Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Η ηλεκτρονιακή θεωρία σθένους (θεωρία Lewis) αποτελεί την πληρέστερη προ-κβαντική θεωρία για την περιγραφή του χημικού δεσμού.

- Όμως, αδυνατεί σε πολλές περιπτώσεις να ερμηνεύσει τη μοριακή δόμηση:

- Υπερσθενή μόρια
- Μόρια ελλιπή ηλεκτρονίων
- Μόρια με περιττό αριθμό ηλεκτρονίων
- Αδυναμία ερμηνείας των ενώσεων των στοιχείων που βρίσκονται στις 4 τελευταίες περιόδους του Π.Π.

Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Με την ανάπτυξη της κβαντομηχανικής η ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού βελτιώθηκε με τη διατύπωση δύο νέων θεωριών:

- Θεωρία δεσμού σθένους (Valence Bond theory, VBT)

- Θεωρία μοριακών τροχιακών (Molecular Orbital theory, MOT)

Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Βασικότερα σημεία της VBT:

- Όπως και στη θεωρία Lewis (κανόνας οκτάδας), η δημιουργία δεσμών οφείλεται σε κοινά ζεύγη e- τα οποία όμως πλέον υπεισέρχονται με την έννοια των τροχιακών

- Τα άτομα σε ένα μόριο δεν θεωρούνται μέρος του μορίου αλλά διατηρούν τον αρχικό τους χαρακτήρα. Μόνο τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στην δημιουργία δεσμών (δεσμικά) κινούνται στον ενδιάμεσο χώρο και ανήκουν από κοινού στο μόριο.

- Ανάπτυξη ομοιοπολικού δεσμού: τροχιακά στιβάδας σθένους ενός ατόμου επικαλύπτουν τροχιακά της στιβάδας σθένους του άλλου. Η επικάλυψη αυτή αφορά ένα ή περισσότερα ζεύγη τροχιακών των δύο ατόμων.

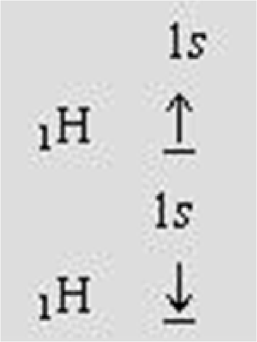
Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Αν σε κάθε τροχιακό, που συμμετέχει στο μηχανισμό αυτό της επικάλυψης, περιέχεται ένα μονήρες ηλεκτρόνιο, τότε ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα spin δημιουργούν ζεύγη ηλεκτρονίων (δημιουργία δεσμού).

- 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 που προκύπτει εξαρτάται από την επικάλυψη των τροχιακών. Όσο πιο μεγάλος ο βαθμός επικάλυψης τόσο μεγαλύτερη η ισχύ δεσμού.

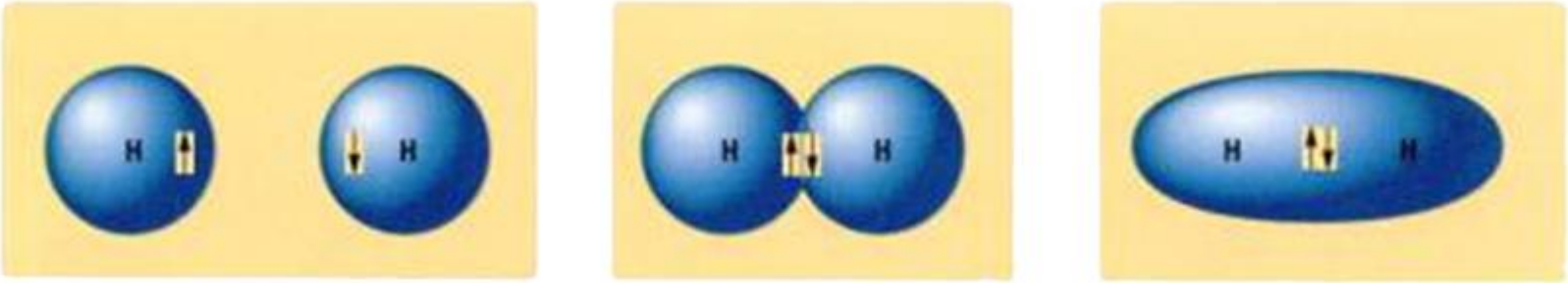
Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT



❖ π.χ. σχηματισμός του H_2 σύμφωνα με τη VBT

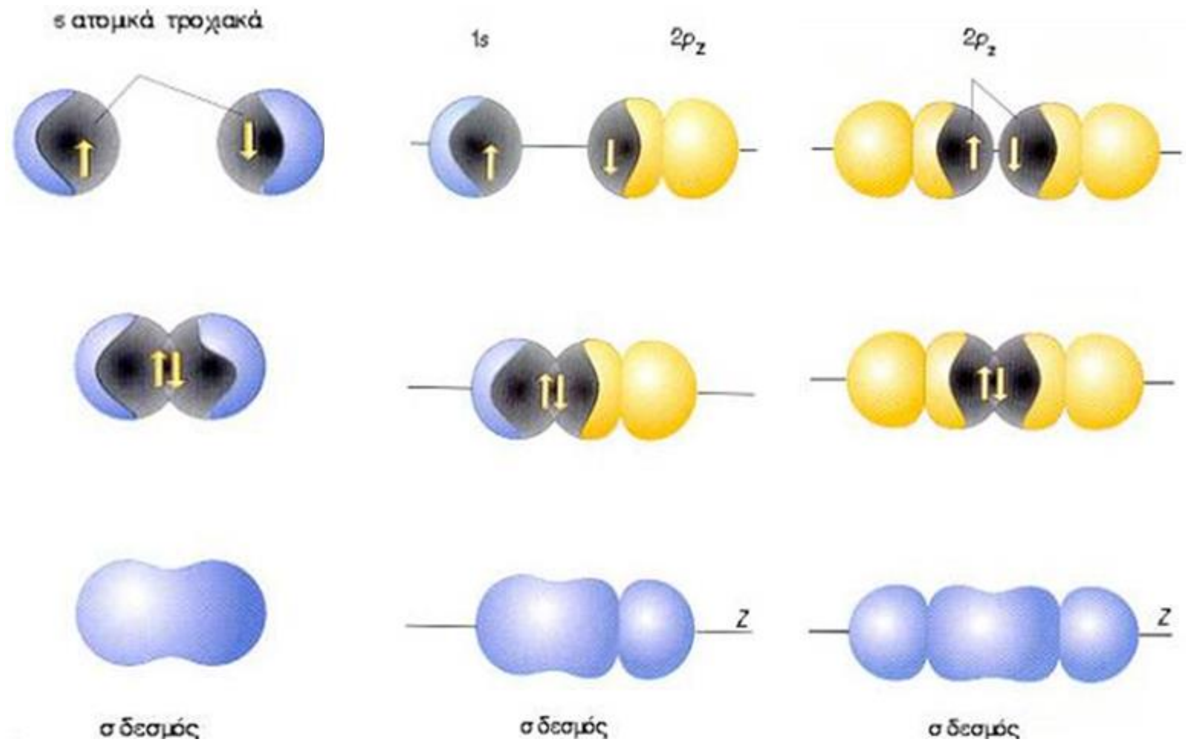
➢ Κάθε άτομο H έχει ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $1s^1$

➢ 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.



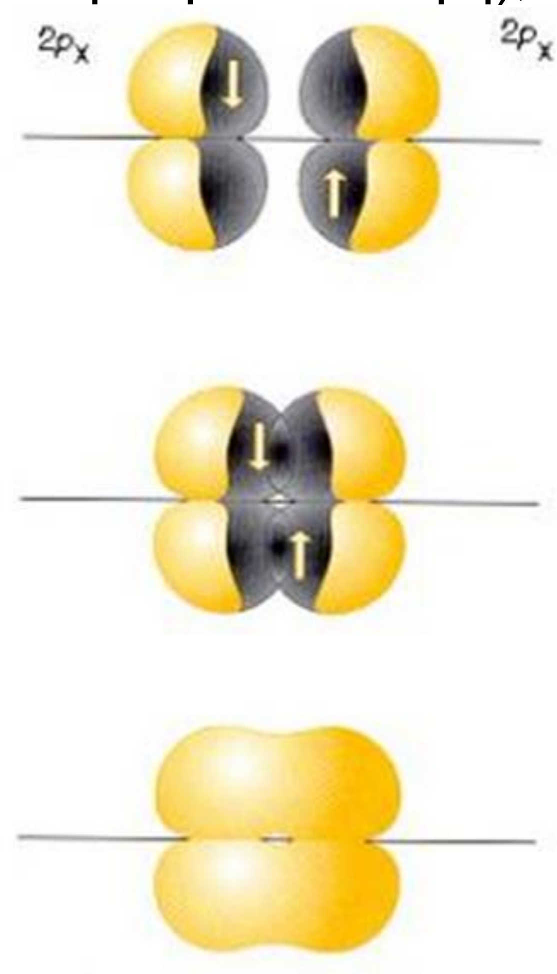
Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- **σ δεσμός** είναι ο ομοιοπολικός δεσμός που προκύπτει κατά την επικάλυψη s τροχιακών κατά μήκος του άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων. Σε αυτήν τη διεύθυνση εξασφαλίζεται η μεγαλύτερη επικάλυψη (αξονική επικάλυψη).
- Το ίδιο είδος δεσμού μπορεί να προκύψει από επικαλύψεις s-p καθώς και p_z-p_z, s-d, d_{z^2}-d_{z^2} τροχιακών κατά τον άξονα τους.



Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- **π δεσμός** είναι ο δεσμός που προκύπτει με πλευρική επικάλυψη p-p (p_x-p_x, p_y-p_y) ατομικών τροχιακών των οποίων οι άξονες είναι παράλληλοι. Σε αυτήν τη διεύθυνση εξασφαλίζεται μικρότερη επικάλυψη (πλευρική επικάλυψη), γι’ αυτό και ο π είναι ασθενέστερος του σ



π δεσμός

- Τα s τροχιακά δεν συμμετέχουν σε π δεσμούς καθώς δεν είναι δυνατή η πλευρική επικάλυψη

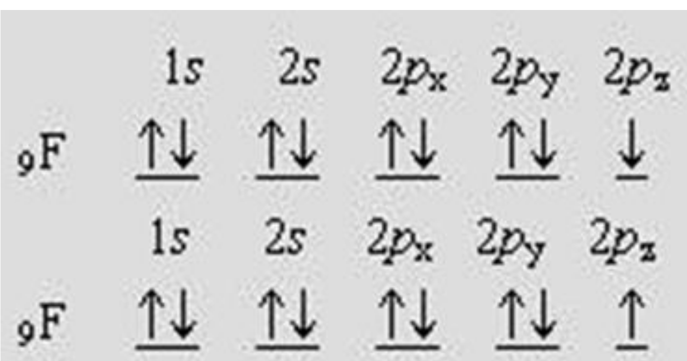
- Ο π δεσμός δημιουργείται μόνον εφ’ όσον έχει προηγηθεί ο σχηματισμός ενός σ δεσμού

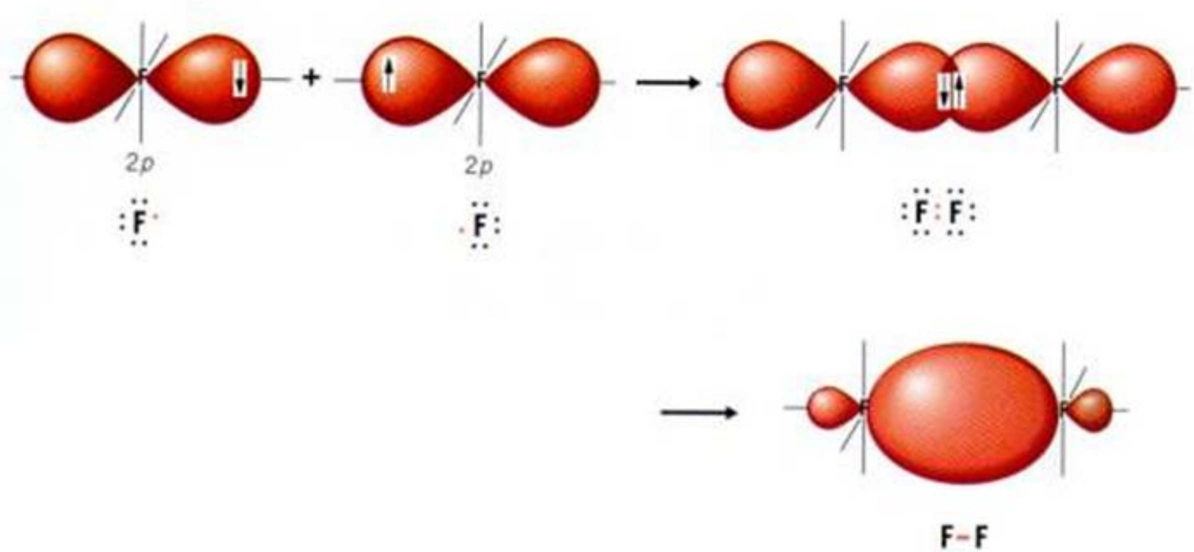
Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τη δημιουργία της ένωσης σύμφωνα με την VBT είναι η ακόλουθη:

1. Γράφουμε τις ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις των ατόμων που συμμετέχουν στην ένωση.
2. Σχηματίζουμε τους δεσμούς μεταξύ των ατόμων της ένωσης με επικάλυψη τροχιακών που περιέχουν ασύζευκτα e-. Η επικάλυψη οδηγεί στη δημιουργία σ ή π δεσμών.

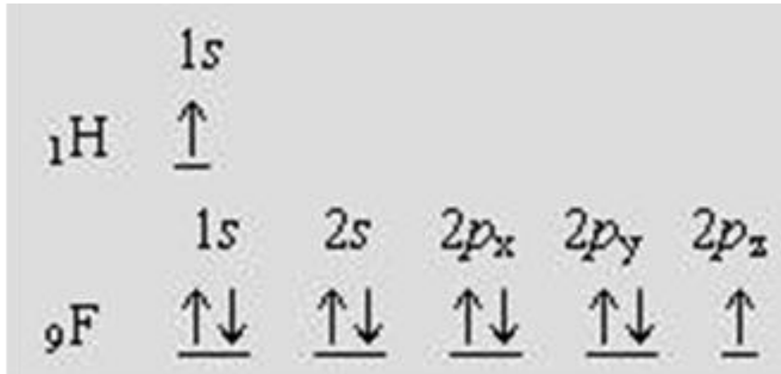
➢ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο F_2 με βάση τη VBT.

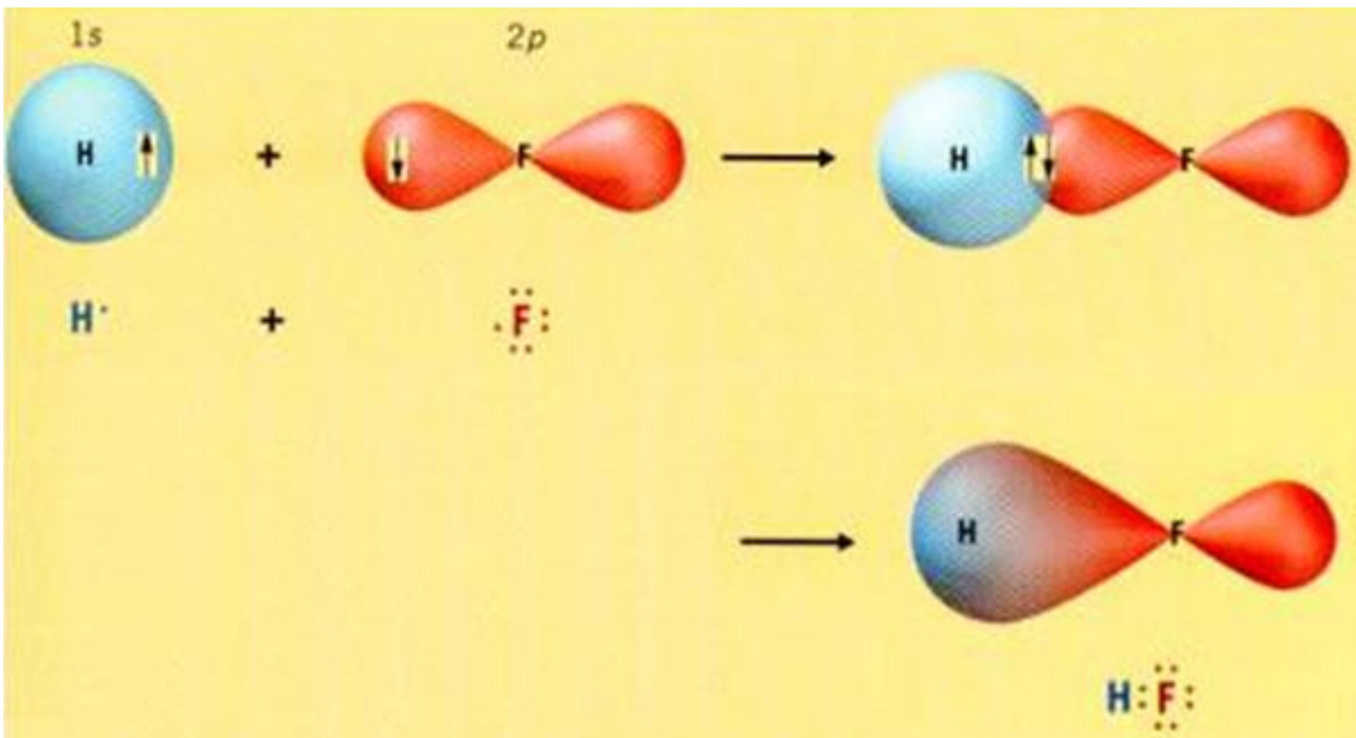




Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

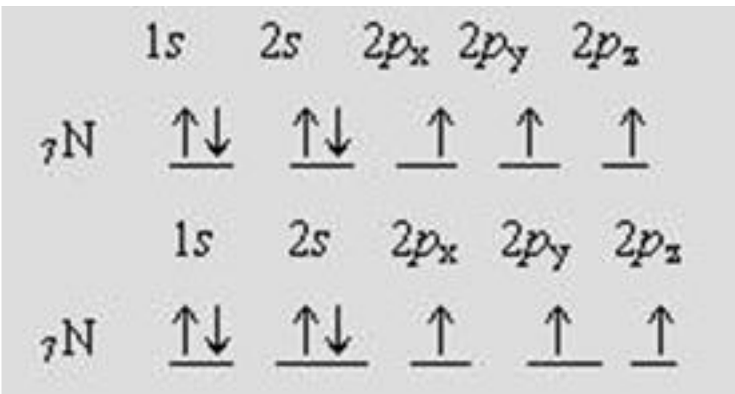
❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο HF με βάση τη VBT

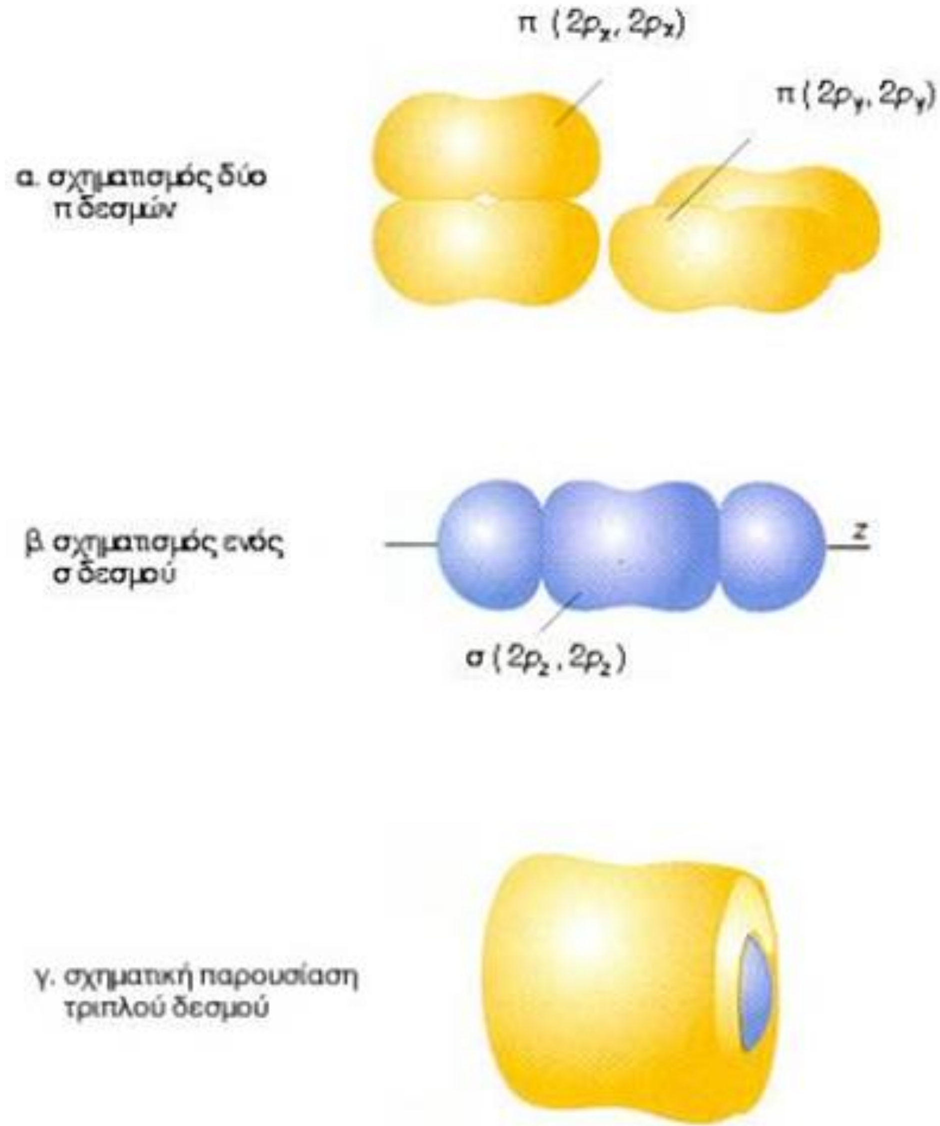




Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο N_2 με βάση τη VBT

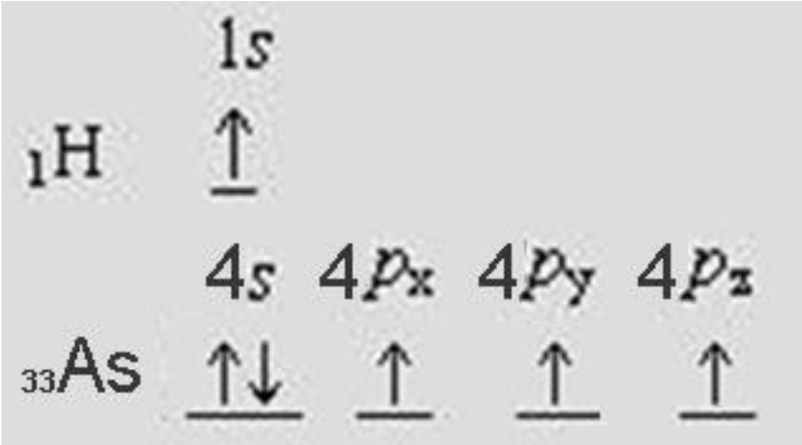




Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

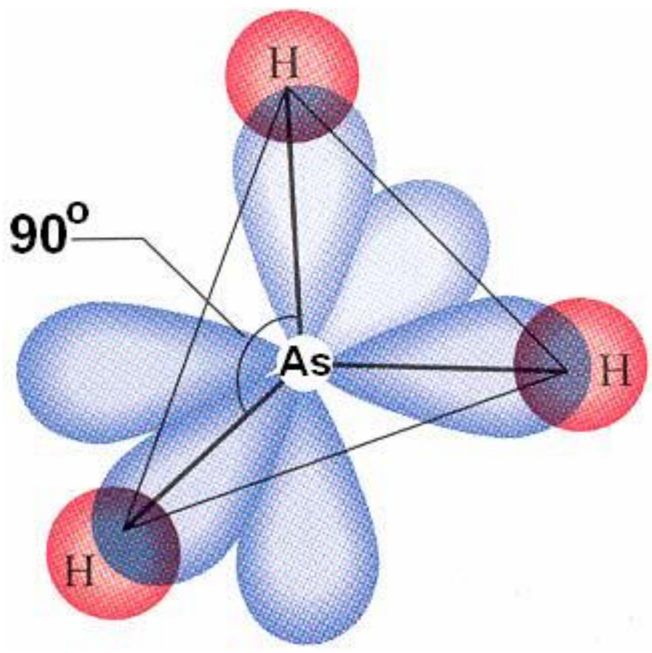
❖ Παράδειγμα: μοριακή δόμηση στο AsH_3 με βάση τη VBT

➢Τα ημισυμπληρωμένα τροχιακά του As επικαλύπτονται με τα ημισυμπληρωμένα 1s τροχιακά τριών ατόμων H.



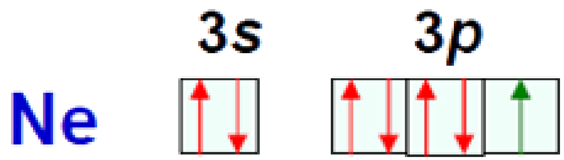
✓3 σ δεσμοί As-H με επικάλυψη των τριών 4p τροχιακών του As με τα 1s τροχιακά των τριών ατόμων H. Οι δεσμοί μεταξύ τους σχηματίζουν γωνίες 90° (= γωνία των p ατομικών τροχιακών).

✓Τα 3 άτομα H κατέχουν τις κορυφές ενός ισόπλευρου τριγώνου, ενώ το άτομο του As βρίσκεται πάνω από το κέντρο του τριγώνου σχηματίζοντας μία τριγωνική πυραμίδα



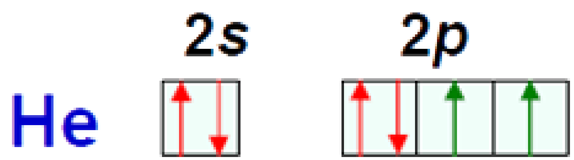
Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

Cl



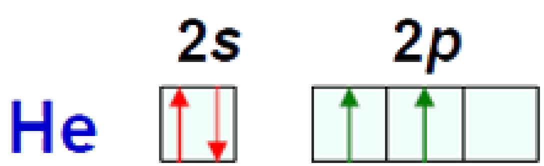
➢Cl: έχει ένα ασύζευκτο e- και σχηματίζει έναν δεσμό, π.χ. H-Cl.

O



✓O: έχει δύο ασύζευκτα e- και σχηματίζει δύο δεσμούς, π.χ. H-O-H.

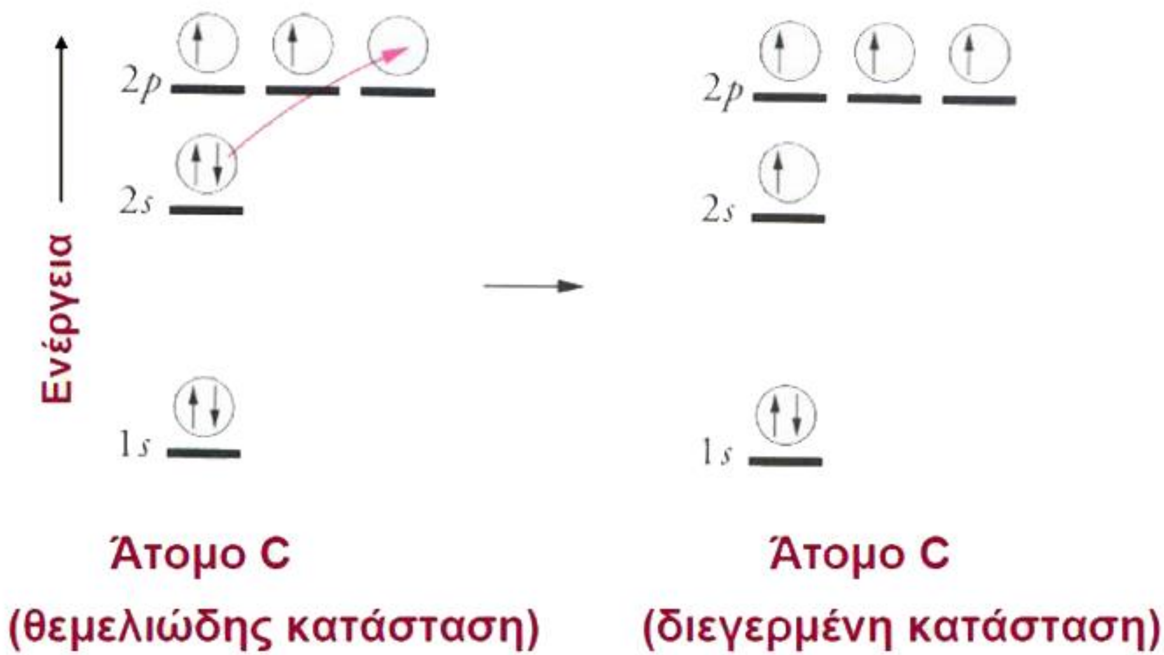
C



✓C: έχει δύο ασύζευκτα e- και σχηματίζει τέσσερις δεσμούς στο μόριο του μεθανίου, CH_4!!!

Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

- Πως λοιπόν εξηγείται ότι ενώ ο C έχει μόνο δύο αζύζευκτα e- στη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζει συνήθως τέσσερις δεσμούς;



- Είναι η διεγερμένη κατάσταση αρκετή για να ερμηνεύσει τους 4 δεσμούς που σχηματίζει ο C; (π.χ. στο CH_4)

Θεωρία Δεσμού Σθένους, VBT

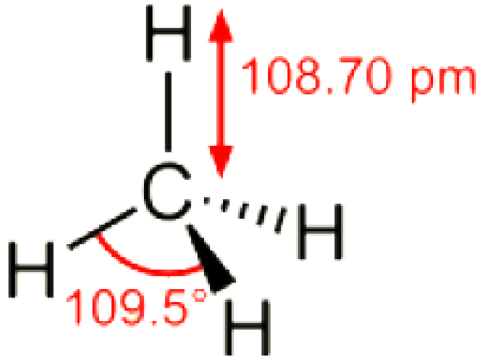
❖ Ο σχηματισμός του CH_4 δεν μπορεί να ερμηνευτεί βάσει της διεγερμένης κατάσταση ς του C.

➢ Θα σχηματίζονταν 2 διαφορετικοί τύποι ομοιοπολικών δεσμών στο μόριο του CH_4:

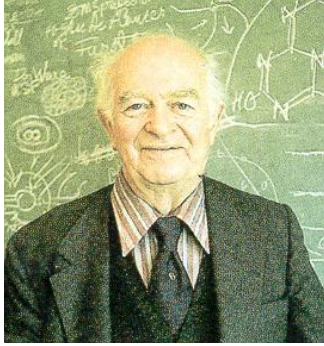
1. Ένας δεσμός με επικάλυψη ενός 1s ατομικού τροχιακού του H με το 2s ατομικό τροχιακό του C
2. Τρεις δεσμοί με επικάλυψη των 1s τροχιακών των τριών ατόμων H με τα τρία 2p τροχιακά του C.

➢ Οι δύο τύποι δεσμών λόγω διαφορετικής επικάλυψης δεν θα ήταν ισότιμοι μεταξύ τους.

✓ Όμως και οι 4 δεσμοί είναι ισοδύναμοι κάτι που συνεπάγεται ότι και τα **4 τροχιακά στον C** είναι **απολύτως ισοδύναμα**



Υβριδισμός



❖ Το 1931 ο Pauling επέκτεινε της VBT διατυπώνοντας τη θεωρία του υβριδισμού.

➢ **Υβριδισμός** είναι η μίξη ατομικών τροχιακών του ίδιου ατόμου που οδηγεί στη δημιουργία νέων τροχιακών τα οποία ονομάζονται υβριδισμένα ή υβριδικά.

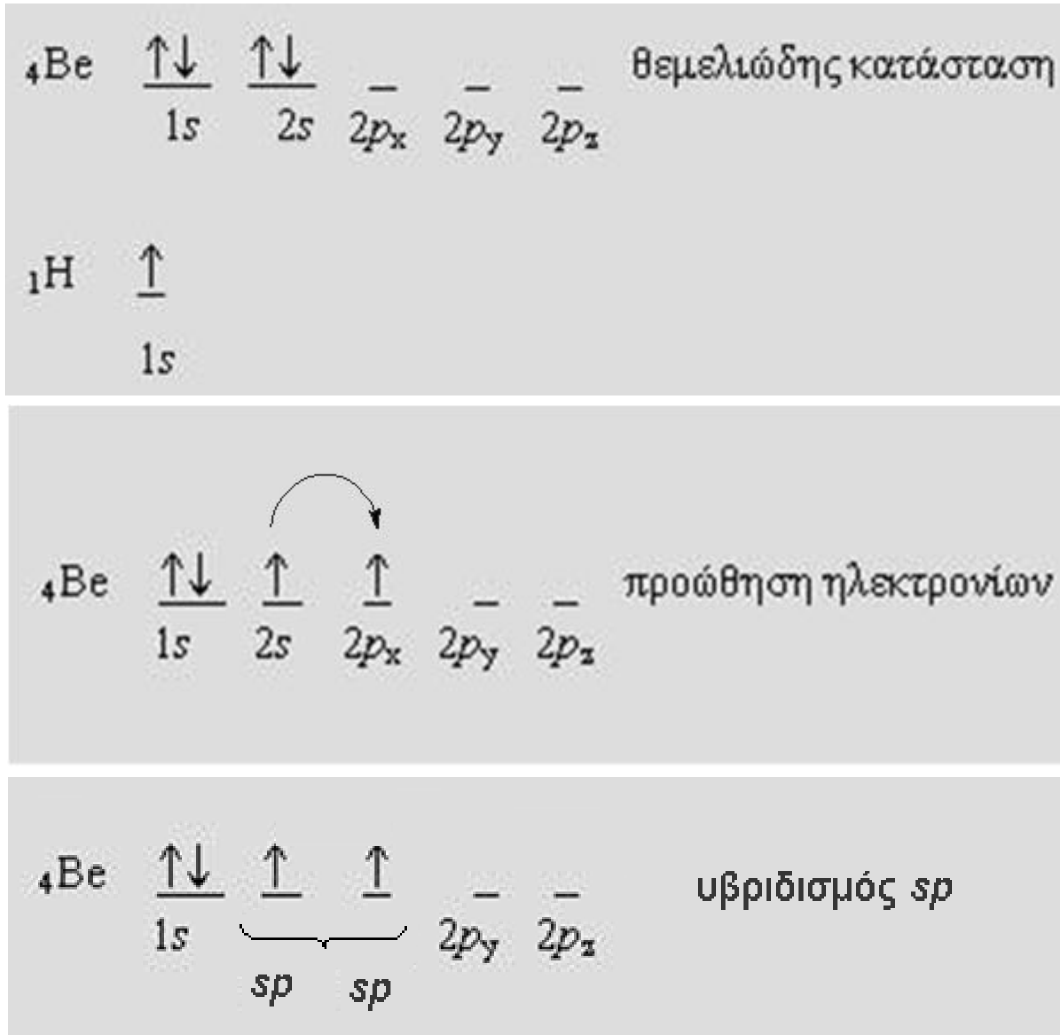
➢ **Τα υβριδικά τροχιακά** είναι **αριθμητικά ίσα** με τα συνδυαζόμενα ατομικά τροχιακά.

➢ Διαφέρουν όμως απ᾽ αυτά 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.

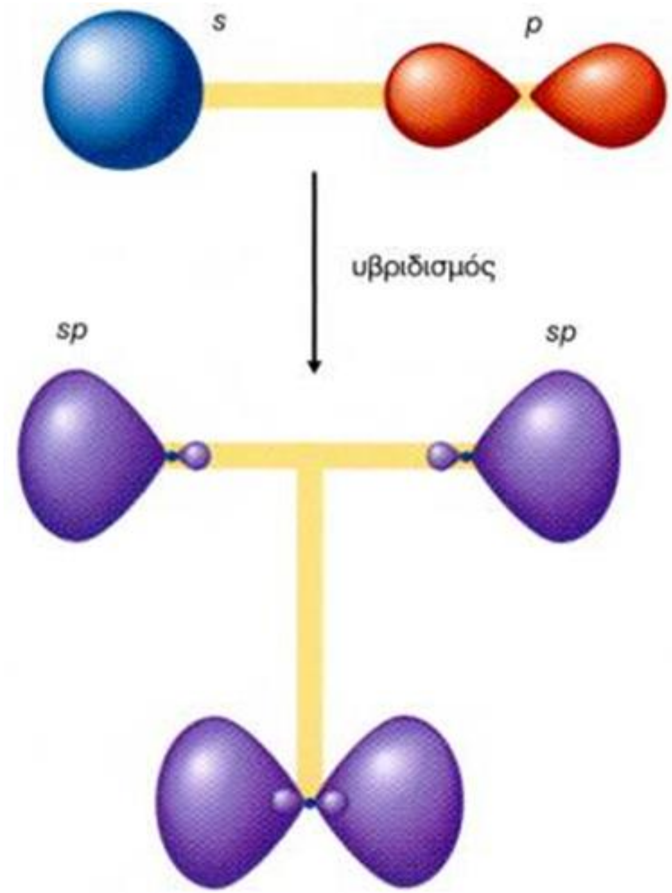
Υβριδισμός

❖ Μόρια της μορφής **AX_2**: ***sp* υβριδισμός** ή **γραμμικός υβριδισμός, π.χ. BeH_2**



Υβριδισμός

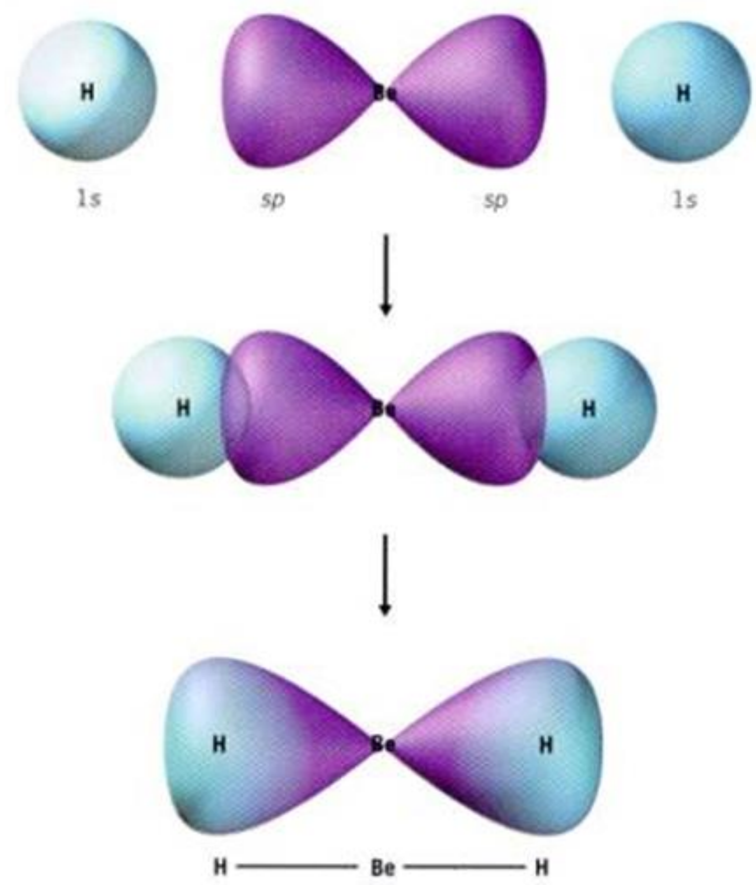
- Μόρια της μορφής **AX_2**: ***sp* υβριδισμός** ή **γραμμικός υβριδισμός**



- Από το συνδυασμό ενός 2*s* και ενός 2*p* ατομικού τροχιακού σχηματίζονται δύο *sp* υβριδικά τροχιακά που διατάσσονται ευθύγραμμα.

Υβριδισμός

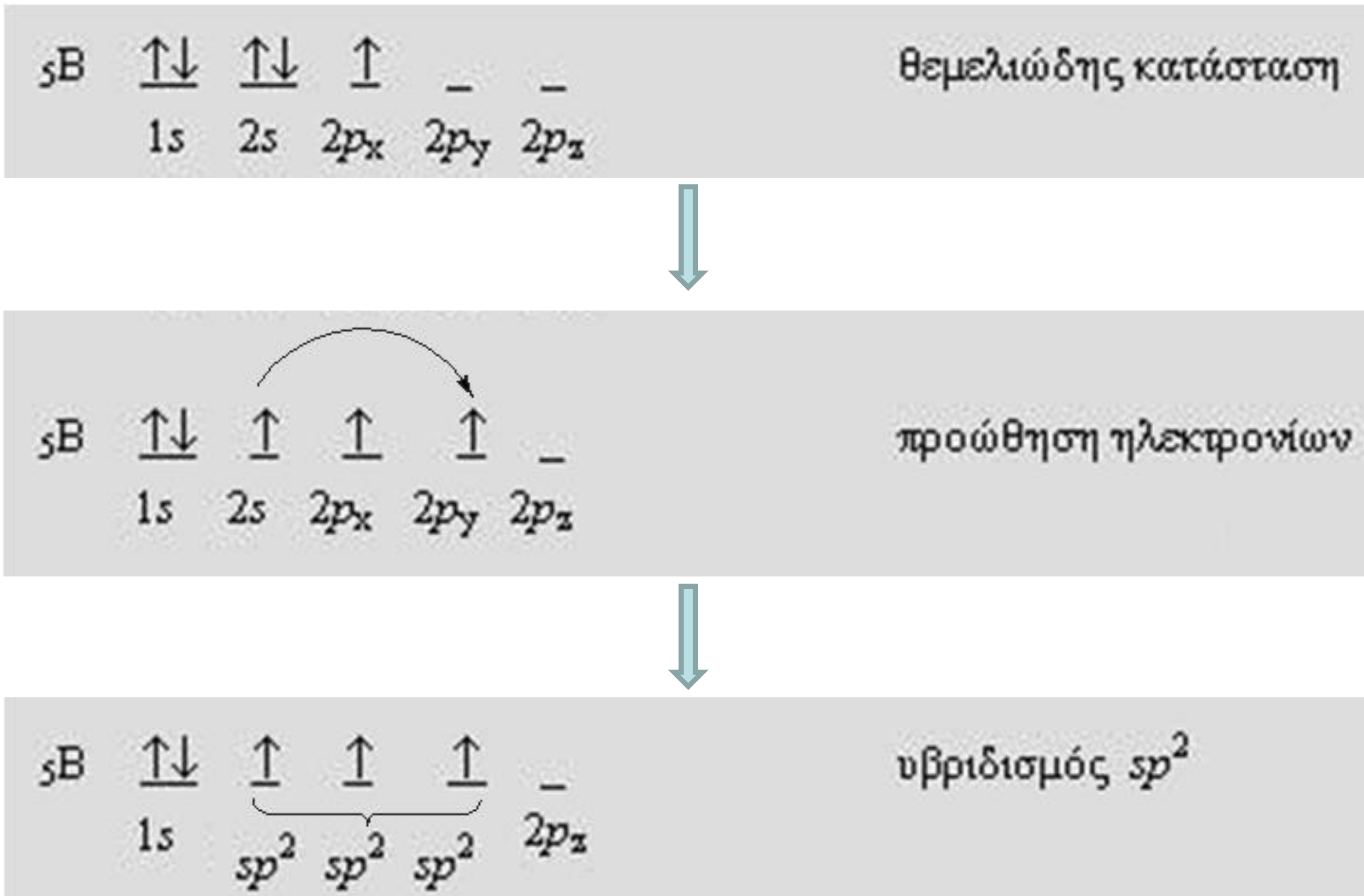
- Παράδειγμα: BeH_2



- Σχηματισμός δύο *σ* δεσμών με επικάλυψη δύο *sp* υβριδικών τροχιακών του Be με ισάριθμα *1s* τροχιακά του H για τη δημιουργία του μορίου BeH_2.

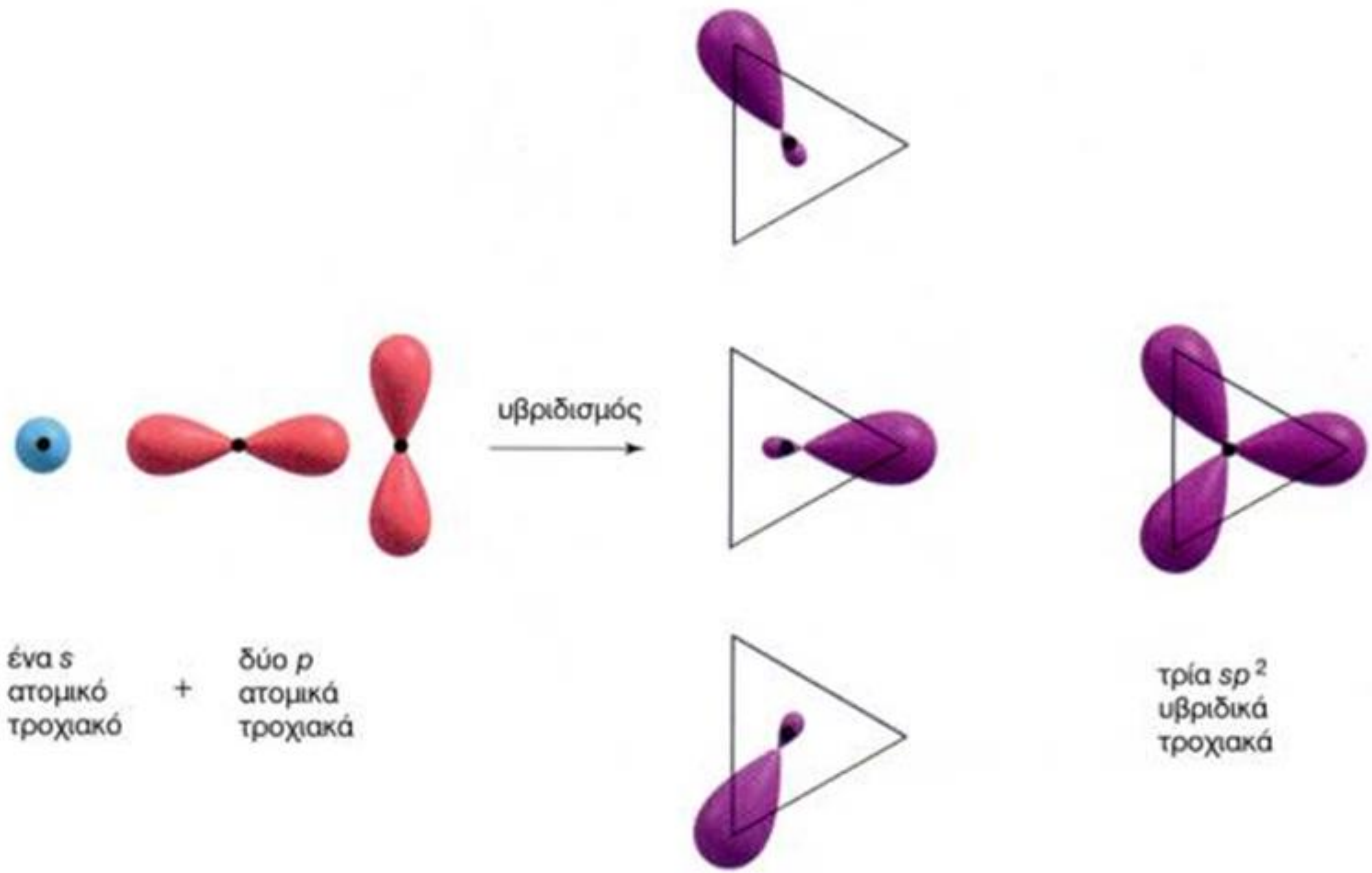
Υβριδισμός

- Μόρια (ή ιόντα) της μορφής **AX_3: *sp^2* υβριδισμός** ή **επίπεδος τριγωνικός υβριδισμός, π.χ. BF_3**



Υβριδισμός

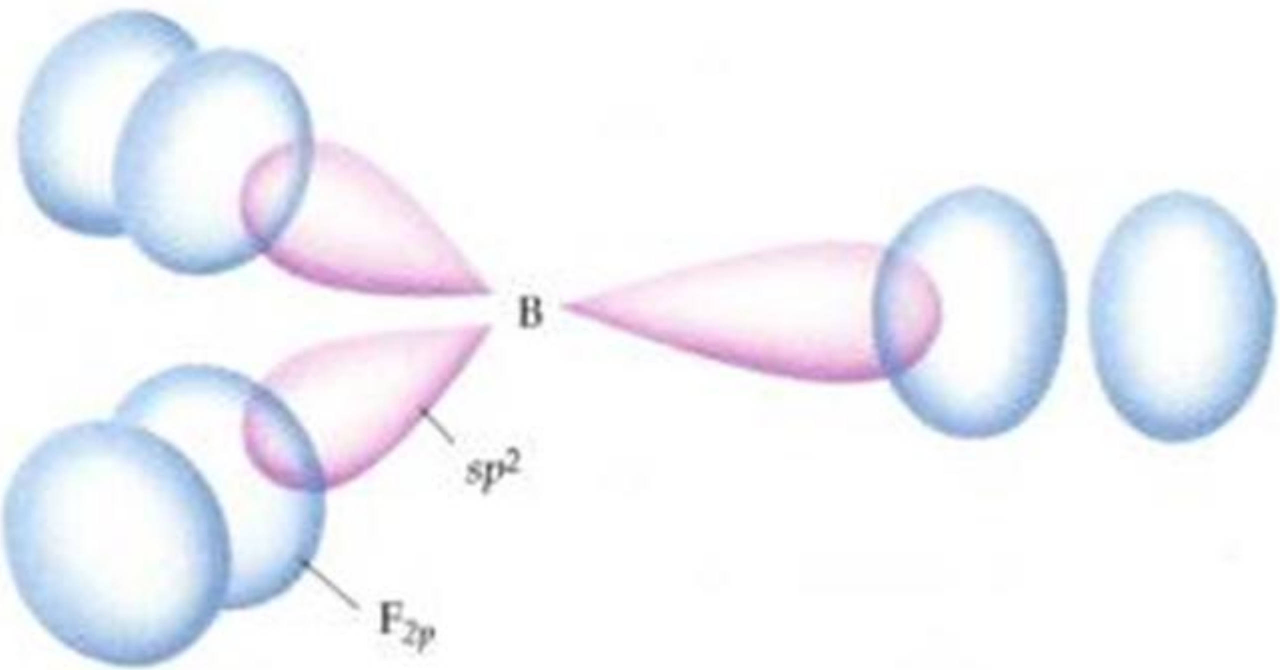
❖ Μόρια (ή ιόντα) της μορφής **AX_3: *sp*^{2} υβριδισμός** ή **επίπεδος τριγωνικός υβριδισμός.**



➢ Από το συνδυασμό ενός 2*s* και δύο 2*p* ατομικών τροχιακών σχηματίζονται τρία *sp*^{2} υβριδικά τροχιακά που έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη.

Υβριδισμός

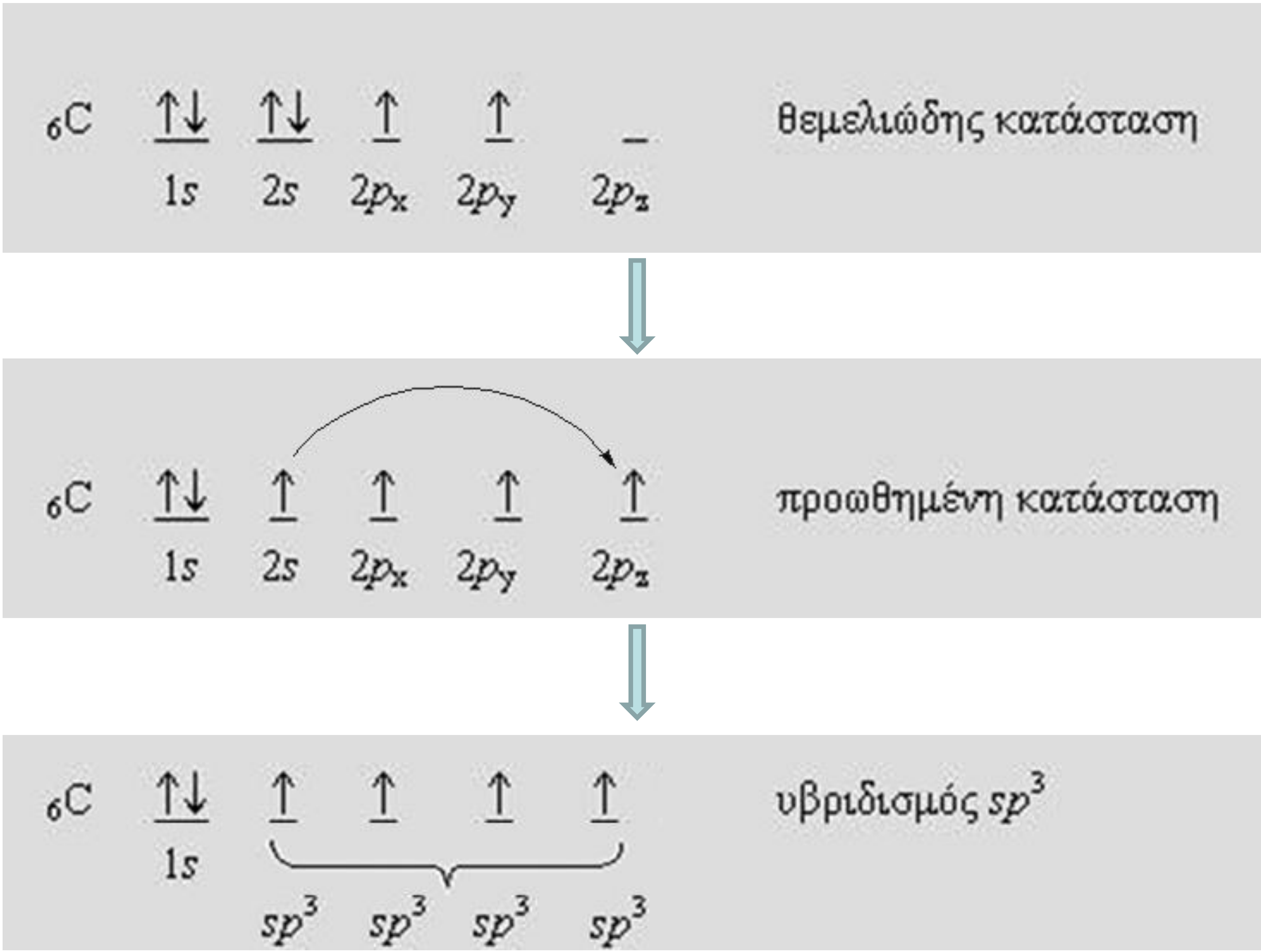
❖ Παράδειγμα: BF_3



➢ Σχηματισμός τριών *σ* δεσμών με επικάλυψη τριών *sp*^{2} υβριδικών τροχιακών του B με ισάριθμα *2p* τροχιακά του F για τη δημιουργία του μορίου BeF_3.

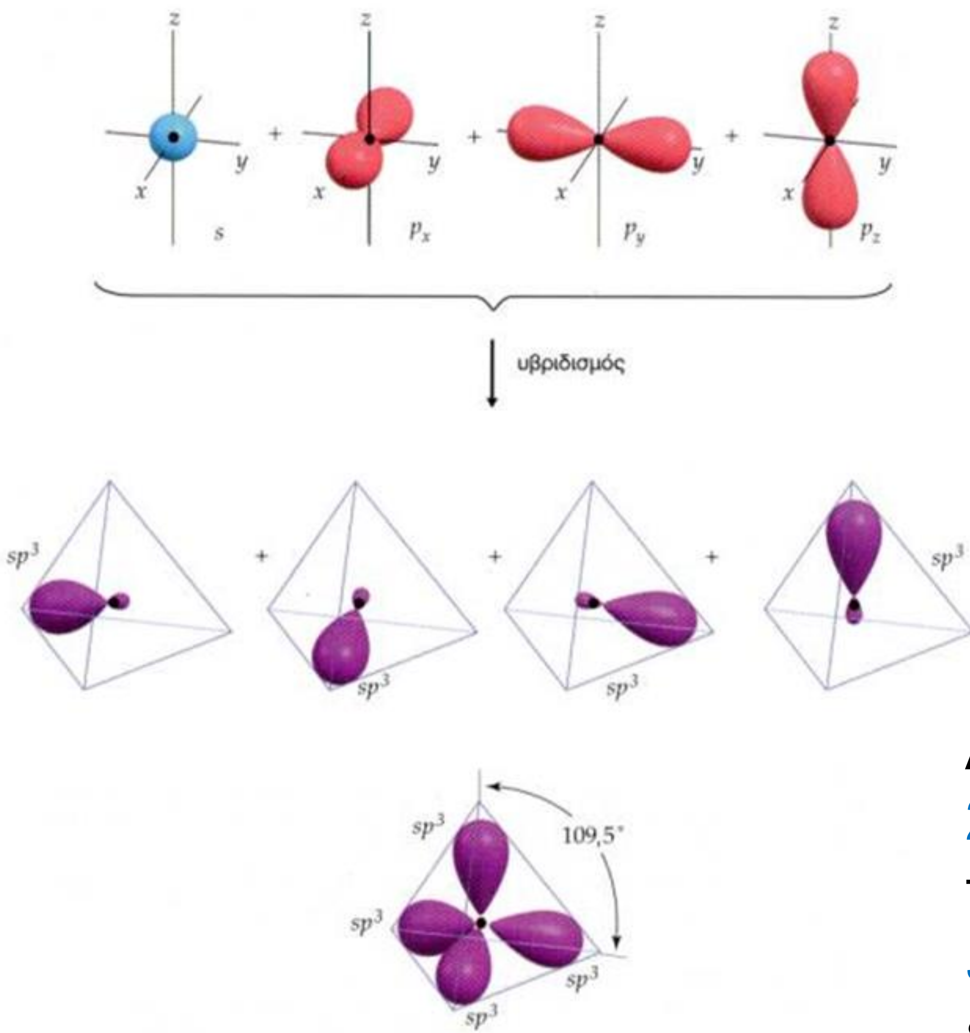
Υβριδισμός

- Μόρια της μορφής **AX_4**: ***sp^3* υβριδισμός** ή **τετραεδρικός υβριδισμός, π.χ. CH_4.**



Υβριδισμός

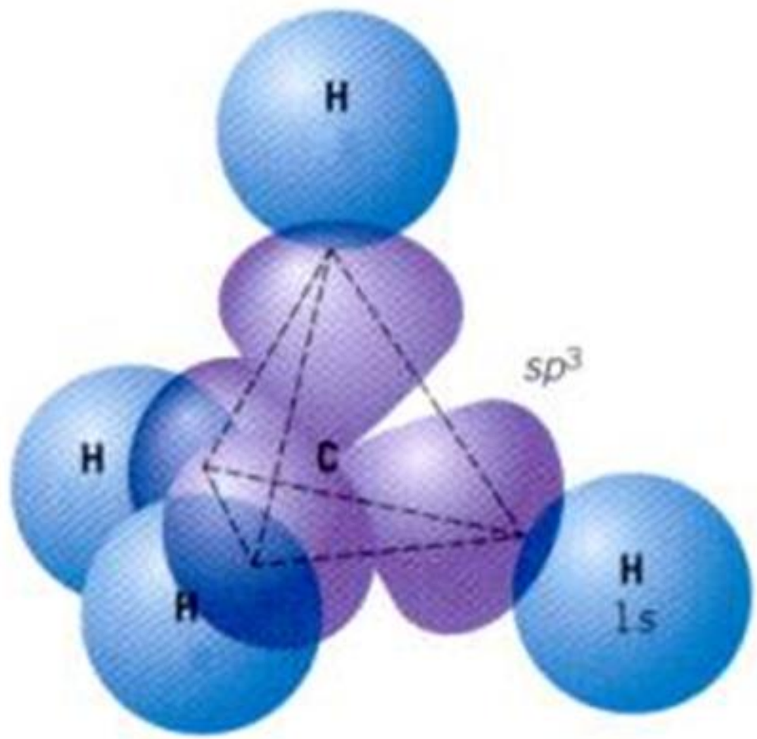
- Μόρια της μορφής **AX_4**: ***sp^3* υβριδισμός** ή **τετραεδρικός υβριδισμός.**



Από το συνδυασμό ενός $2s$ και τριών $2p$ ατομικών τροχιακών σχηματίζονται 4 sp^3 υβριδικά τροχιακά που έχουν τετραεδρική διάταξη.

Υβριδισμός

❖ Μόρια της μορφής **AX_4**: ***sp^3* υβριδισμός** ή **τετραεδρικός υβριδισμός, π.χ. CH_4.**



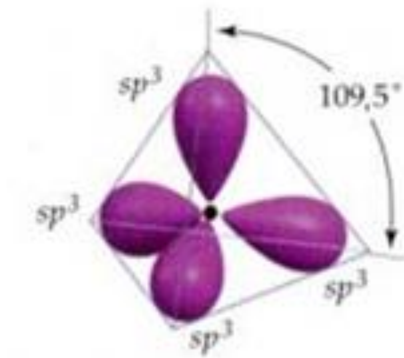
Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

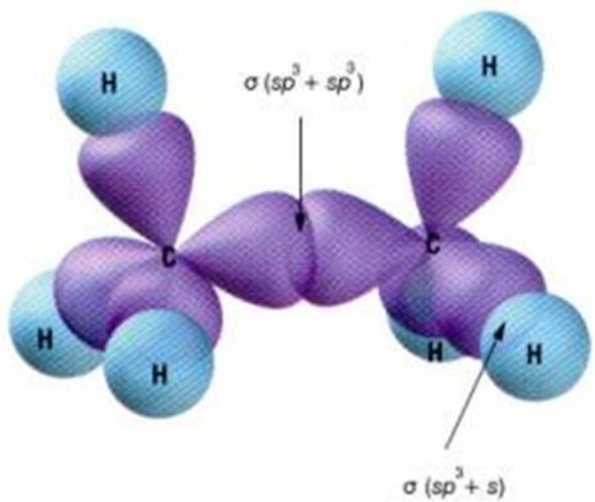
- ❖ Ας εξετάσουμε τις οργανικές ενώσεις C_2H_6, C_2H_4 και C_2H_2, οι οποίες έχουν, απλό, διπλό και τριπλό δεσμό, αντίστοιχα.
- ➢ C_2H_6 ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν sp^3 υβριδισμό.

sp^3 υβριδισμός

άτομο άνθρακα

↑↓	↑	↑		→	↑	↑	↑	↑
2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$		sp^3			





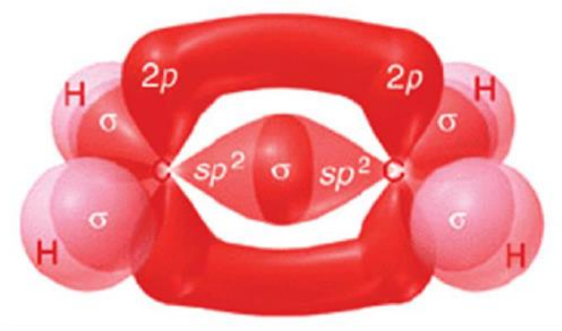
Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

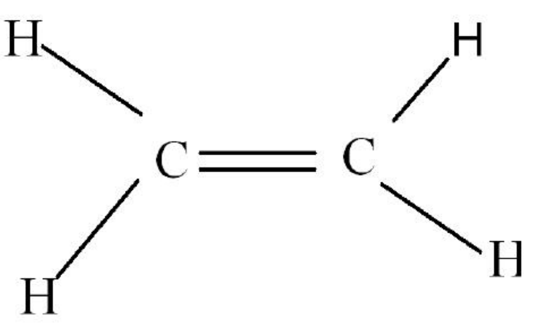
- C_2H_4 ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν sp^2 υβριδισμό.

sp^2 υβριδισμός

άτομο άνθρακα

↑↓	↑	↑		→	↑	↑	↑		↑	→
2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$			sp^2			$2p_z$	

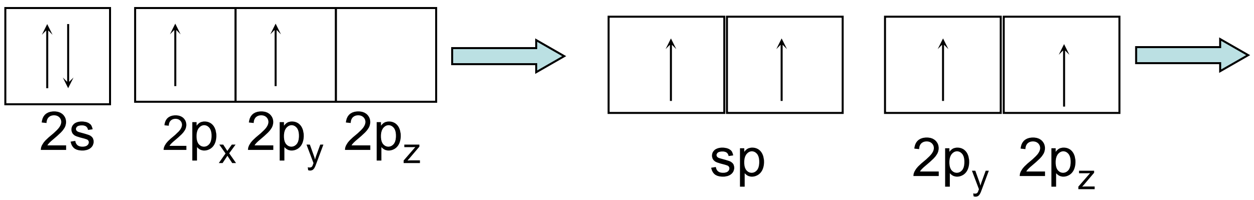


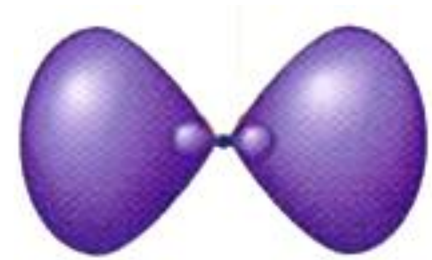


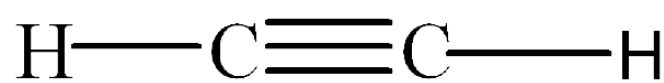
Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί

- C_2H_2 ⟹ Οι δύο άνθρακες εμφανίζουν sp υβριδισμό.

sp υβριδισμός

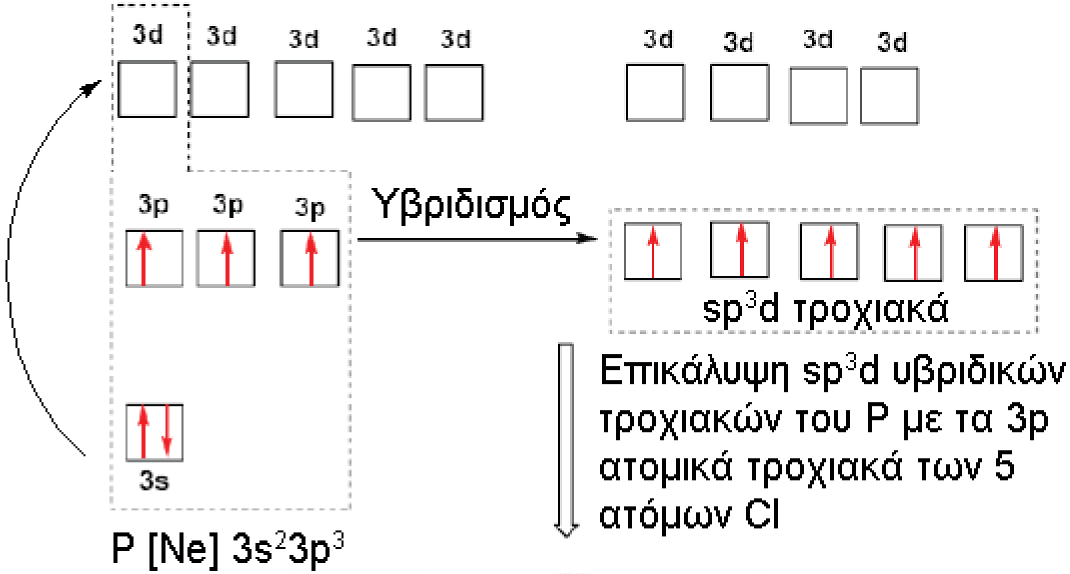


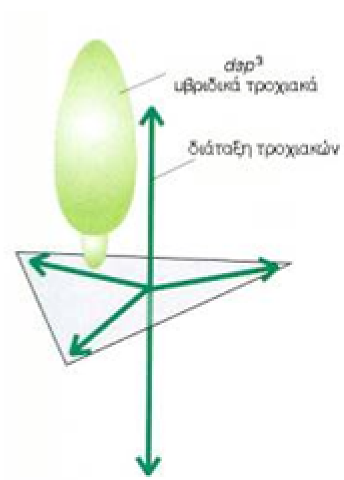


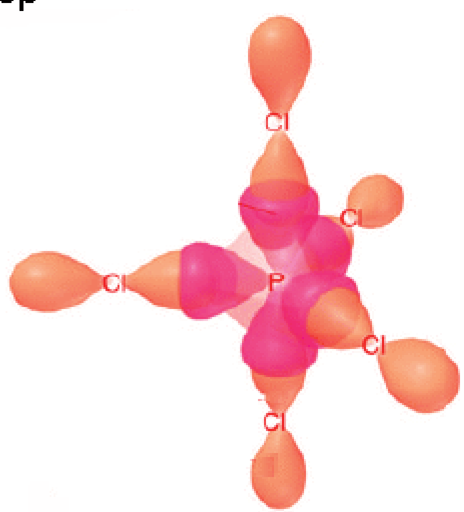


Υβριδισμός

- Μόρια της μορφής **AX_5: *dsp^3* ή sp^3d υβριδισμός** ή **υβριδισμός τριγωνικής διπυραμίδας, π.χ. PCl_5.**

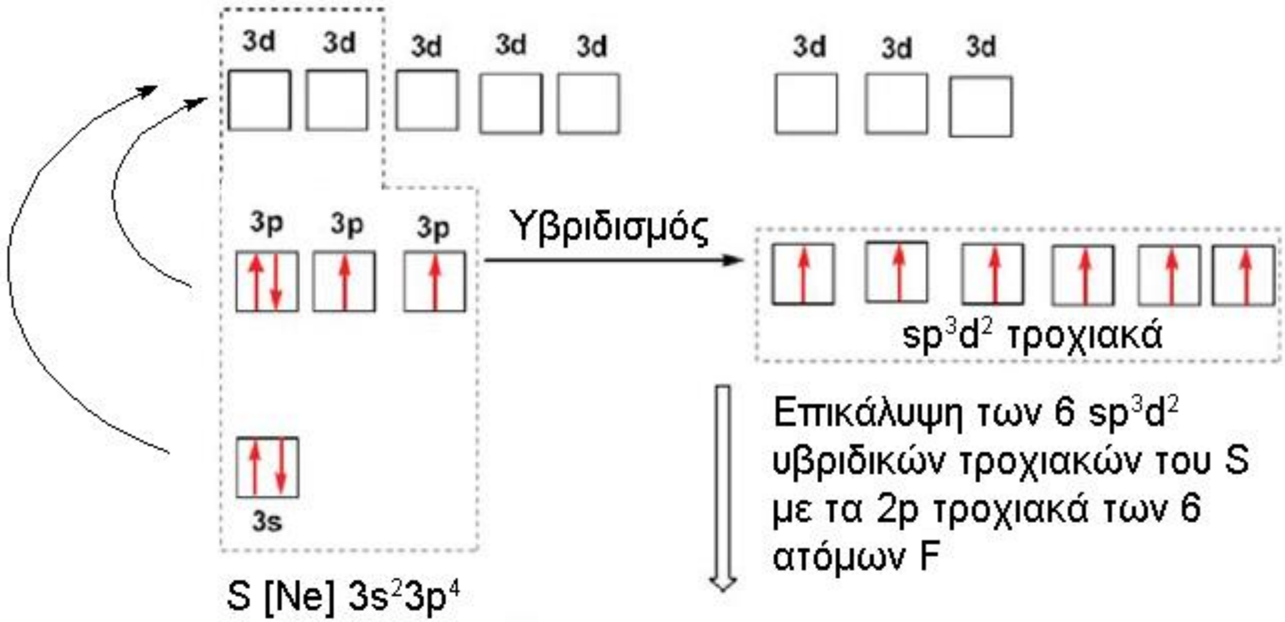


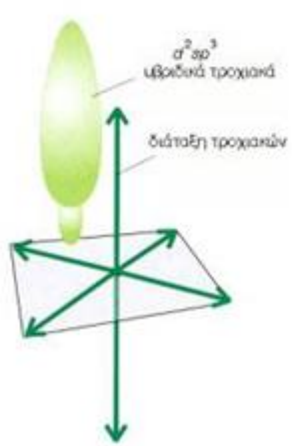


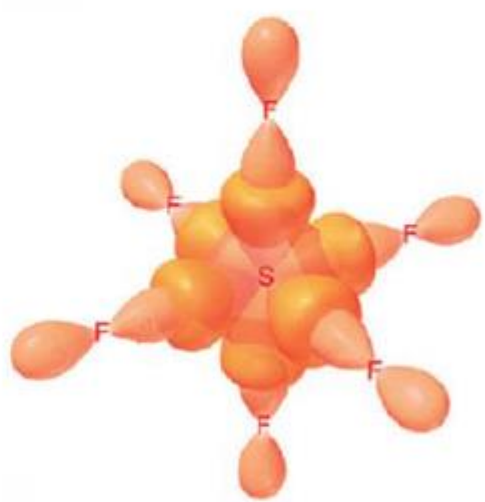


Υβριδισμός

- Μόρια της μορφής **AX_6: *d^2sp^3* ή sp^3d^2 υβριδισμός** ή **οκταεδρικός υβριδισμός, π.χ. SF_6.**

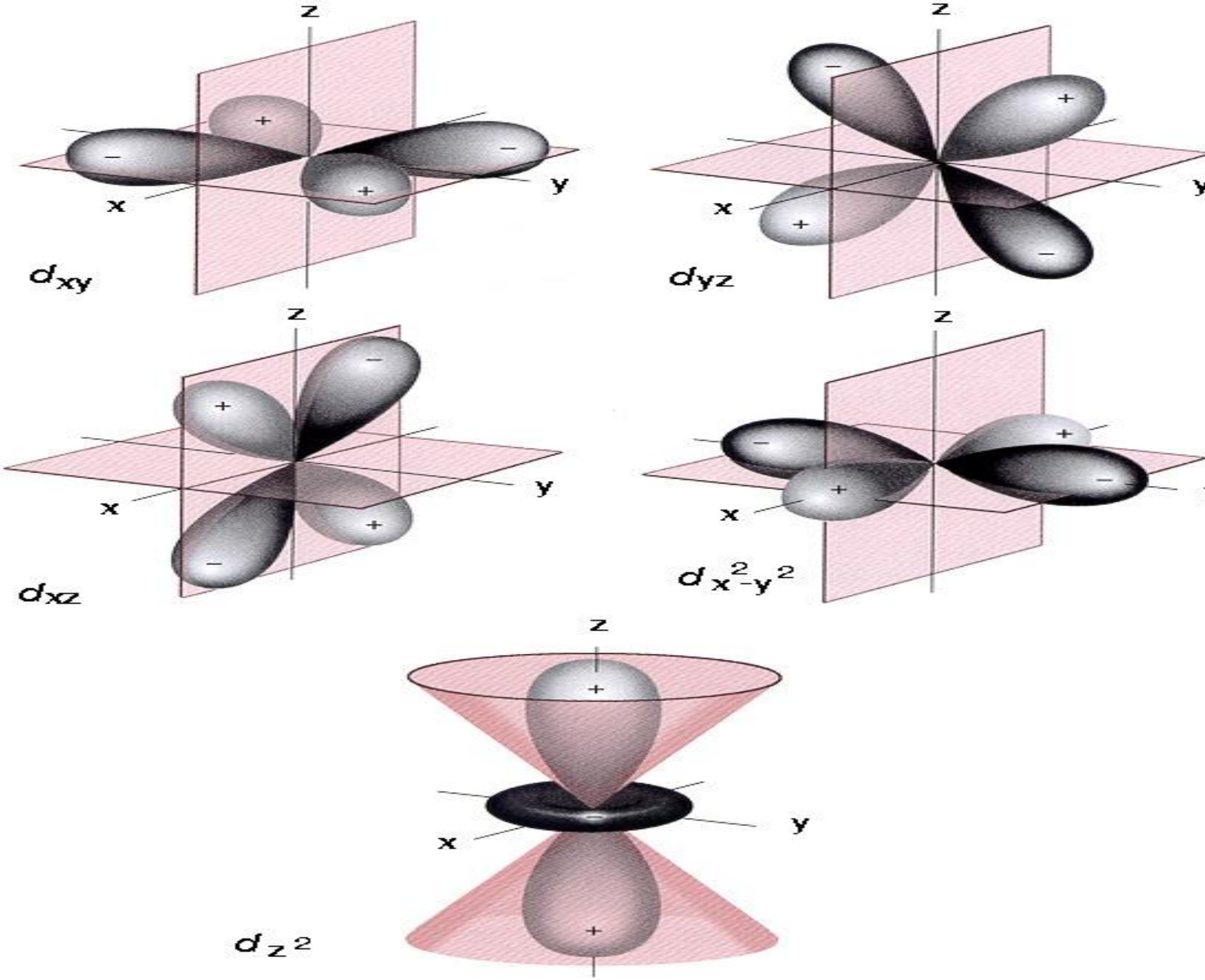






Υβριδισμός

Αμιγή ατομικά τροχιακά	Τύπος υβριδισμού	Προσανατολισμός υβριδικών τροχ.	Γωνίες δεσμών	Παραδείγματα
s, p_x	sp	γραμμικός	180°	$BeCl_2(g)$, CO_2
s, p_x, p_y	sp^2	επίπ. τριγωνικός	120°	BF_3, NO_3^-, CO_3^{2-}
s, p_x, p_y, p_z	sp^3	τετραεδρικός	109°28΄	CH_4, BF_4^-, NH_4^+
$d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, s$	d^3s	τετραεδρικός	109°28΄	CrO_4^{2-}, MnO_4^-
$d_{x^2-y^2}, s, p_x, p_y$	dsp^2	επίπ. τετραγωνικός	90°	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PtCl_4]^{2-}$
$s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$	sp^3d	τριγ.διπυραμιδικός	120°, 90°	PF_5, PCl_5
$d_{z^2}, s, p_x, p_y, p_z$	dsp^3	τριγ.διπυραμιδικός	120°, 90°	$Fe(CO)_5$, $Os(CO)_5$
$s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$	sp^3d	τετραγ. πυραμιδικός	90°	$Sb(C_6H_5)_5$
s, p_x, p_y, p_z $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	sp^3d^2	οκταεδρικός	90°	SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}
$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ s, p_x, p_y, p_z	d^2sp^3	οκταεδρικός	90°	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$



d_{xy}
d_{yz}
d_{xz}
$d_{x^2-y^2}$
d_{z^2}
z
x
y

Υβριδισμός

❖ **Ασκήσεις**

4 3 2 1

1. Δίνεται η οργανική ένωση CH_3-CH_2-C≡CH της οποίας τα άτομα αριθμούνται από 1 έως 4, όπως φαίνεται παραπάνω. Πόσοι και τι είδους σ δεσμοί και π δεσμοί υπάρχουν στην ένωση;
2. Ποιες οι δυνατές επικαλύψεις ανάμεσα σε s και p τροχιακά; Ποιες από τις επικαλύψεις αυτές δίνουν σ και ποιες π δεσμό;
3. Το άτομο του $_{14}Si$ στη θεμελιώδη κατάσταση διαθέτει δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια. i) Πως δικαιολογείται ο σχηματισμός SiH_4; ii) Ποια η γεωμετρία του;
4. Ποια η υβριδοποίηση στο μόριο SF_6; Γιατί δεν υπάρχει η αντίστοιχη ένωση OF_6;
5. Ποιόν τύπο υβριδικών τροχιακών χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο σε καθένα από τα μόρια ή ιόντα: SiF_4, $AlCl_3$, XeF_4, I_3^-, XeF_2; ($_{13}Al$,$_{14}Si$, $_{53}I$, $_{54}Xe$)
6. Ποια υβριδικά τροχιακά χρησιμοποιούνται από τα κεντρικά άτομα στις ενώσεις $CdBr_2$, Cl_2O, $GaCl_3$, $SnCl_4$, SF_4;

   ($_{31}Ga$, $_{48}Cd$, $_{50}Sn$ $_{16}S$)

Υβριδισμός

(α) Σχεδιάστε τις δομές Lewis για τα χημικά μόρια: PF5 και XeF4. (β) Σε μία από τις δομές Lewis υπολογίστε όλα τα τυπικά φορτία των ατόμων της δομής που επιλέξατε. (γ) Να προβλέψετε τις γεωμετρίες των δύο χημικών ενώσεων. (δ) Να βρείτε τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται από τα κεντρικά άτομα στα δύο χημικά μόρια. (ε) Σε ένα από τα δύο της επιλογής σας, να δείξετε επακριβώς πως προκύπτει ο συγκεκριμένος υβριδισμός του κεντρικού ατόμου.

Υβριδισμός

Να σχεδιάσετε τη δομή Lewis του μοριακού ανιόντος SeF_5^- και να υπολογίσετε το τυπικό φορτίο του κεντρικού ατόμου. Να προβλέψετε, μέσω της θεωρίας VSEPR, τη γεωμετρία και να βρείτε τον υβριδισμό του κεντρικού ατόμου. Να αιτιολογήσετε πως επακριβώς προκύπτει ο υβριδισμός του κεντρικού ατόμου.

Η δομή Lewis της ένωσης είναι: