2s$ ατομικό τροχιακό του θα συνδυαστεί με το μη-δεσμικό μοριακό τροχιακό του Li_3 σχηματίζοντας δύο νέα μοριακά τροχιακά, ένα δεσμικό και ένα αντιδεσμικό. Τα δύο νέα ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το δεσμικό μοριακό τροχιακό αφήνοντας άδειο το αντιδεσμικό. Η ηλεκτρονική πυκνότητα των νέων τροχιακών απωθεί την ηλεκτρονική πυκνότητα των ήδη υπάρχοντων προκαλώντας αύξηση της απόστασης ανάμεσα στο δεσμικό τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας και στο αντιδεσμικό τροχιακό υψηλότερης ενέργειας. Επιπροσθέτως, η ηλεκτρονική πυκνότητα των ήδη υπάρχοντων μοριακών τροχιακών απωθεί την ηλεκτρονική πυκνότητα των νέων μοριακών τροχιακών προκαλώντας μείωση της ενεργειακής διαφοράς ανάμεσα στα νέα μοριακά τροχιακά, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.58.



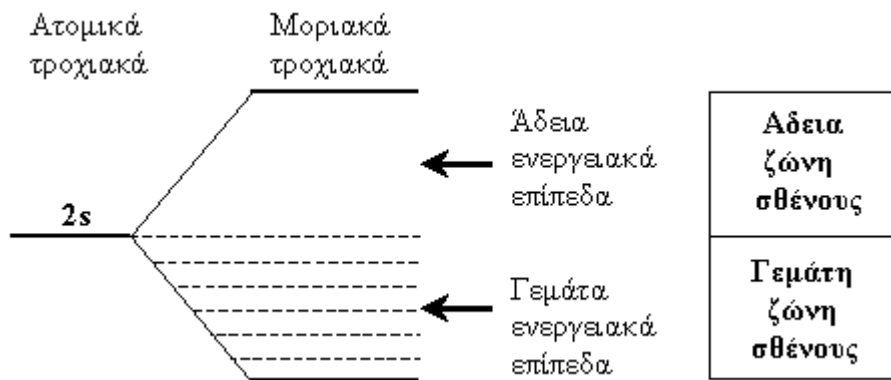
Σχήμα 2.58. Δημιουργία ζώνης στα μέταλλα σύμφωνα με τη θεωρία μοριακών τροχιακών.

Καθώς αυξάνει ο αριθμός των προστιθέμενων ατόμων, η απόσταση ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των διαφόρων μοριακών τροχιακών μικραίνει και όταν ο αριθμός αυτός γίνει πάρα πολύ μεγάλος, η διαφορά των ενεργειακών επιπέδων των μοριακών τροχιακών εκφυλίζεται κατά τέτοιο τρόπο, ώστε όλα τα ενεργειακά επίπεδα να σχηματίζουν ένα συνεχές (continuum) ή μια ενεργειακή ζώνη (band), όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στο σχήμα 2.58.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι

- α.) κάθε άτομο λιθίου έχει ένα ηλεκτρόνιο σθένους στο $2s$ ατομικό τροχιακό του,
- β.) ο αριθμός των μοριακών τροχιακών ισούται με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συνδυάστηκαν,
- γ.) κάθε μοριακό τροχιακό χωράει δύο ηλεκτρόνια και ότι
- δ.) ο αριθμός των δεσμικών μοριακών τροχιακών ισούται με τον αριθμό των αντιδεσμικών μοριακών τροχιακών

προκύπτει ότι στο λίθιο τα μισά μοριακά τροχιακά (τα δεσμικά) της ζώνης σθένους είναι γεμάτα και τα άλλα μισά (τα αντιδεσμικά) είναι άδεια (σχήμα 2.59). Συνεπώς, απαιτείται ένα πολύ μικρό ποσό ενέργειας για να μεταπηδήσει ένα ηλεκτρόνιο στο Li από ένα γεμάτο μοριακό τροχιακό σε ένα άδειο εντός της ζώνης σθένους.

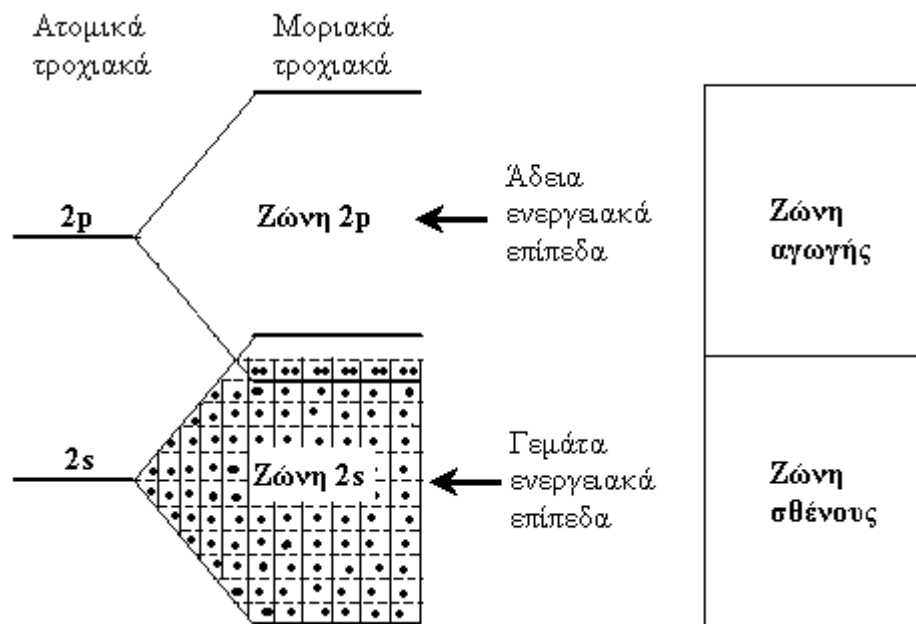


Σχήμα 2.59. Θεωρία ζώνης για το Li.

Τα μοριακά τροχιακά εκτείνονται στον τρισδιάστατο χώρο καλύπτοντας όλα τα άτομα στον κρύσταλλο, με συνέπεια τα ηλεκτρόνια να έχουν υψηλό βαθμό κινητικότητας. Σε αυτήν ακριβώς την υψηλή κινητικότητα των ηλεκτρονίων οφείλεται η αυξημένη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων. Εάν ένα κομμάτι μέταλλο θερμανθεί στο ένα άκρο του, τότε τα ηλεκτρόνια σε αυτήν τη θέση απορροφούν ενέργεια και μεταπηδούν σε άδεια μοριακά τροχιακά, όπου μπορούν να ταξιδεύσουν ταχύτατα σε άλλο μέρος του μετάλλου μεταφέροντας ενέργεια και θερμαίνοντας το μέταλλο. Με ακριβώς ανάλογο τρόπο, όταν ένα ηλεκτρόνιο απορροφά ενέργεια με οποιονδήποτε δυνατό τρόπο, μεταπηδά σε άδειο τροχιακό της ζώνης σθένους, όπου μπορεί να κινηθεί ελεύθερα προς όλες τις κατευθύνσεις. Όταν παρουσιαστεί ένα ηλεκτρικό πεδίο (π.χ. με τη βοήθεια δύο ηλεκτροδίων στα άκρα του μετάλλου), τα ηλεκτρόνια αναγκάζονται να κινούνται προς μια κατεύθυνση άγοντας ηλεκτρικό ρεύμα στα μέταλλα. Η αγωγή στο Li συμβαίνει, επειδή αφενός μεν τα μοριακά τροχιακά είναι απεντοπισμένα (καταλαμβάνουν όλο το χώρο του κρυσταλλικού πλέγματος) αφετέρου δε, γιατί δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των γεμάτων και άδειων τροχιακών της ζώνης σθένους.

Στο βηρύλλιο, το άτομο του οποίου έχει ηλεκτρονική δομή $1s^2 2s^2$, υπάρχουν δύο ηλεκτρόνια σθένους σε κάθε άτομο που βρίσκονται στο $2s^2$ ατομικό τροχιακό. Όταν ενώνονται χημικά N άτομα βηρυλλίου, τότε σχηματίζονται N μοριακά τροχιακά, τα οποία χωρούν $2N$ ηλεκτρόνια, δηλαδή όσα είναι τα ηλεκτρόνια που έχουν όλα τα άτομα του βηρυλλίου. Στην περίπτωση αυτή η $2s$ ζώνη σθένους του βηρυλλίου είναι πλήρως συμπληρωμένη από ηλεκτρόνια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.60. Αφού, λοιπόν, δεν υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά στα οποία θα μεταπηδήσουν τα ηλεκτρόνια της $2s$ ζώνης σθένους του βηρυλλίου, πώς το βηρύλλιο άγει το ηλεκτρικό ρεύμα; Στη

στοιβάδα σθένους του ατόμου του βηρυλλίου εκτός από τα γεμάτα 2s ατομικά τροχιακά υπάρχουν και τα άδεια 2p ατομικά τροχιακά, τα οποία συνενώνονται σχηματίζοντας τη 2p ζώνη μοριακών τροχιακών του βηρυλλίου, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.60. Επειδή η διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα 2s και 2p ατομικά τροχιακά του βηρυλλίου είναι 160kJ/mol, ενέργεια σχετικά μικρή, το ανώτερο τμήμα της 2s ζώνης μοριακών τροχιακών και το κατώτερο τμήμα της 2p ζώνης μοριακών τροχιακών μετά τη διαστολή τους αλληλεπικαλύπτονται, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.60. Εξαιτίας αυτής της αλληλοεπικάλυψης των ζωνών, ένα μέρος της 2p ζώνης καταλαμβάνεται από ηλεκτρόνια και αντίστοιχα ένα μέρος της 2s ζώνης αδειάζει από ηλεκτρόνια, έτσι ώστε να ικανοποιείται η αρχή ελαχιστοποίησης της ενέργειας. Συνεπώς, είναι πολύ εύκολο στο βηρύλλιο να υπάρξει μεταπήδηση ενός ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους (2s ζώνη) στη ζώνη αγωγής (2p ζώνη), όπου μπορεί να κινηθεί ελεύθερα μέσα στον κρύσταλλο και να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ευκολία μεταπήδησης των ηλεκτρονίων οφείλεται στην έλλειψη ενεργειακού χάσματος ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγής.



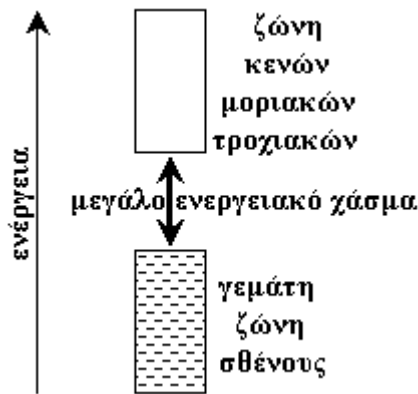
Σχήμα 2.60. Θεωρία ζώνης για το Be.

2.2.3.2.1 Αγωγοί, μονωτές και ημιαγωγοί

Στους ηλεκτρικούς αγωγούς (πχ. τα μέταλλα), είτε η ζώνη σθένους είναι μερικώς συμπληρωμένη με ηλεκτρόνια (πχ. περίπτωση λιθίου) είτε οι ζώνες σθένους και αγωγής αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους (πχ. περίπτωση Βηρυλλίου). Σε αυτές τις περιπτώσεις, όπως έχει προαναφερθεί, δεν υπάρχει ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στα άδεια και τα γεμάτα μοριακά τροχιακά και συνεπώς, η μετάβαση των ηλεκτρονίων από τα γεμάτα στα άδεια μοριακά τροχιακά πραγματοποιείται πολύ εύκολα.

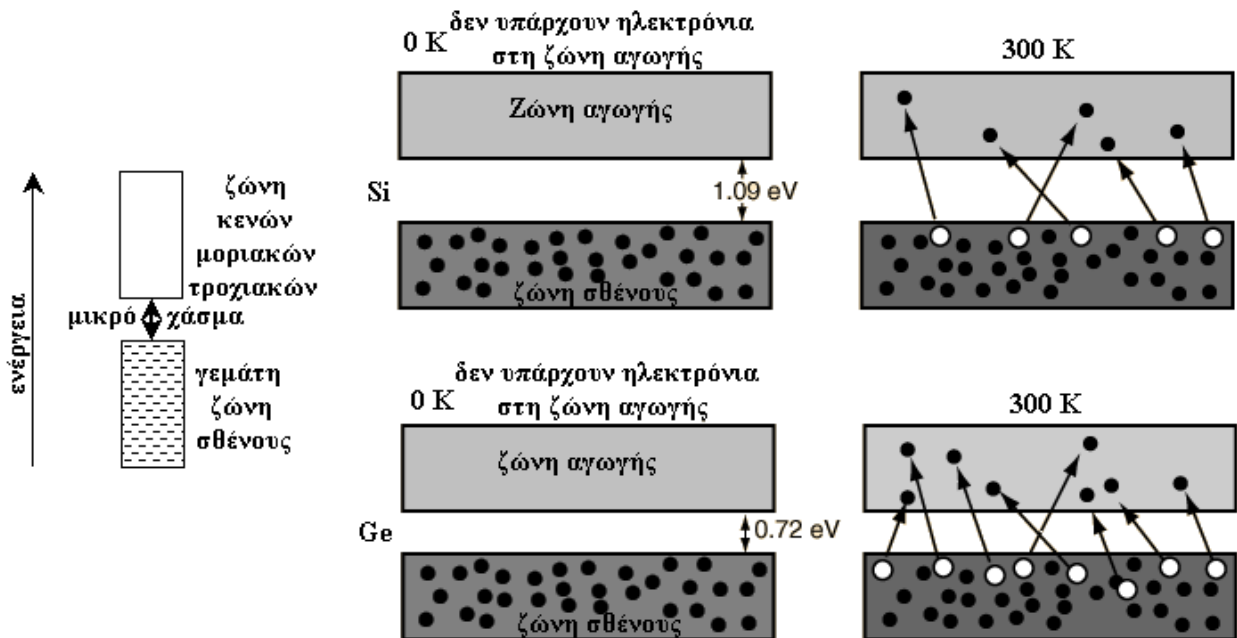
Στους μονωτές (insulators), όπως είναι τα αμέταλλα, η ζώνη σθένους είναι γεμάτη με ηλεκτρόνια και συνεπώς, δεν υπάρχουν κενά μοριακά τροχιακά για να μεταβούν σε αυτά ηλεκτρόνια προκαλώντας αγωγιμότητα. Επιπλέον, στους μονωτές υπάρχει σημαντικό ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη ζώνη σθένους και την επόμενη άδεια ζώνη μοριακών τροχιακών (σχήμα 2.61). Τα

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



Σχήμα 2.61. Τυπικό παράδειγμα μονωτή.

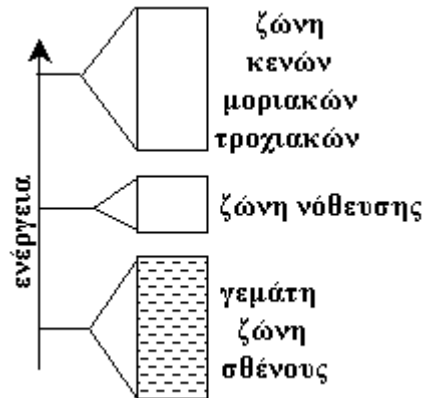
Οι φυσικοί ημιαγωγοί (intrinsic semiconductors) είναι βασικά μονωτές, στους οποίους το ενεργειακό χάσμα ανάμεσα στη ζώνη σθένους και την επόμενη άδεια ζώνη μοριακών τροχιακών (σχήμα 2.62) είναι αρκετά μικρό, έτσι ώστε με απορρόφηση θερμικής ενέργειας να δύναται ένας μικρός αριθμός ηλεκτρονίων να προωθηθεί από τη ζώνη σθένους στην άδεια ζώνη μοριακών τροχιακών, που ονομάζεται ζώνη αγωγής. Το προωθημένο ηλεκτρόνιο στη ζώνη αγωγής αλλά και το εναπομείναν ασύζευκτο ηλεκτρόνιο στη ζώνη σθένους μπορούν να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγωγών αυξάνει με τη θερμοκρασία, καθώς αυξάνει ο αριθμός των ηλεκτρονίων που προωθούνται στη ζώνη αγωγής με αύξηση της θερμοκρασίας. Τυπικά παραδείγματα φυσικών ημιαγωγών είναι το πυρίτιο (Si) και το γερμάνιο (Ge).



Σχήμα 2.62. Φυσικοί ημιαγωγοί.

Εκτός των φυσικών ημιαγωγών υπάρχουν και οι ημιαγωγοί νόθευσης (doped semiconductors) που δημιουργούνται από τη νόθευση των μονωτών με κατάλληλες ακαθαρσίες. Η ακαθαρσία

δημιουργεί μια μικρή ζώνη μοριακών τροχιακών ανάμεσα στις ζώνες σθένους και αγωγής του μονωτή που δρα σαν γέφυρα ανάμεσά τους. Με αυτόν τον τρόπο ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους του μονωτή μπορούν να περάσουν στη ζώνη νόθευσης ή και από τη ζώνη νόθευσης στη ζώνη αγωγής του μονωτή και να άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα (σχήμα 2.63). Διακρίνονται δύο τύποι ημιαγωγών νόθευσης, οι τύπου p και οι τύπου n.

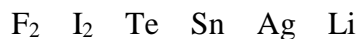


Σχήμα 2.63. Ημιαγωγοί νόθευσης.

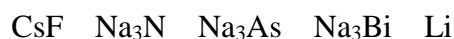
2.2.4. Συνέχεια δεσμών

Μολονότι πολύ συχνά μια ένωση χαρακτηρίζεται σαν “ομοιοπολική” ή “ιοντική”, υπονοώντας ότι οφείλει την ύπαρξή της σε ομοιοπολικό ή ιοντικό δεσμό, στις περισσότερες ενώσεις οι χημικοί δεσμοί δεν εμφανίζουν συμπεριφορά 100% ομοιοπολικού ή 100% ιοντικού δεσμού. Στην πραγματικότητα, η συμπεριφορά των δεσμών στις περισσότερες ενώσεις βρίσκεται ανάμεσα σε αυτήν του ομοιοπολικού και του ιοντικού δεσμού ή του ιοντικού και του μεταλλικού δεσμού ή του μεταλλικού και του ομοιοπολικού δεσμού. Με άλλα λόγια, υπάρχει μια συνέχεια στη φύση των δεσμών, όπου ο καθαρός ομοιοπολικός δεσμός αποτελεί το ένα άκρο και ο καθαρός ιοντικός δεσμός αποτελεί το άλλο άκρο.

Για παράδειγμα, οι δεσμοί στα μόρια H_2 και Cl_2 είναι 100% ομοιοπολικοί, καθώς επίσης και στα περισσότερα μέταλλα είναι 100% μεταλλικοί. Στους ημιαγωγούς, όμως, οι δεσμοί έχουν ιδιότητες εν μέρει μεταλλικού και εν μέρει ομοιοπολικού δεσμού. Επίσης, κάποιες μοριακές ουσίες έχουν ιδιότητες που εν μέρει ταιριάζουν με αυτές των μετάλλων. Για παράδειγμα, το μόριο του ιωδίου (I_2) σε στερεά κατάσταση εμφανίζει μεταλλική λάμψη και άγει το ηλεκτρικό ρεύμα, όπως και οι ημιαγωγοί. Στην παρακάτω σειρά στοιχείων, αυξάνει ο μεταλλικός χαρακτήρας, ενώ μικραίνει ο ομοιοπολικός χαρακτήρας, καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά.

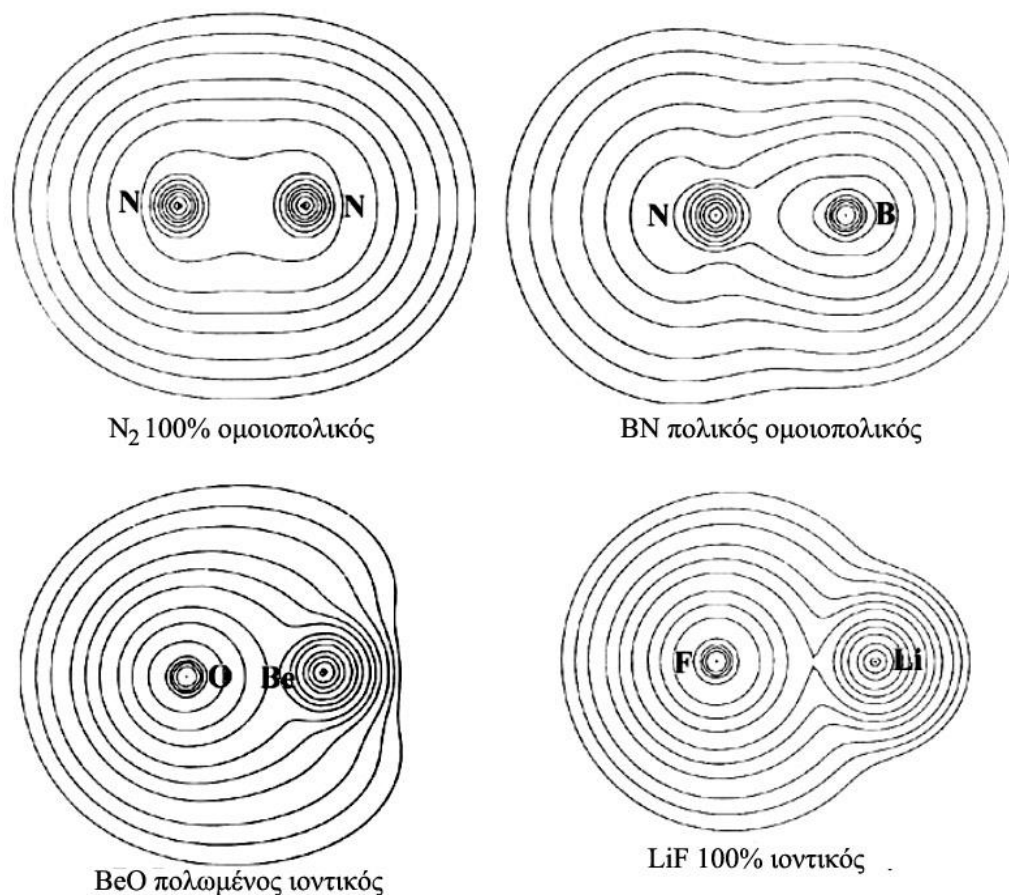


Επίσης, στην παρακάτω σειρά ενώσεων αυξάνει ο μεταλλικός χαρακτήρας, ενώ μικραίνει ο ιοντικός χαρακτήρας, καθώς κινούμαστε από αριστερά προς τα δεξιά.



Καθαρός 100% ιοντικός δεσμός δεν υπάρχει. Τα κατιόντα ασκούν έλξη στην ηλεκτρονική πυκνότητα των ανιόντων δημιουργώντας ασυμμετρίες σε αυτά (βλέπε το σχήμα 2.13). Όσο περισσότερο ασύμμετρη είναι η ηλεκτρονική πυκνότητα, τόσο εντονότερος είναι ο χαρακτήρας

του ιοντικού δεσμού, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.64, όπου δίνεται η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας (γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου) σε τέσσερα μόρια.



Σχήμα 2.64. Συνεχές στη φύση των δεσμών ανάμεσα στον ομοιοπολικό και ιοντικό δεσμό.

Είναι φανερό από το σχήμα 2.64 ότι στο μόριο του N_2 οι γραμμές ίσου ηλεκτρονικού φορτίου κατανέμονται ομοιόμορφα γύρω από τους δύο πυρήνες αζώτου (100% ομοιοπολικός). Καθώς αυξάνει η διαφορά ηλεκτραρνητικότητας ανάμεσα στα άτομα που σχηματίζουν το δεσμό (π.χ. μόριο νιτρίδιου του βορίου BN), ο ομοιοπολικός δεσμός πολώνεται αρχίζοντας να αποκτά και ιοντικό χαρακτήρα. Για ακόμα μεγαλύτερες διαφορές ηλεκτραρνητικότητας (π.χ. μόριο οξειδίου του βηρυλλίου BeO), η πόλωση γίνεται πολύ έντονη με αποτέλεσμα ο δεσμός να έχει αποκτήσει περισσότερο ιοντικό και λιγότερο ομοιοπολικό χαρακτήρα. Τέλος, για ακραίες τιμές διαφοράς ηλεκτραρνητικότητας (π.χ. μόριο φθοριούχου λιθίου LiF), παρατηρείται σχεδόν πλήρης μεταφορά αρνητικού φορτίου από το κατιόν στο ανιόν και ο δεσμός προσεγγίζει στην ιδανική συμπεριφορά του 100 % ιοντικού δεσμού (δες & 2.2.1.2).

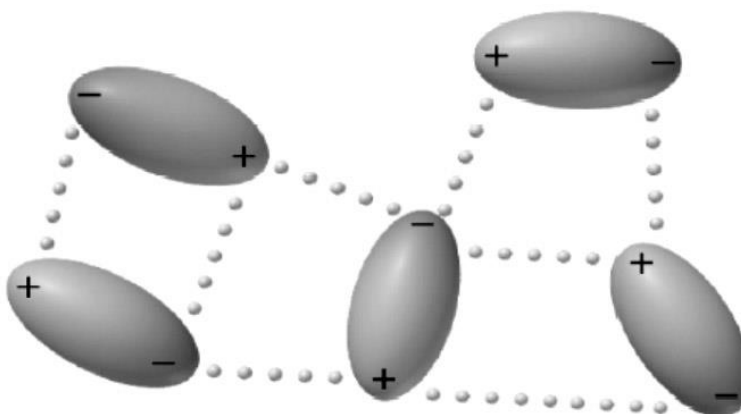
2.3. Διαμοριακές Δυνάμεις (Intermolecular Forces)

Διαμοριακές δυνάμεις ονομάζονται οι ελκτικές δυνάμεις που ασκούνται ανάμεσα στα μόρια των διαφόρων ουσιών. Το μέγεθος των διαμοριακών δυνάμεων σε μια θερμοκρασία καθορίζει τη φυσική κατάσταση (στερεή, υγρή ή αέρια) των ουσιών σε αυτήν τη θερμοκρασία. Διακρίνονται τρία είδη διαμοριακών δυνάμεων: Δυνάμεις διπόλου – διπόλου, δυνάμεις London και δεσμός

υδρογόνου. Συχνά, οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου και οι δυνάμεις London αποκαλούνται ενοποιημένα με τον όρο δυνάμεις Van der Waals.

2.3.1. Δυνάμεις διπόλου – διπόλου (dipole-dipole forces)

Οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου αναπτύσσονται ανάμεσα σε μόρια στα οποία παρατηρείται ανομοιόμορφη κατανομή ηλεκτρονικού φορτίου, δηλαδή ανάμεσα σε πολικά μόρια που εμφανίζουν διπολική ροπή (δες & 2.2.2.1). Οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου είναι ελκτικές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που αναπτύσσονται ανάμεσα στο θετικά φορτισμένο άκρο ενός μορίου και το αρνητικά φορτισμένο άκρο ενός γειτονικού μορίου δημιουργώντας προσανατολισμό στα μόρια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.65.

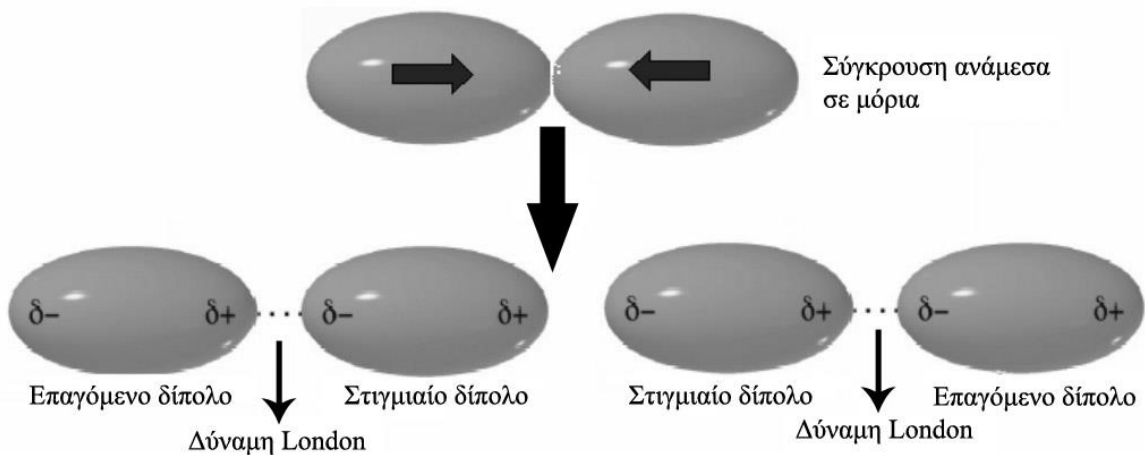


Σχήμα 2.65. Δυνάμεις διπόλου – διπόλου.

Οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου, μαζί με τις άλλες δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των μορίων, επηρεάζουν τα σημεία τήξης και βρασμού, καθώς επίσης και το μέγεθος των θερμοτήτων τήξης και εξάτμισης των μοριακών ουσιών. Με άλλα λόγια, οι δυνάμεις διπόλου – διπόλου πρέπει να υπερνικηθούν, για να αλλάξει η φυσική κατάσταση μιας μοριακής ένωσης.

2.3.2. Δυνάμεις London (London Forces or dispersion forces)

Οι δυνάμεις London αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια διαφόρων ουσιών ανεξάρτητα από το εάν αυτά είναι πολικά ή μη-πολικά. Οι δυνάμεις London οφείλονται στις στιγμιαίες μεταβολές της ηλεκτρονικής πυκνότητας ενός μορίου εξαιτίας των συγκρούσεών του με γειτονικά μόρια. Πράγματι, συγκρούσεις ανάμεσα στα μόρια των μοριακών ουσιών λαμβάνουν χώρα ανά πάσα χρονική στιγμή μέσα στον όγκο που καταλαμβάνει η μοριακή ουσία. Εξαιτίας αυτών των συγκρούσεων, το μόριο πολώνεται στιγμιαία, δηλαδή δημιουργούνται συσσωρεύσεις θετικού και αρνητικού φορτίου σε αυτό. Καθώς αναπτύσσεται στιγμιαία θετικό φορτίο στο ένα άκρο ενός μορίου, αναπτύσσεται εξ επαγωγής αρνητικό φορτίο στο άκρο ενός γειτονικού προς αυτό μορίου, το οποίο ονομάζεται επαγόμενο δίπολο. Για μια πολύ μικρή χρονική στιγμή, ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης αναπτύσσεται ανάμεσα σε αυτά τα δύο μόρια, όπως φαίνεται στο σχήμα 2.66. Επειδή, όμως, συγκρούσεις ανάμεσα σε μόρια λαμβάνουν χώρα κάθε χρονική στιγμή, ο μηχανισμός ανάπτυξης επαγόμενων διπόλων είναι πάντα δυνατός με αποτέλεσμα οι δυνάμεις London να υπάρχουν σχεδόν πάντα μέσα σε μια μοριακή ουσία.

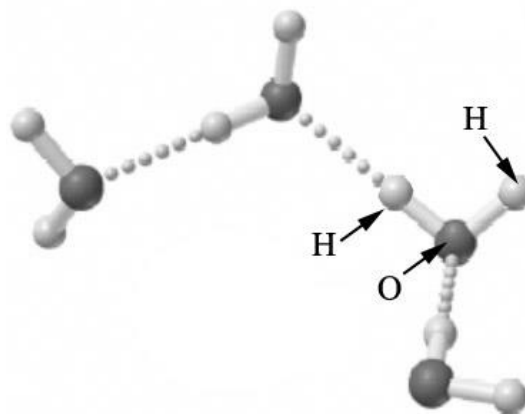


Σχήμα 2.66. Δυνάμεις London.

Οι δυνάμεις London είναι ασθενείς μοριακές δυνάμεις, το μέγεθος των οποίων εξαρτάται από το μέγεθος και τη γεωμετρία των μορίων καθώς επίσης και από την ευκολία με την οποία, εξαιτίας των συγκρούσεων, μπορούν να πολωθούν τα μόρια. Το μέγεθος και η γεωμετρία του μορίου χαρακτηρίζουν την επιφάνεια επαφής κατά τη σύγκρουση των μορίων. Μεγάλη επιφάνεια επαφής οδηγεί γενικά σε ισχυρότερες δυνάμεις London.

2.3.3. Δεσμός υδρογόνου (Hydrogen Bond)

Όταν ένα άτομο υδρογόνου ενώνεται χημικά μέσω ομοιοπολικού δεσμού με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο που έλκει ισχυρά το κοινό ζεύγος ηλεκτρονίων, ο χημικός αυτός δεσμός είναι πολικός. Το άτομο του υδρογόνου συγκεντρώνει πολύ λίγη ηλεκτρονική πυκνότητα γύρω του, αποκτώντας θετικό φορτίο λόγω έλλειψης ηλεκτρονικού φορτίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το άτομο του υδρογόνου μπορεί να δράσει σαν γέφυρα προς ένα άλλο ηλεκτραρνητικό άτομο ασκώντας σε αυτό ελκτική δύναμη ηλεκτροστατικής φύσης (σχήμα 2.67).



Σχήμα 2.67. Δεσμός υδρογόνου στο νερό.

Ο δεσμός υδρογόνου είναι η έλξη ενός ατόμου υδρογόνου, το οποίο είναι χημικά συζευγμένο μέσω ομοιοπολικού δεσμού με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο, προς ένα άλλο ηλεκτραρνητικό άτομο (σχήμα 2.67). Ο δεσμός υδρογόνου αποτελεί το ισχυρότερο είδος διαμοριακών δυνάμεων. Η ισχύς του δεσμού υδρογόνου στο νερό είναι υπεύθυνη σε πολύ μεγάλο βαθμό για τις μοναδικές

ιδιότητες του νερού και για την επίδραση που ασκεί το νερό στο περιβάλλον και όλα τα έμβια όντα.

Ο δεσμός υδρογόνου ανάμεσα στο υδρογόνο και το ισχυρότερο ηλεκτραρνητικό στοιχείο, το φθόριο, είναι το ισχυρότερο είδος δεσμού υδρογόνου που απαντά στη φύση, με ενέργεια δεσμού 100kJ/mol. Οι κρύσταλλοι υδροφθορίου αποτελούνται από μεγάλες αλυσίδες μορίων υδροφθορίου στις οποίες κάθε άτομο υδρογόνου είναι ενωμένο με δύο άτομα φθορίου, μέσω ομοιοπολικού δεσμού με το ένα και μέσω δεσμού υδρογόνου με το άλλο. Ο δεσμός υδρογόνου είναι ουσιαστικά ένας ημιπολικός δεσμός που σχηματίζεται ανάμεσα σε ένα άτομο υδρογόνου με λίγη ηλεκτρονική πυκνότητα (επειδή είναι χημικά ενωμένο με ένα ηλεκτραρνητικό άτομο) και ένα ισχυρά ηλεκτραρνητικό άτομο (όπως τα άτομα οξυγόνου, αζώτου και αλογόνων), που διαθέτει τουλάχιστον ένα ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων.

Ο δεσμός υδρογόνου δεν αναπτύσσεται μόνο ανάμεσα σε άτομα ίδιων μορίων αλλά είναι δυνατόν να αναπτυχθεί και ανάμεσα σε άτομα διαφορετικών μορίων. Οι μεγαλομοριακές ενώσεις σε όλα τα έμβια συστήματα (π.χ. το DNA) πολύ συχνά δημιουργούν τη γεωμετρική δομή που χρειάζονται για τις διάφορες εξειδικευμένες βιοχημικές λειτουργίες τους, με δεσμούς υδρογόνου. Γενικά, ο δεσμός υδρογόνου είναι ένας πολύ ισχυρός δεσμός με ενέργεια δεσμού που κυμαίνεται μεταξύ 20 και 40 kJ/mol, με εξαίρεση την πολύ υψηλή ενέργεια δεσμού που έχει ο δεσμός υδρογόνου στο υδροφθόριο.