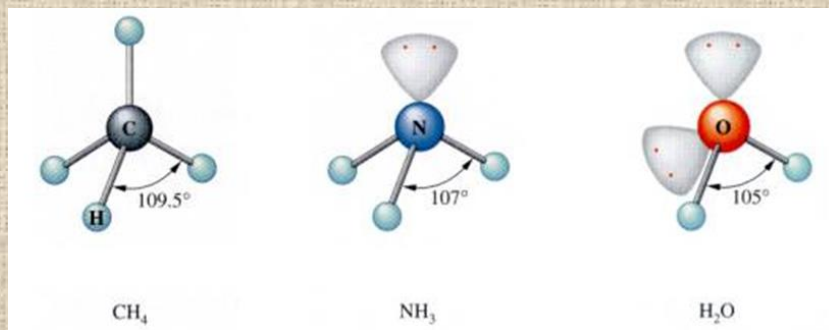
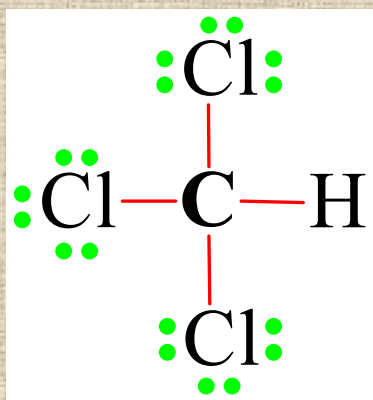


Ομοιοπολικός Δεσμός – Θεωρία Lewis

Ομοιοπολικός δεσμός: αμοιβαία συνεισφορά ηλεκτρονίων σθένους → κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων → δομή ευγενούς αερίου (κανόνας της οκτάδας)



Πλεονεκτήματα:

- η πληρέστερη προ-κβαντική θεωρία
- απλότητα εφαρμογής
- ερμηνεία γεωμετρίας μορίων

Αστοχίες:

- δεσμοί σε υπερσθενή και ελλειπή ηλεκτρονίων μόρια
- ερμηνεία δεσμών για στοιχεία των ομάδων 3-12 του ΠΠ
- ποσοτικοποίηση ενέργειας και μήκους δεσμών

Κβαντομηχανική θεώρηση χημικού δεσμού

Θεωρία δεσμού σθένους (Valence Bond theory, VBT)

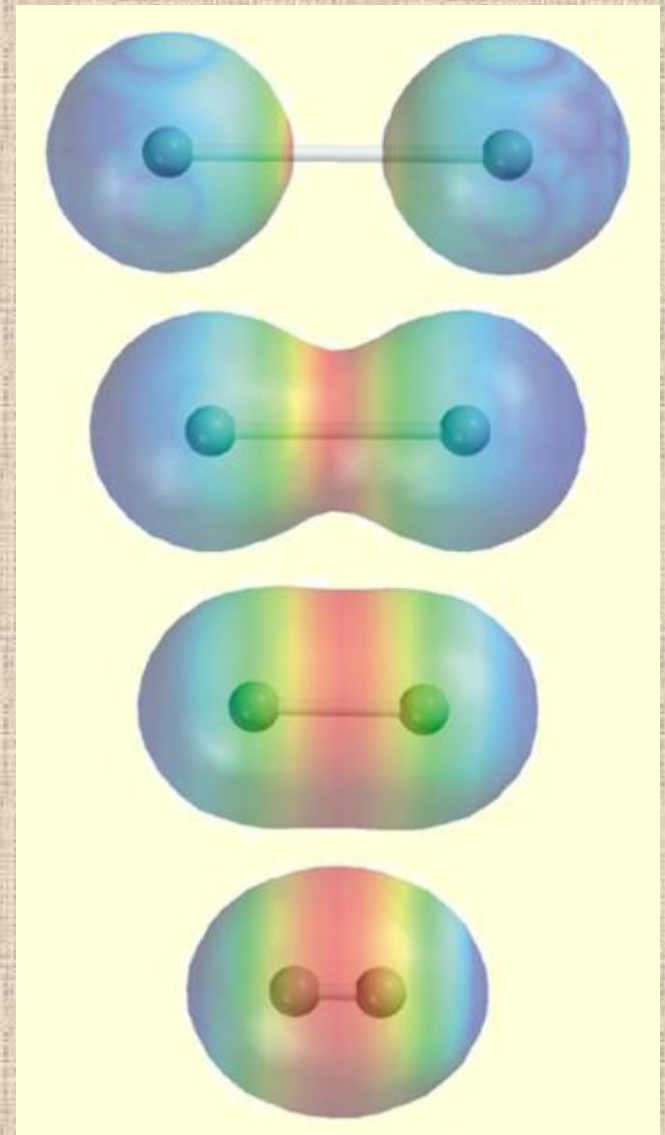
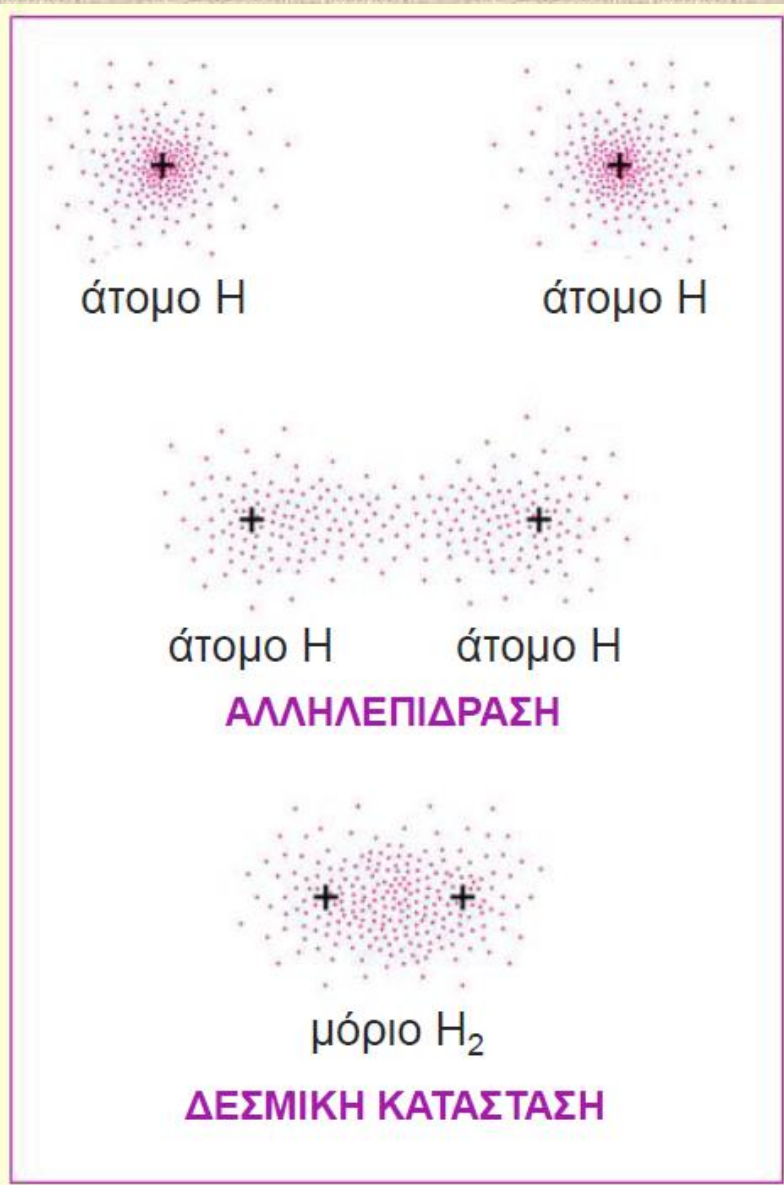
Heitler & London (1927) – Pauling & Slater (1930)

Θεωρία μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital theory, MOT)

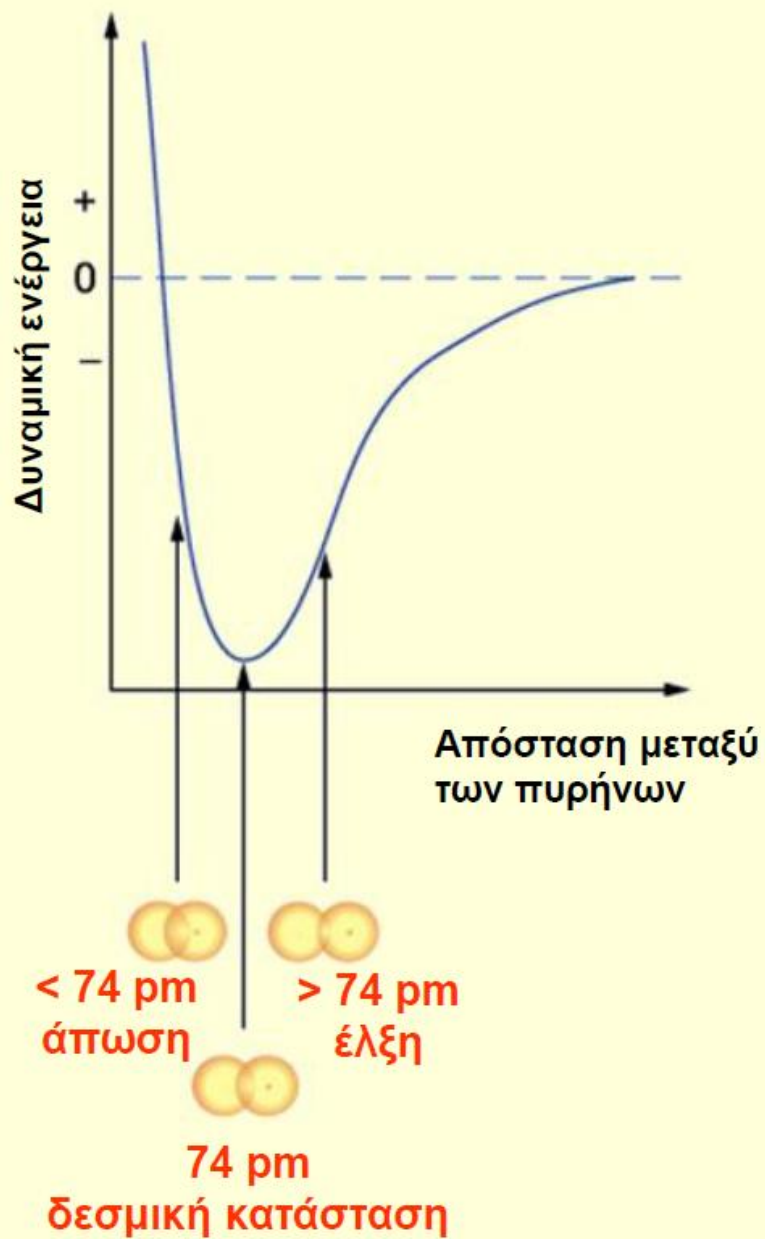
Hund & Mulliken (1932)

Θεωρία δεσμού σθένους (Valence Bond theory, VBT)

- ❖ ο δεσμός οφείλεται σε κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων
- ❖ ο δεσμός προϋποθέτει επικάλυψη ατομικών τροχιακών της στοιβάδας σθένους
- ❖ τα επικαλυπτόμενα τροχιακά πρέπει να είναι παραπλήσιας ενέργειας και κατάλληλης συμμετρίας
- ❖ ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων στα δύο τροχιακά που επικαλύπτονται δεν μπορεί να υπερβαίνει τον αριθμό 2 και αυτά θα πρέπει να έχουν αντιπαράλληλο spin
- ❖ η ισχύς του δεσμού είναι τόσο μεγαλύτερη, όσο ο βαθμός επικάλυψης των τροχιακών αυτών (αρχή μέγιστης επικάλυψης)
- ❖ τα τροχιακά που δεν επικαλύπτονται, παραμένουν αμετάβλητα, επομένως τα άτομα διατηρούν σε ένα βαθμό τον αρχικό τους χαρακτήρα



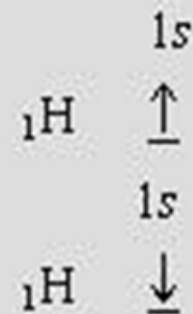
Δεσμός H-H. Μεταβολή της ηλεκτρονικής πυκνότητας καθώς τα 2 άτομα H προσεγγίζουν



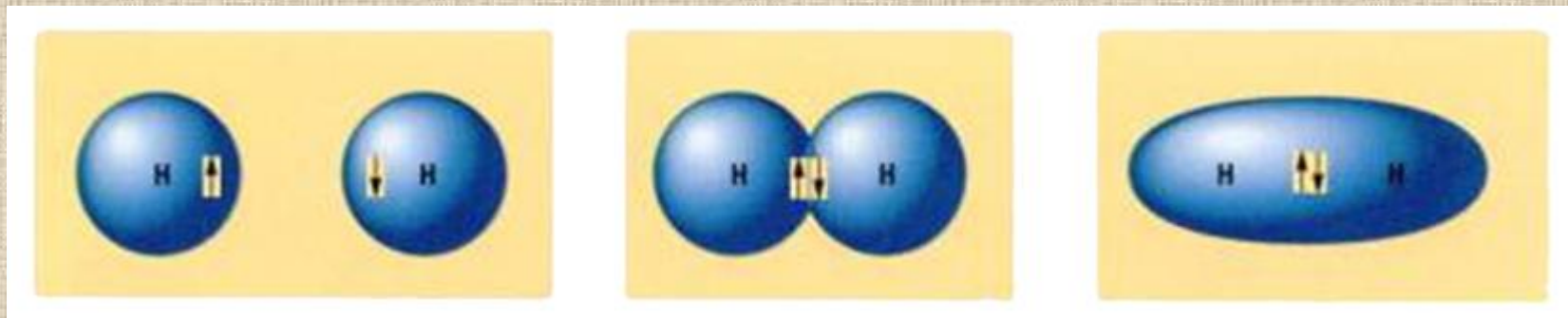
Μήκος δεσμού:
η απόσταση των πυρήνων που αντιστοιχεί στην μικρότερη δυναμική ενέργεια του συστήματος

Μοριακή δόμηση H₂

ηλεκτρονιακή διαμόρφωση H: 1s¹

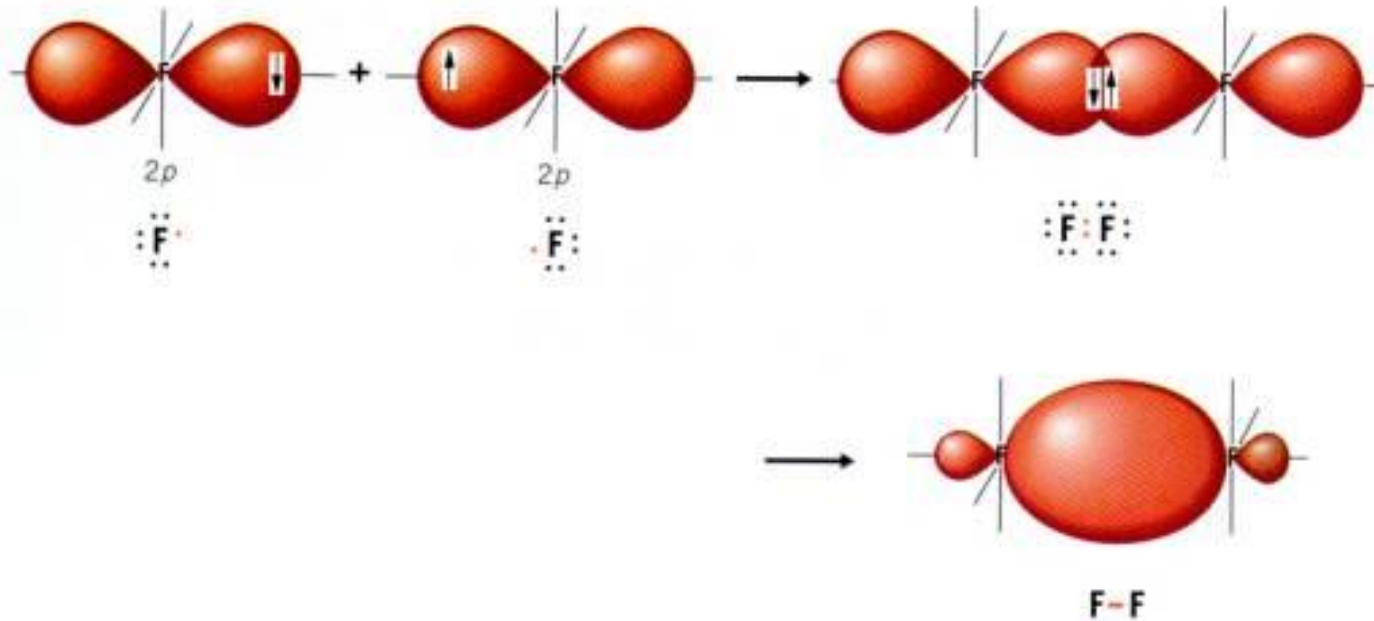


Για να δημιουργηθεί δεσμός θα πρέπει τα 1s ατομικά τροχιακά κάθε ατόμου H να επικαλυφθούν ώστε να προκύψει ένα ζεύγος e⁻, το οποίο θα έλκεται και από τους δύο πυρήνες

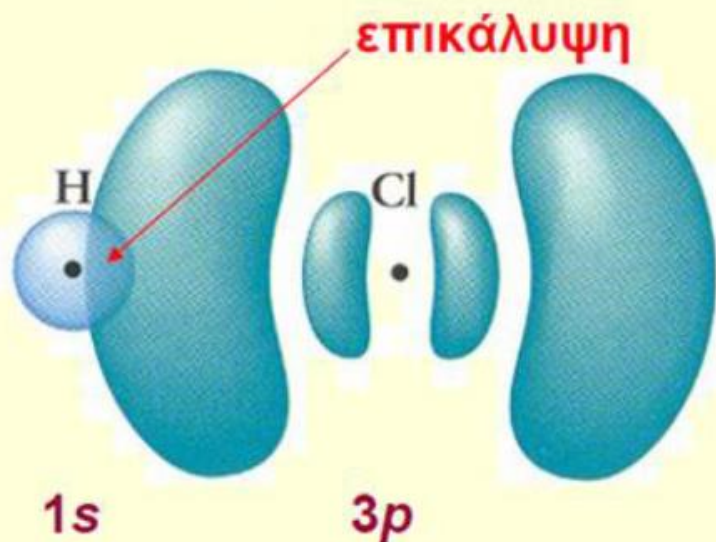


Μοριακή δόμηση F₂

	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
9F	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↓</u>
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
9F	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑↓</u>	<u>↑</u>



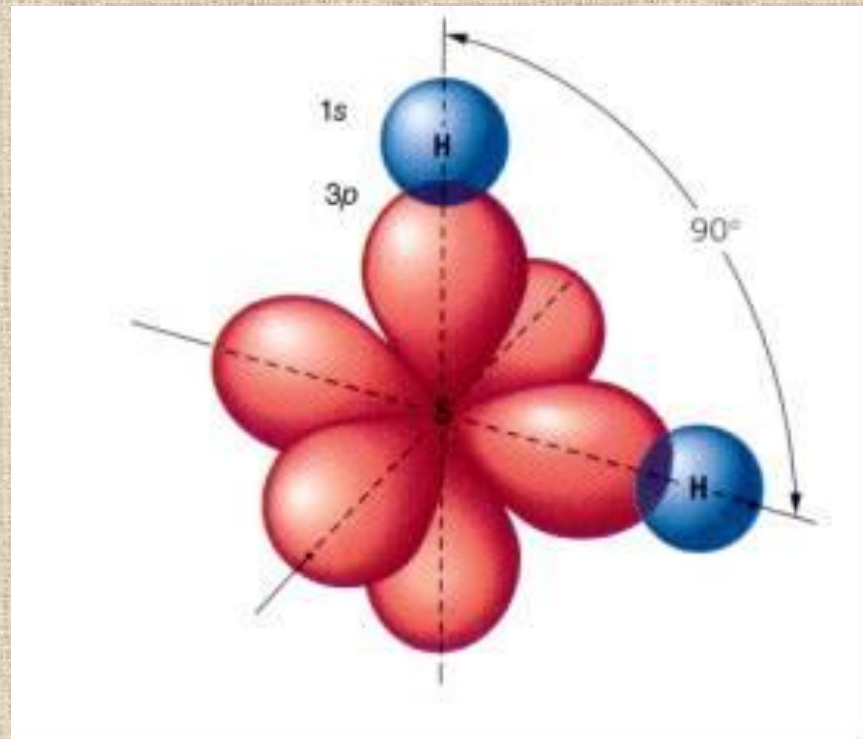
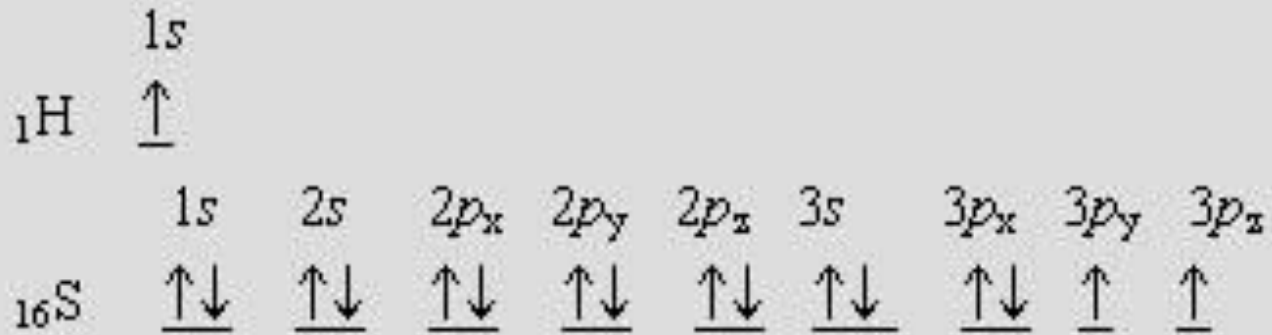
Μοριακή δόμηση HCl



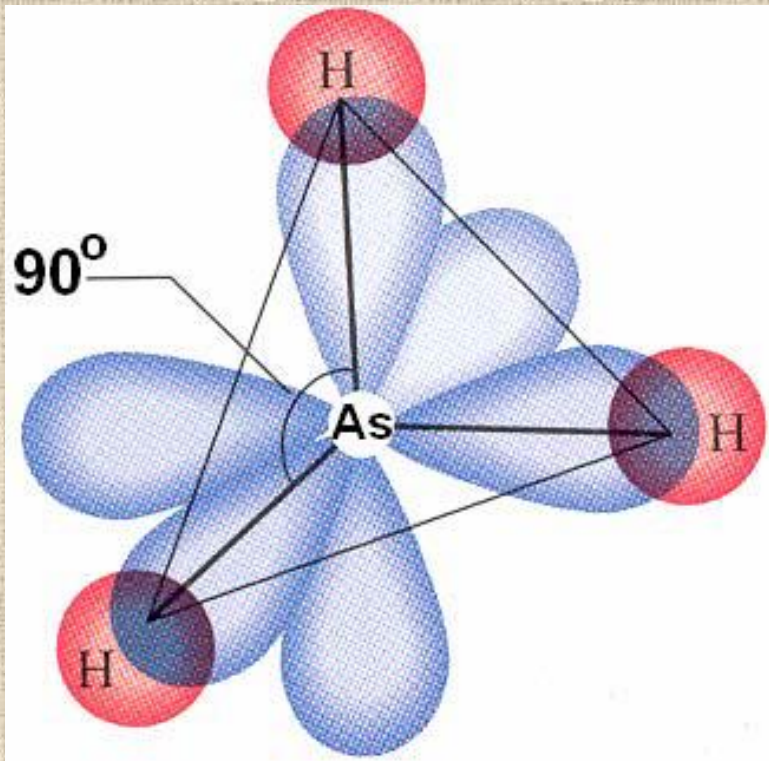
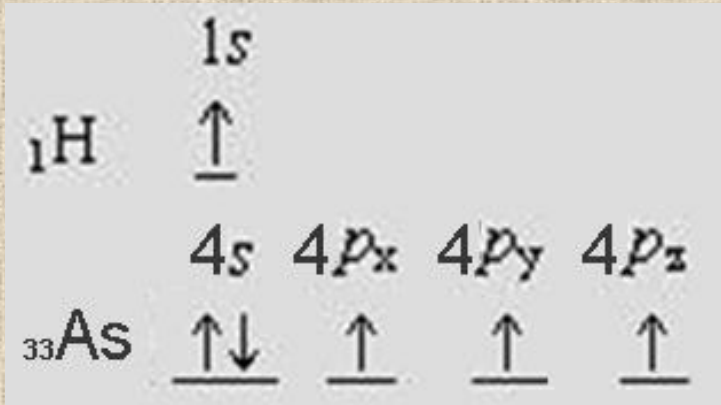
Ο σχηματισμός του δεσμού H–Cl στο μόριο HCl πραγματοποιείται με **επικάλυψη** του τροχιακού 1s του ατόμου H με το τροχιακό 3p του ατόμου Cl

Όλα τα τροχιακά, πλην του s, αλληλοεπικαλύπτονται κατά τις κατευθύνσεις που δείχνουν οι λοβοί τους, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή επικάλυψη

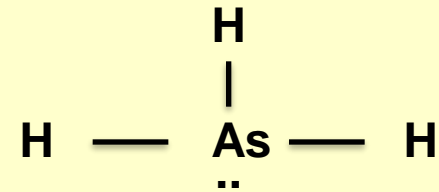
Μοριακή δόμηση H₂S



Μοριακή δόμηση AsH_3

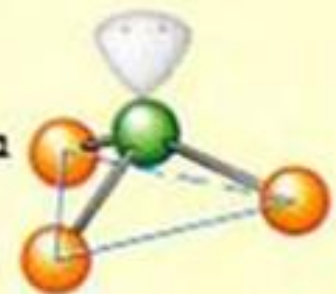


Lewis



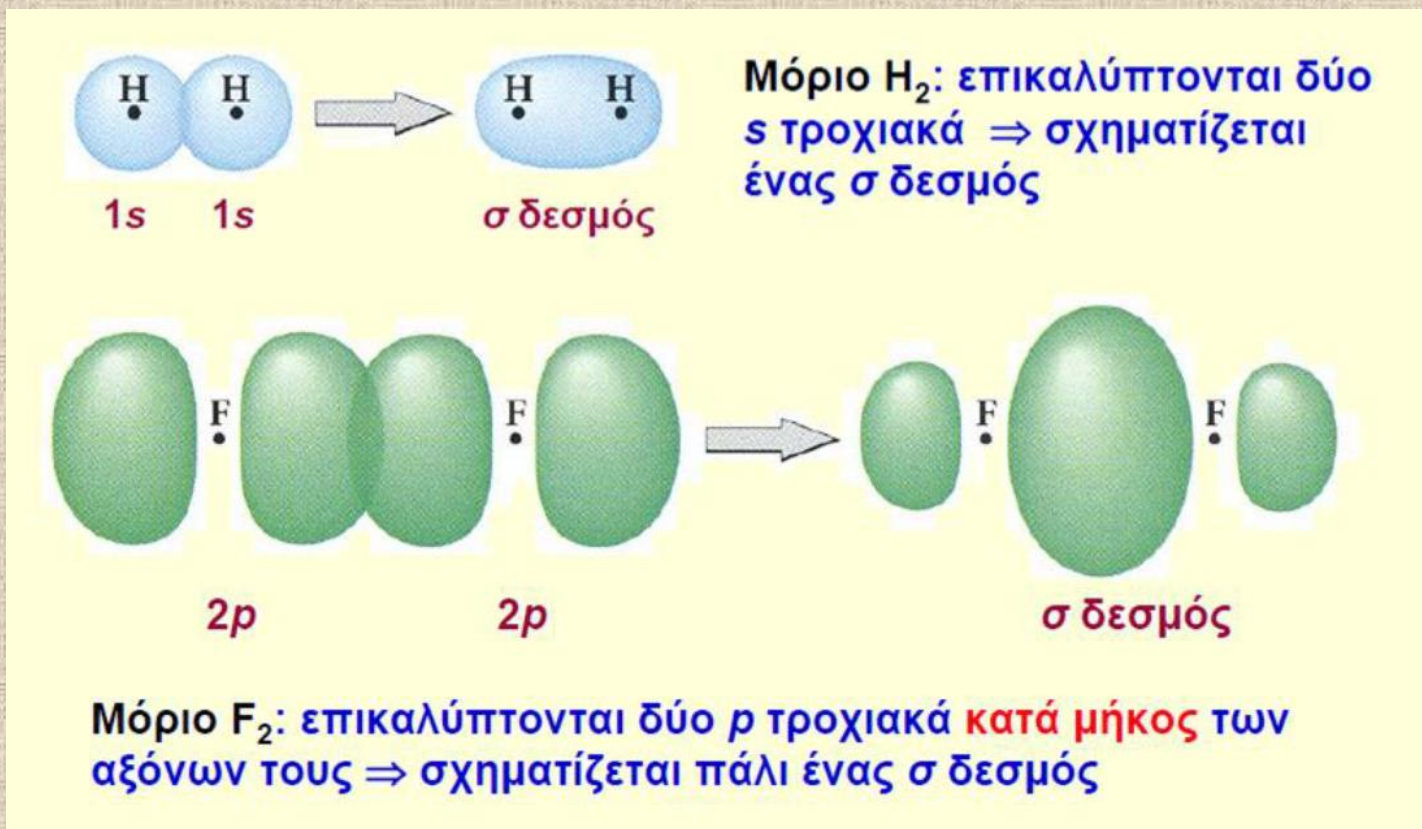
τραγωνική πυραμίδα

AX_3E

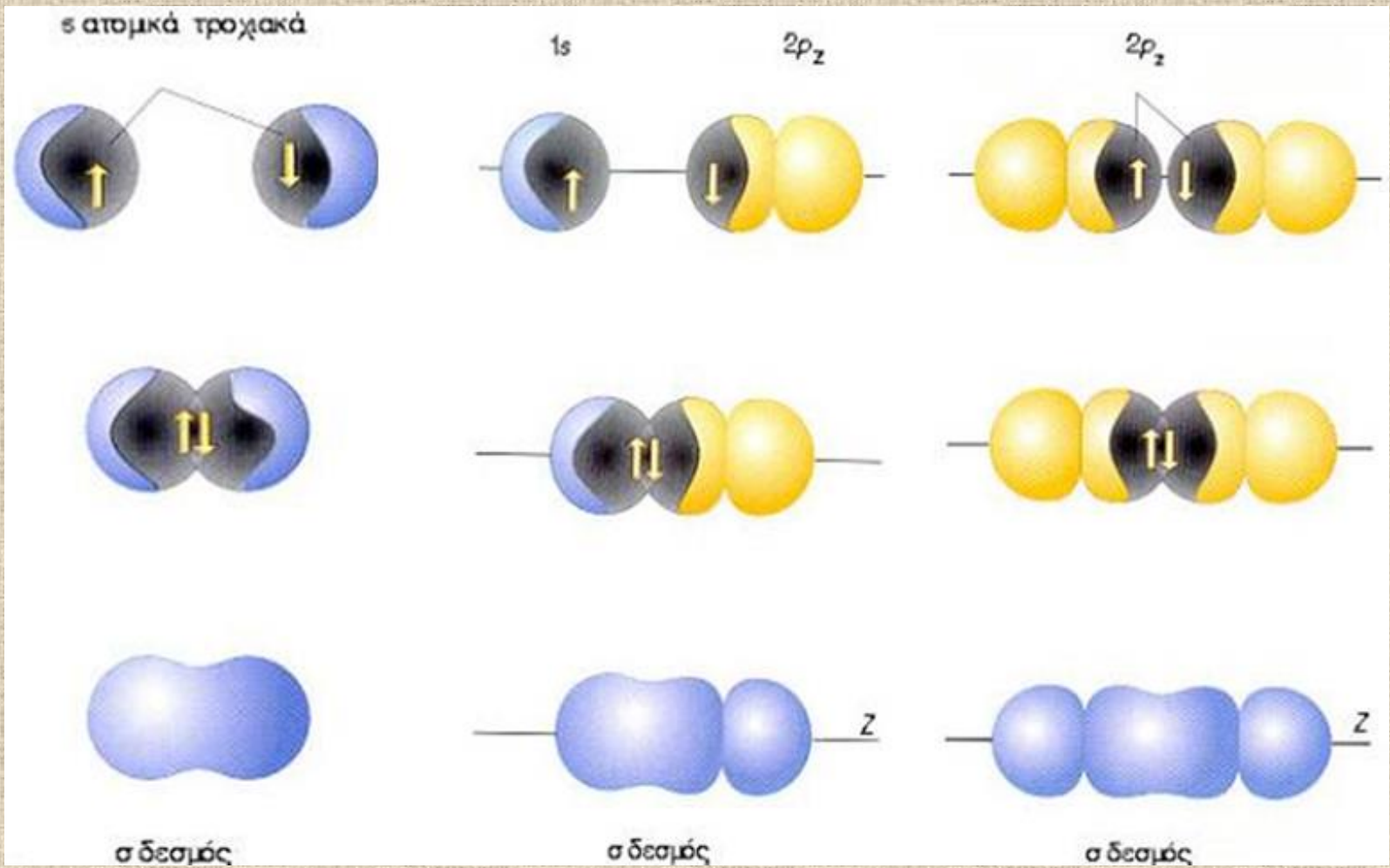


Είδη δεσμών – σ και π δεσμοί

σ-δεσμός: η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι συγκεντρωμένη πάνω στον άξονα που ενώνει τους 2 πυρήνες

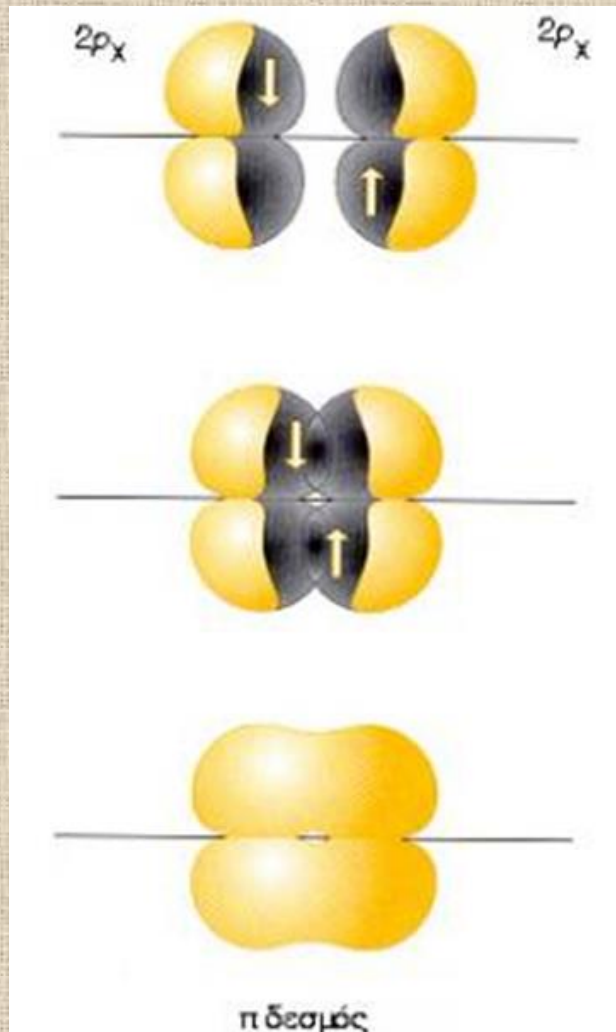


Οι σ δεσμοί εξασφαλίζουν τη μέγιστη δυνατή επικάλυψη (αξονική επικάλυψη)
Ανάμεσα σε 2 άτομα μόνο ένας σ δεσμός μπορεί να σχηματιστεί

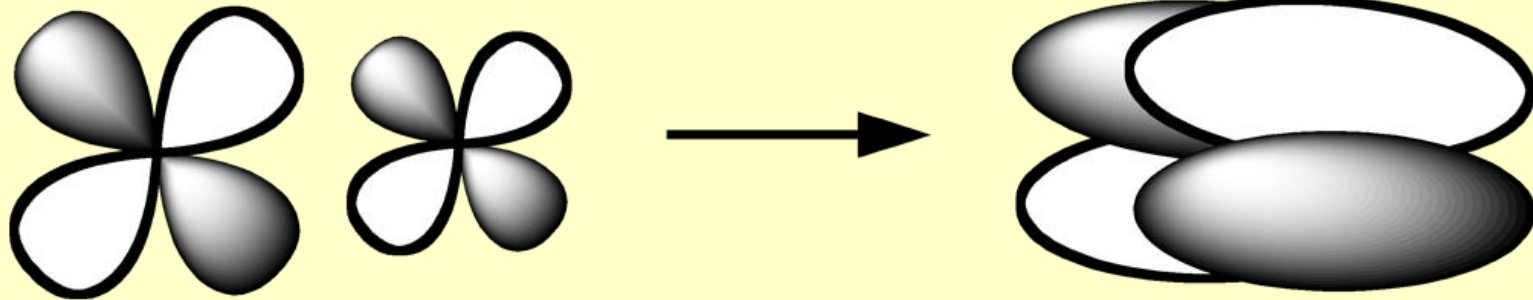


σ δεσμοί σχηματίζονται μεταξύ s-s, s-p και p-p (κατά τον άξονά τους) τροχιακών

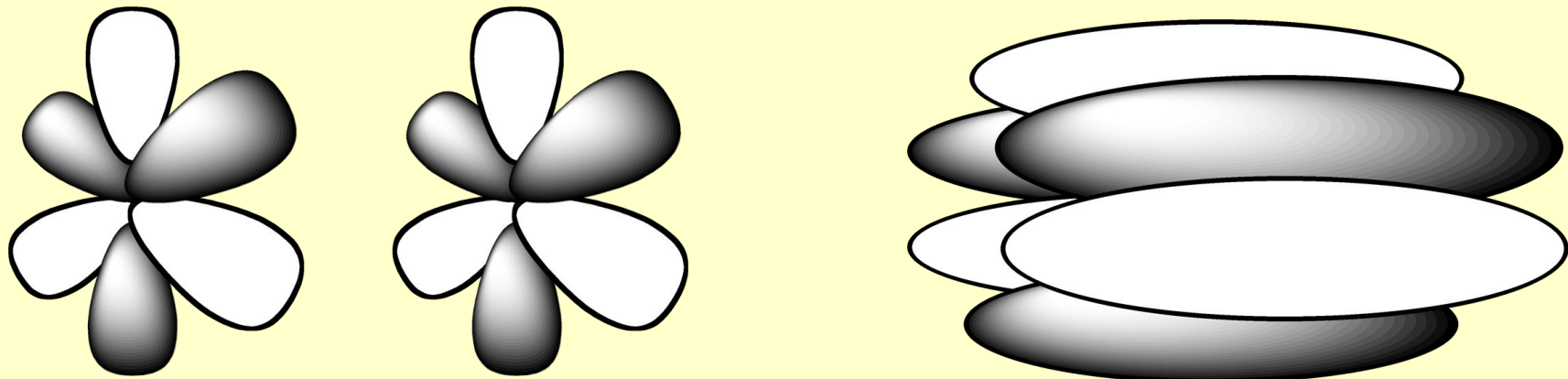
π δεσμός: πλευρική επικάλυψη p-p ατομικών τροχιακών με παράλληλους άξονες



- ✓ μικρότερη επικάλυψη (πλευρική επικάλυψη)
- ✓ ασθενέστερος του σ δεσμού
- ✓ σχηματίζεται μόνο αφού έχει προηγηθεί σ δεσμός
- ✓ τα s τροχιακά δεν συμμετέχουν σε π δεσμούς
- ✓ ο άξονας που συνδέει τους δύο πυρήνες βρίσκεται σε επιφάνεια στην οποία δεν έχει πιθανότητα να βρίσκεται το ηλεκτρονιακό νέφος (κομβική επιφάνεια).



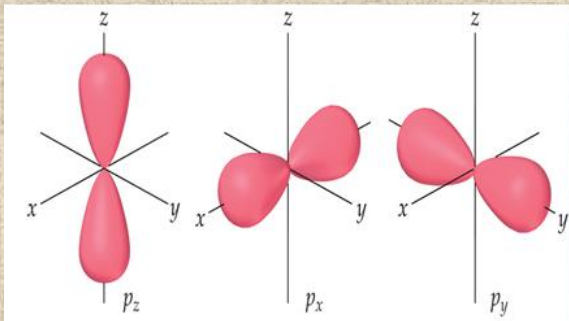
δ δεσμός: επικάλυψη d-d και d-f τροχιακών



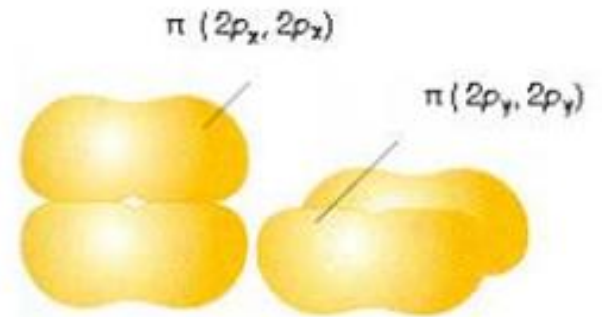
ϕ δεσμός: επικάλυψη f-f τροχιακών

Μοριακή δόμηση N₂

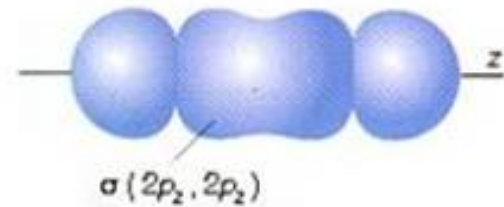
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
⁷ N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
⁷ N	↑↓	↑↓	↑	↑	↑



α. σχηματισμός δύο π δεσμών



β. σχηματισμός ενός σ δεσμού



γ. σχηματική παρουσίαση τριπλού δεσμού



Αριθμός δεσμών σύμφωνα με τη θεωρία VB



Cl: **ένα** ασύζευκτο ηλεκτρόνιο και σχηματίζει **έναν** δεσμό, π.χ. H-Cl

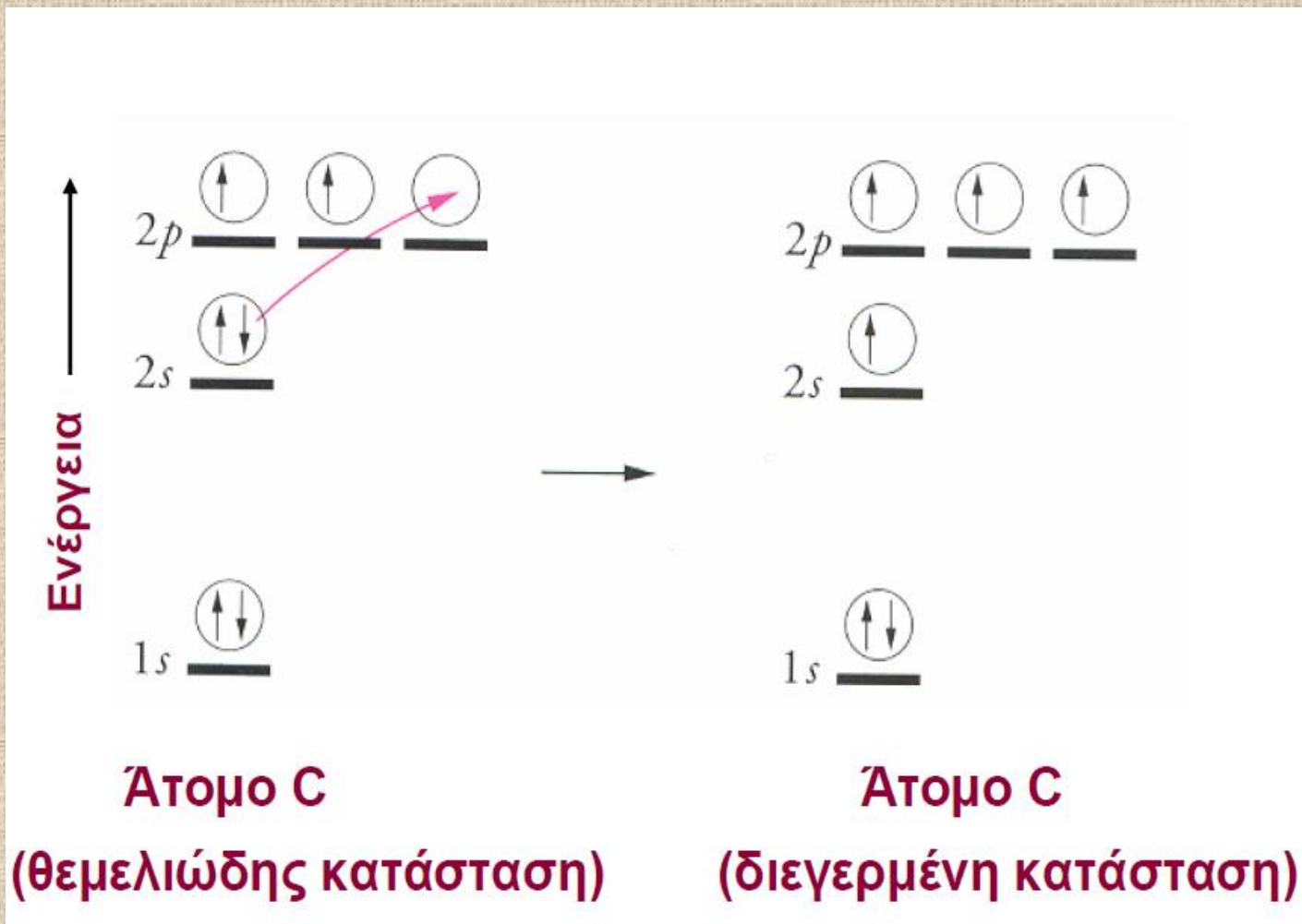


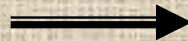
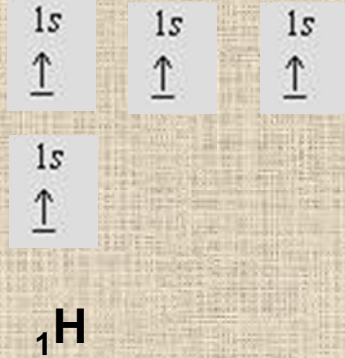
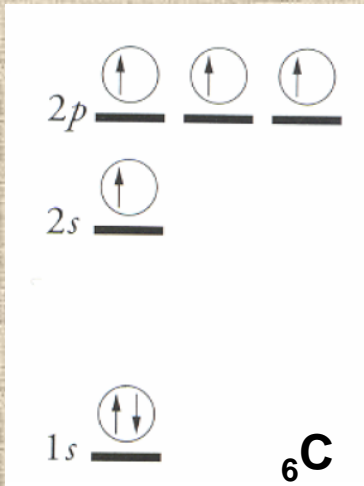
O: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **δύο** δεσμούς, π.χ. H-O-H



C: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **τέσσερις (!)** δεσμούς στο μεθάνιο, CH₄.

Θεμελιώδης και Διεγερμένη κατάσταση

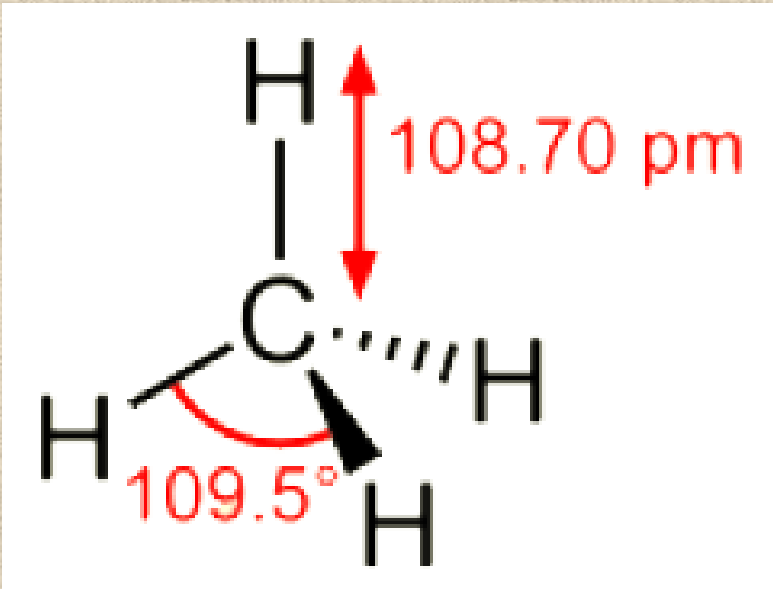
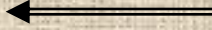




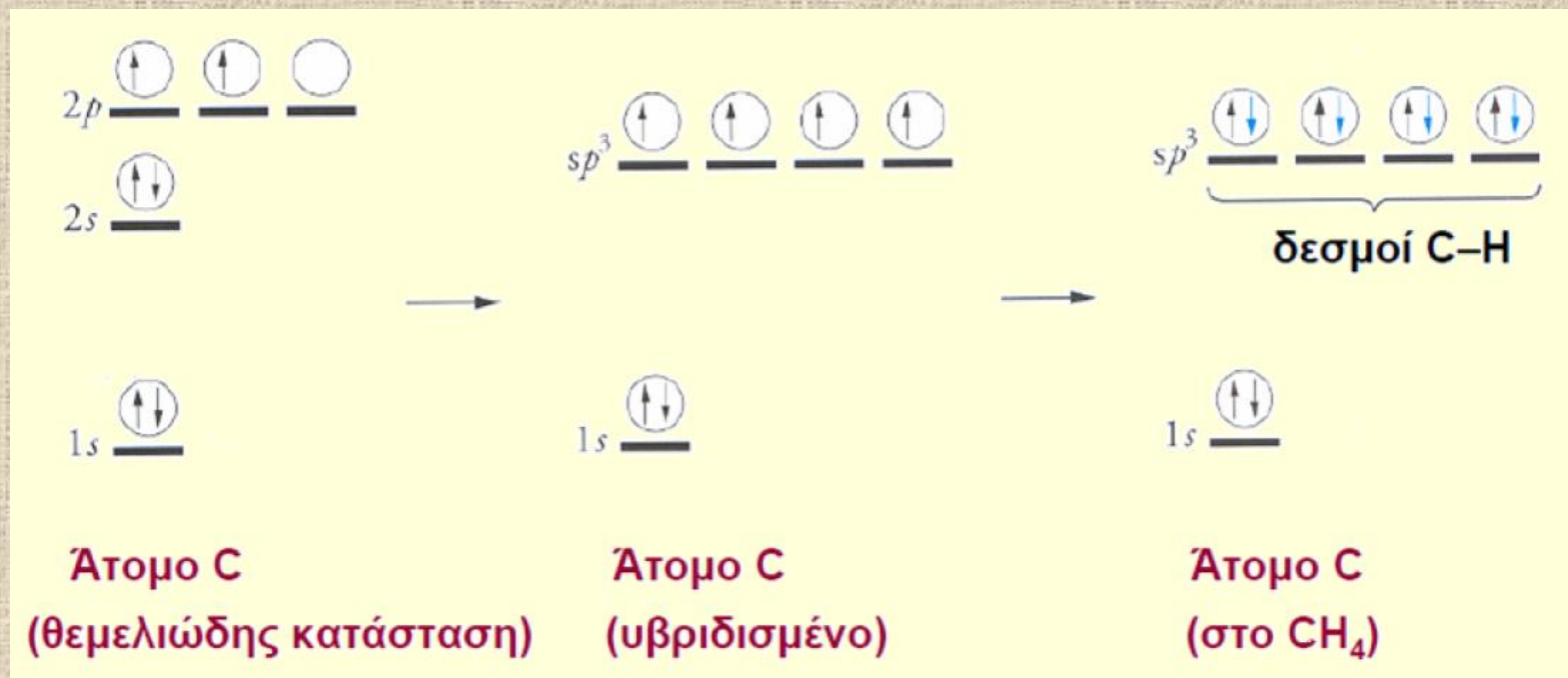
1 σ δεσμός μεταξύ $2s$ του C και $1s$ του H
3 σ δεσμοί μεταξύ $2p$ του C και $1s$ του H



συμφωνεί με την μοριακή δομή του CH_4 ?

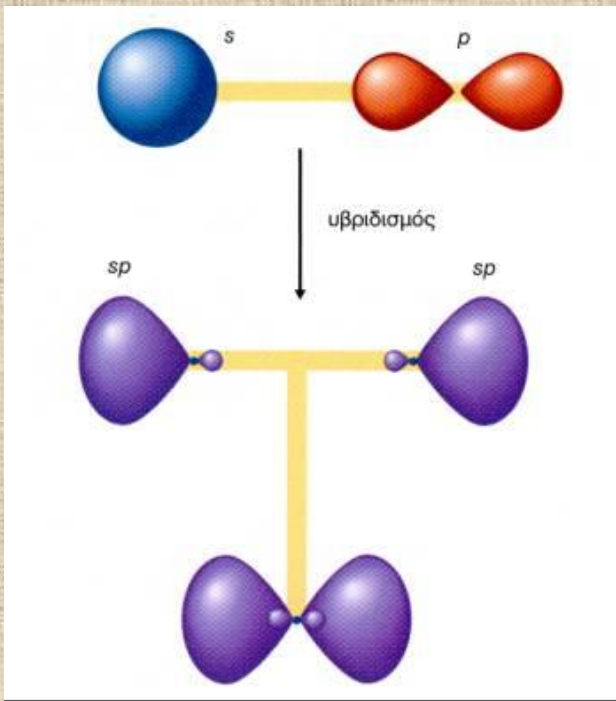
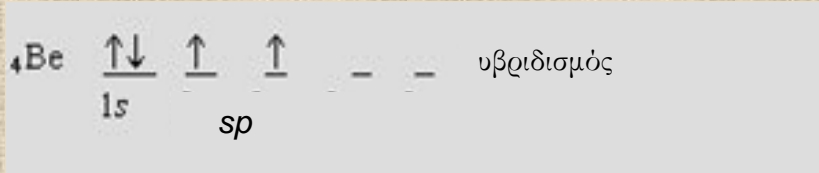
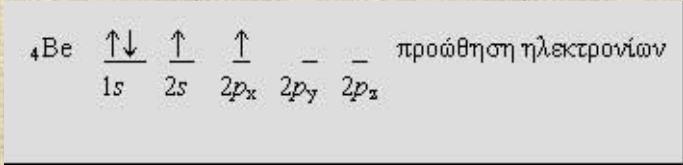


Υβριδικά ατομικά τροχιακά



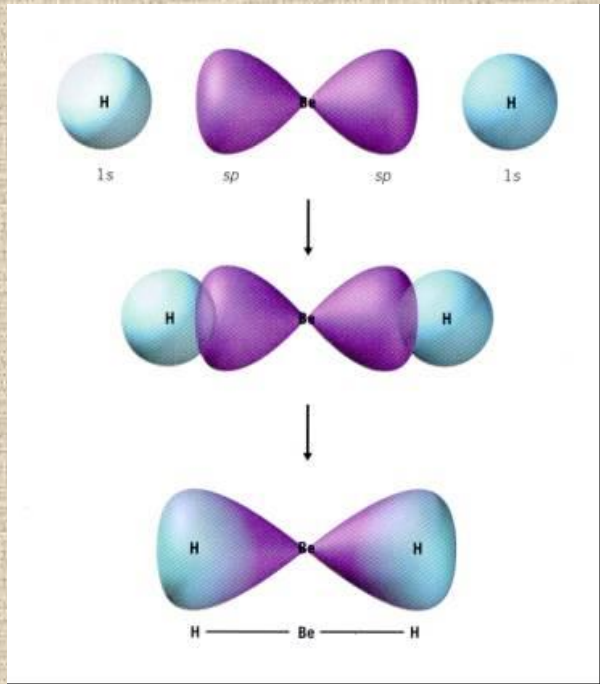
- ❖ Υβριδισμός: μίξη ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων τροχιακών (υβριδικά)
- ❖ Τα υβριδικά τροχιακά είναι αριθμητικά ίσα με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά. Διαφέρουν ως προς την ενέργεια, τη μορφή και τον προσανατολισμό τους.
- ❖ Έχουν συνολική ενέργεια μικρότερη από το άθροισμα των ενεργειών των συμβαλλόμενων ατομικών τροχιακών, γι' αυτό ευνοείται ο σχηματισμός τους.

Μόρια της μορφής AX₂: sp υβριδισμός ή γραμμικός υβριδισμός



Τα δύο sp υβριδικά τροχιακά διατάσσονται ευθύγραμμα.

Μοριακή
γεωμετρία
BeH₂



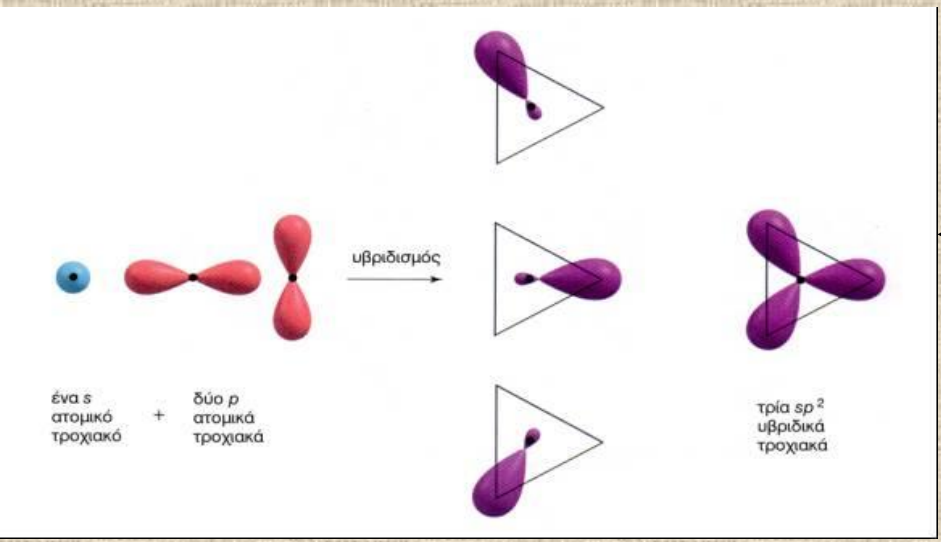
Σχηματισμός δύο σ δεσμών με επικάλυψη δύο sp υβριδικών τροχιακών του Be με ισάριθμα s τροχιακά του H

Μόρια της μορφής AX₃: sp² υβριδισμός ή τριγωνικός υβριδισμός

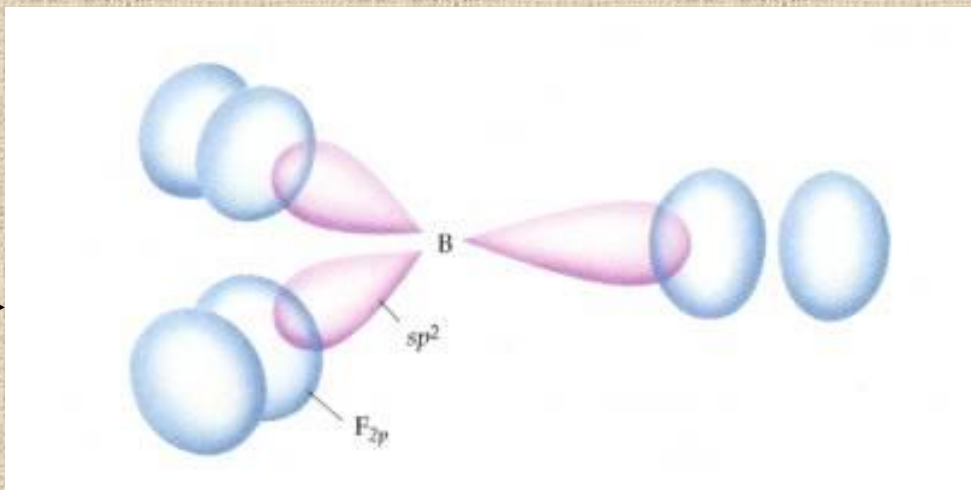
5B	↑↓	↑↓	↑	-	-	θεμελιώδης κατάσταση
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
5B	↑↓	↑	↑	↑	-	προώθηση ηλεκτρονίων
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
5B	↑↓	↑	↑	↑	-	υβριδισμός sp ²
	1s	sp ²				

Μοριακή
γεωμετρία
BF₃

Με συνδυασμό ενός s και δύο p ατομικών τροχιακών προκύπτουν τρία sp² υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.

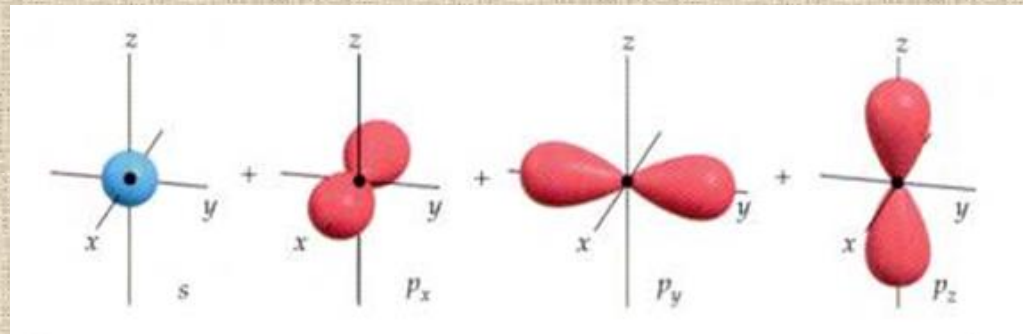


Σχηματισμός τριών σ δεσμών με επικάλυψη των sp² τροχιακών του B με τα 2p τροχιακά των F

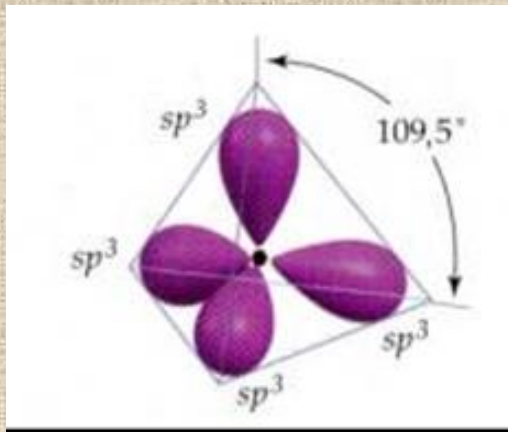
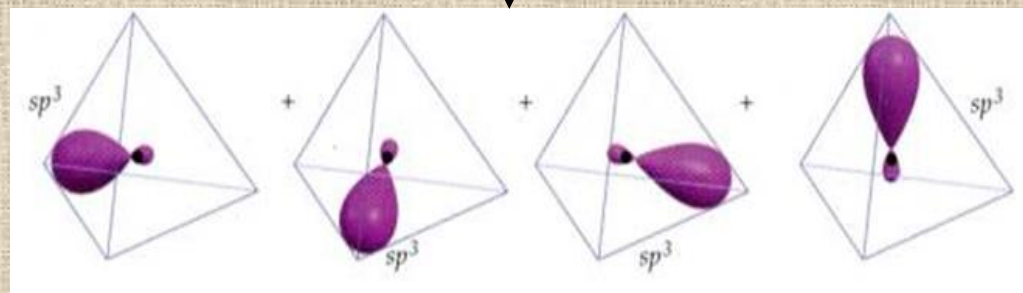


Μόρια της μορφής AX₄: sp³ υβριδισμός ή τετραεδρικός υβριδισμός

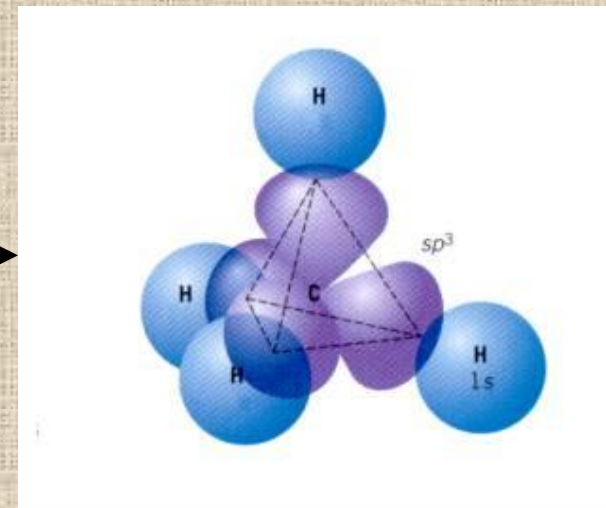
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z	
⁶ C	↑↓	↑↓	↑	↑	—	θεμελιώδης κατάσταση
⁶ C	↑↓	↑	↑	↑	↑	προωθημένη κατάσταση
⁶ C	↑↓	↑	↑	↑	↑	υβριδισμός sp ³



υβριδισμός

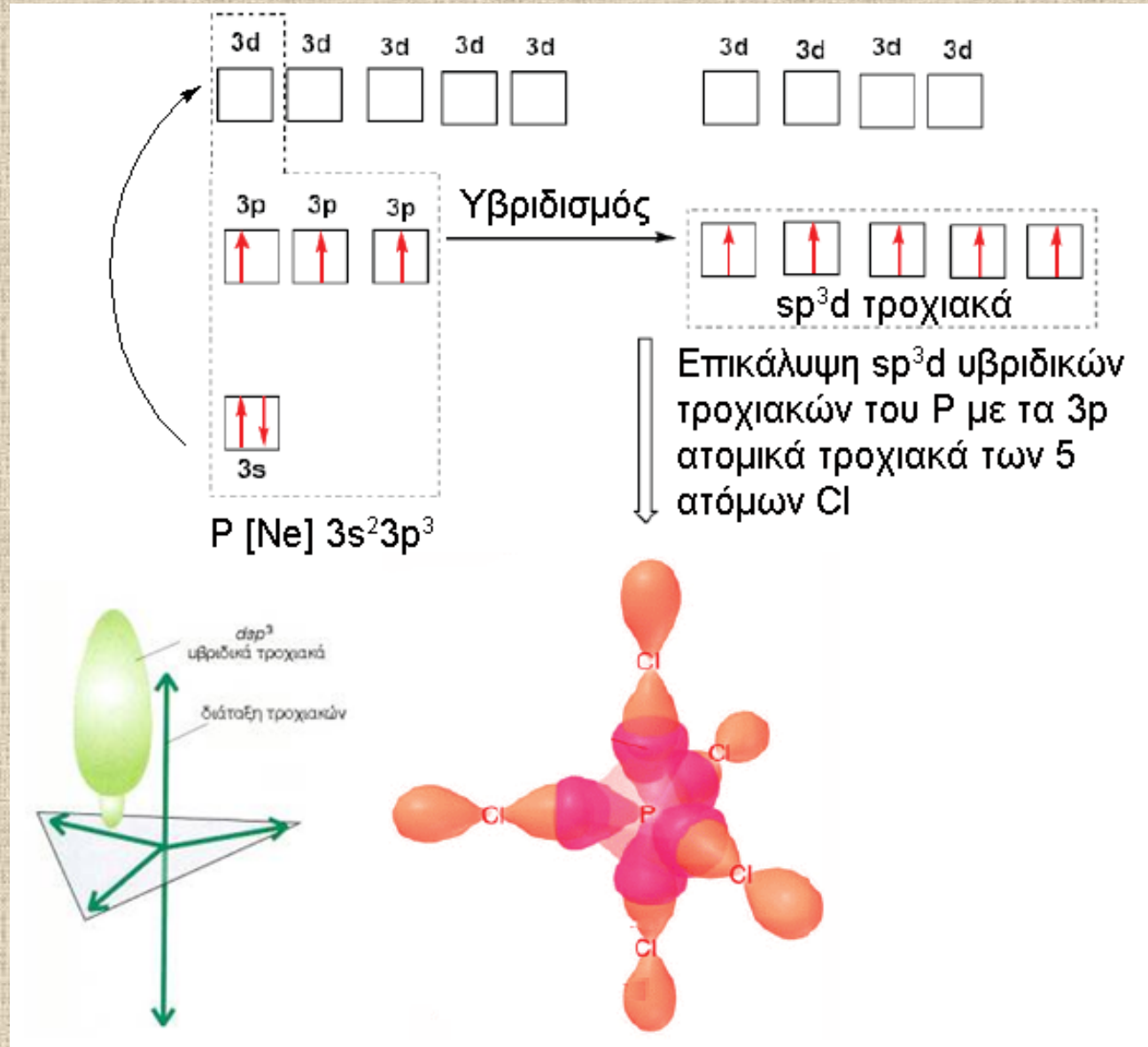


Σχηματισμός 4 σ δεσμών με επικάλυψη των sp³ τροχιακών του C με τα 1s τροχιακά των H στο μόριο CH₄



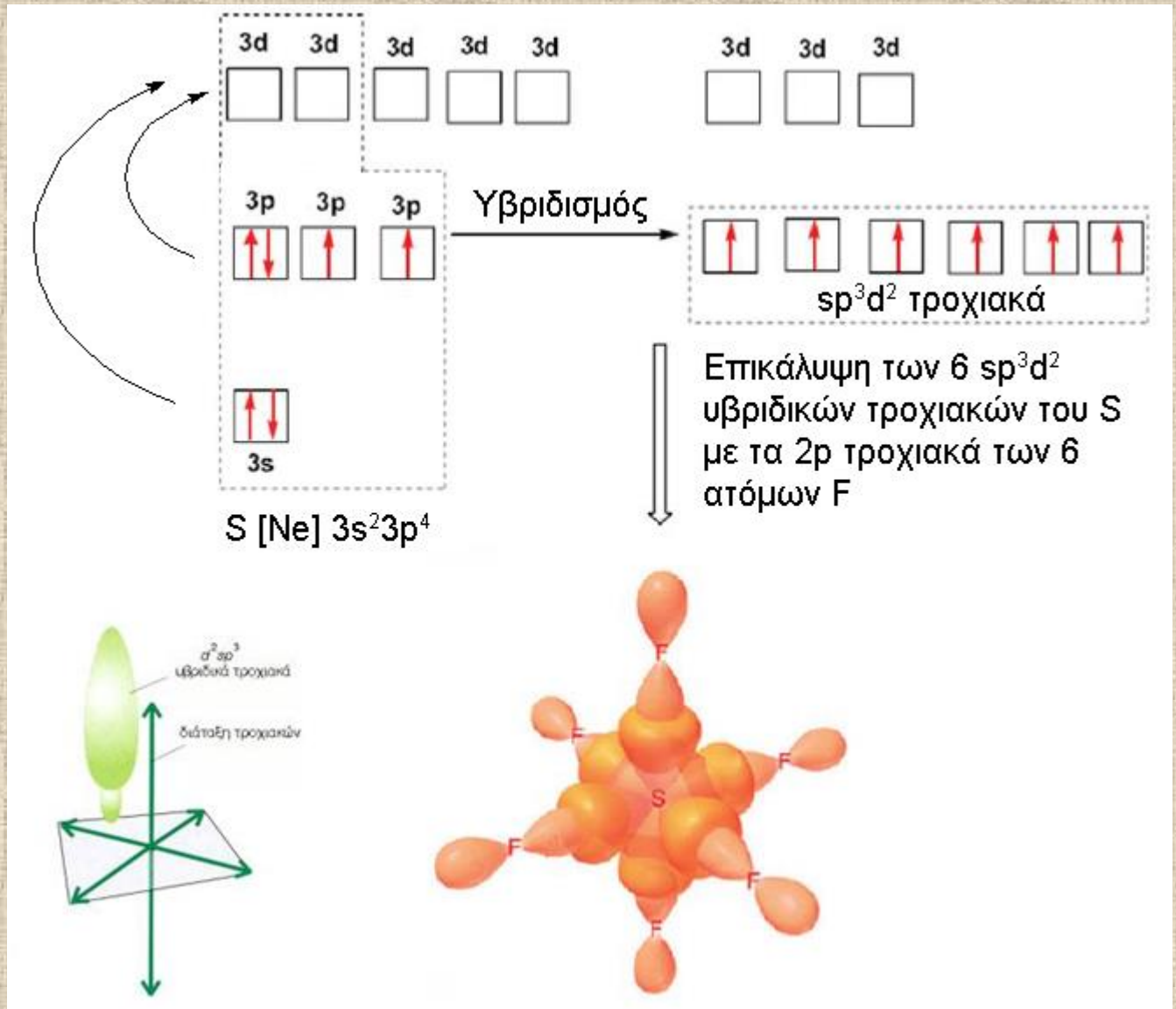
Μόρια της μορφής AX₅: dsp³ υβριδισμός - τριγωνική διπυραμίδα

Μοριακή
γεωμετρία
PCl₅



Μόρια της μορφής AX₆: d²sp³ υβριδισμός - οκταεδρικός

Μοριακή
γεωμετρία
SF₆



Μεθοδολογία για την πρόβλεψη του τύπου υβριδισμού

1. Γράφουμε τον ηλεκτρονιακό τύπο κατά Lewis.
2. Μετρούμε το συνολικό αριθμό **(μη δεσμικά ζεύγη + δεσμοί)** που έχει το κεντρικό άτομο.
3. **(μη δεσμικά ζεύγη + δεσμοί) = υβριδισμένα τροχιακά**
4. Γράφουμε την ηλεκτρονιακή δόμηση του κεντρικού ατόμου
5. Βρίσκουμε τον υβριδισμό που θα μας δώσει τόσα τροχιακά όσα βρήκαμε στο Βήμα 3
6. Τοποθετούμε τα e σθένους στα υβριδικά τροχιακά.



Τα μη δεσμικά ζεύγη καταλαμβάνουν 1 τροχιακό

Τα μονήρη e είναι τόσα όσα οι δεσμοί που σχηματίζονται με τα περιφερειακά άτομα

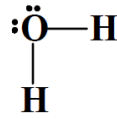
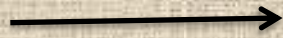
Υβριδισμός ατομικών τροχιακών

Υβριδικά τροχιακά	Προσανατολισμός τροχιακών	Αριθμός τροχιακών	Παράδειγμα
sp	Γραμμικός	2	Be στο BeF_2
sp^2	Επίπεδος τριγωνικός	3	B στο BF_3
sp^3	Τετραεδρικός	4	C στο CH_4
sp^3d	Τριγωνικός διπυραμιδικός	5	P στο PF_5
sp^3d^2	Οκταεδρικός	6	S στο SF_6

- Αν γνωρίζουμε τον τύπο του υβριδισμού, βρίσκουμε την μοριακή γεωμετρία.
- Αν γνωρίζουμε την μοριακή γεωμετρία, βρίσκουμε τον τύπο του υβριδισμού

Εφαρμογή: H₂O

1. Τύπος Lewis

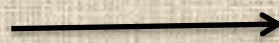


γωνιακή
AX₂E₂



2. Πρόβλεψη γεωμετρίας:

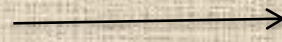
4 ζεύγη ηλεκτρονίων στο O



τετραεδρικός προσανατολισμός

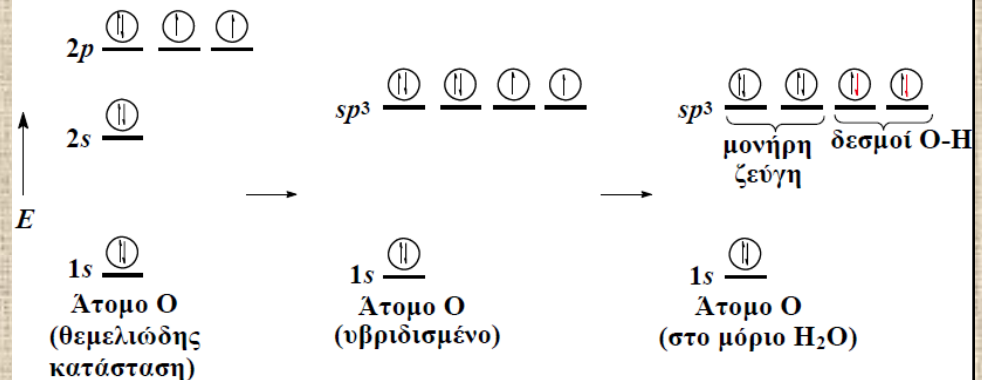
3. Πρόβλεψη υβριδισμού:

τετραεδρικός προσανατολισμός

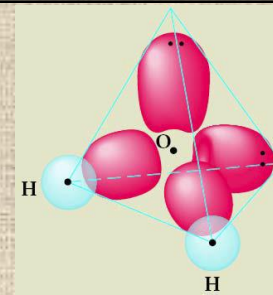


sp³ υβριδισμός

4. Τοποθέτηση ηλεκτρονίων στα υβριδικά τροχιακά



5. Γεωμετρία μορίου



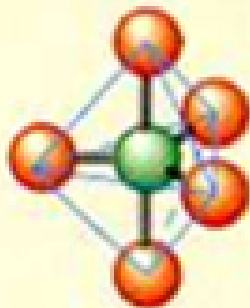
Ποιες οι δυνατές επικαλύψεις ανάμεσα σε s και p τροχιακά. Τι είδους δεσμοί σχηματίζονται σε κάθε περίπτωση.

Το άτομο του $_{14}\text{Si}$ στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. i) Πως δικαιολογείται ο σχηματισμός SiH_4 . Ποια η γεωμετρία του.

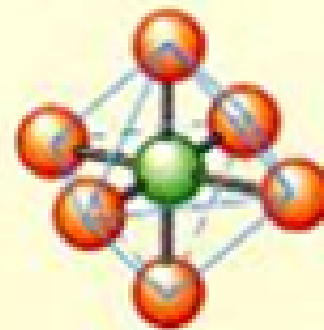
Ποια η υβριδοποίηση στο μόριο SF_6 . Γιατί δεν υπάρχει η αντίστοιχη ένωση OF_6 . ($_{16}\text{S}$)

Προβλέψτε τις γεωμετρίες των ιόντων: (α) ClF_2^- , (β) ClF_4^- , (γ) ClF_6^+ . Ποιος είναι ο τύπος υβριδισμού του χλωρίου σε κάθε περίπτωση. $_{9}\text{F}$, $_{17}\text{Cl}$.

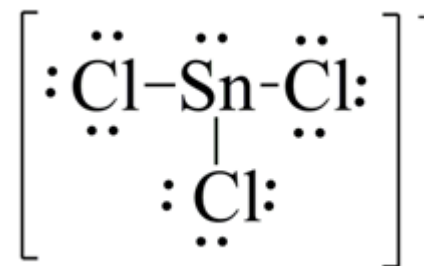
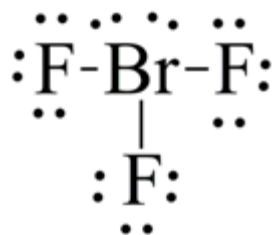
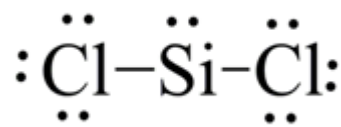
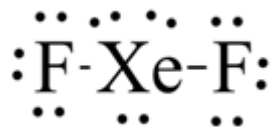
τριγωνική
διπυραμίδα
 AX_5



οκτάεδρο
 AX_6



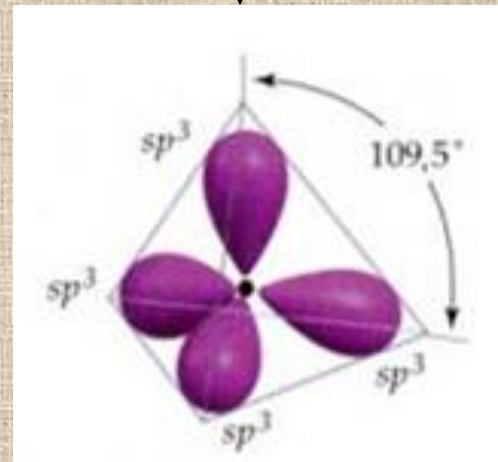
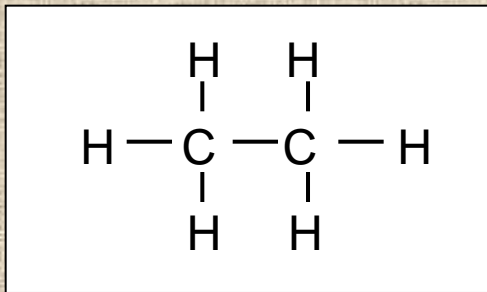
Ποια υβριδικά τροχιακά εμφανίζουν τα κεντρικά άτομα σε κάθε ένα από τα ακόλουθα μόρια ή ιόντα: (α) XeF_2 , (β) BrF_3 , (γ) SiCl_2 , (δ) SnCl_3^- . Δίνονται $_{50}\text{Sn}$, $_{54}\text{Xe}$, $_{14}\text{Si}$, $_{9}\text{F}$, $_{17}\text{Cl}$.



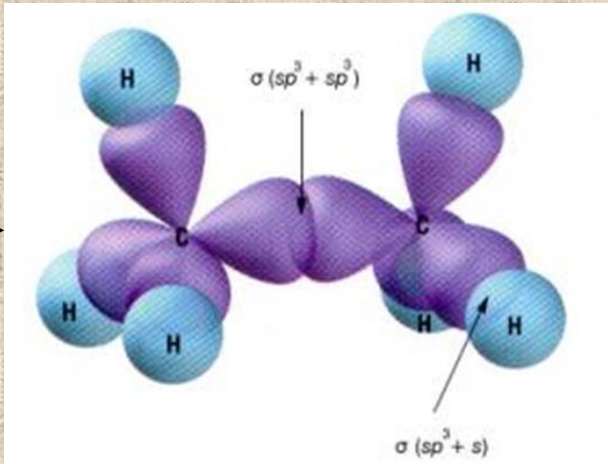
sp^3 υβριδισμός ατομικών τροχιακών στον C



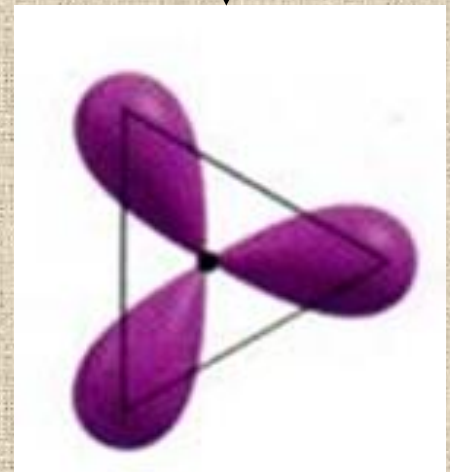
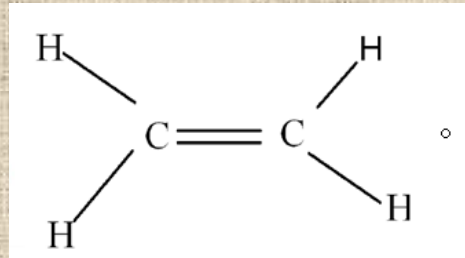
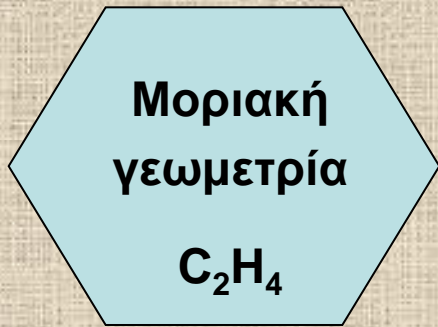
Μοριακή
γεωμετρία
 C_2H_6



C_2H_6 : ένας σ δεσμός C-C



sp^2 υβριδισμός ατομικών τροχιακών στον C



C_2H_4 : ένας σ και ένας π δεσμός μεταξύ των ατόμων C (διπλός δεσμός)

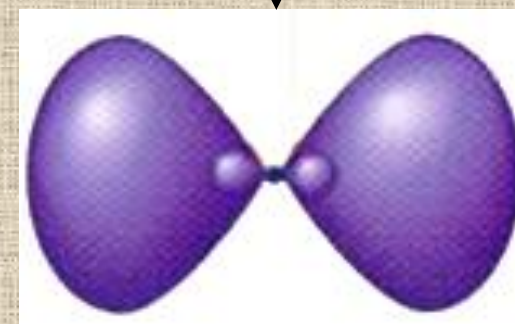
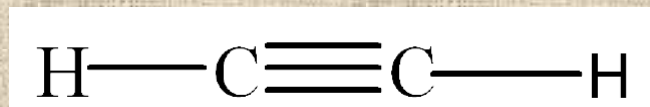


sp υβριδισμός ατομικών τροχιακών στον C

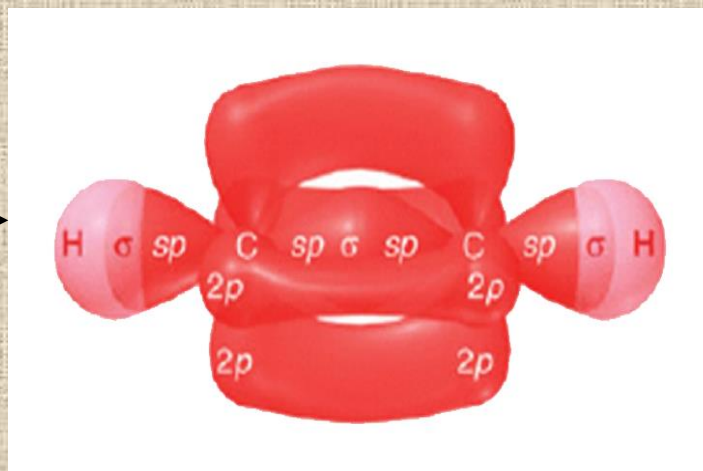


**Μοριακή
γεωμετρία**

 C_2H_2



C_2H_2 : ένας σ και δύο π
 δεσμοί μεταξύ των ατόμων C
 (τριπλός δεσμός)



Αν το τριατομικό μόριο XY_2 είναι μη πολικό και το κάθε άτομο Y συνδέεται με το άτομο X με ένα σ και ένα π δεσμό, ποιος είναι ο υβριδισμός του ατόμου X ; Ποια είναι η γεωμετρία του μορίου; Να δώσετε ένα παράδειγμα ένωσης με τα παραπάνω χαρακτηριστικά.