

Θεωρία του δεσμού σθένους

ΣΚΟΠΟΣ

Σκοπός αυτής της ενότητας είναι να γνωρίσουμε τις αρχές της θεωρίας του δεσμού σθένους και πώς αυτή εφαρμόζεται στην περιγραφή απλών, αλλά και πολλαπλών χημικών δεσμών, καθώς και στον προσδιορισμό της γεωμετρίας μορίων.

Προσδοκώμενα αποτελέσματα

Όταν θα έχετε μελετήσει αυτή την ενότητα, θα μπορείτε να:

- ❖ Αναφέρετε τα βασικά σημεία της θεωρίας του δεσμού σθένους.
- ❖ Ορίζετε τα υβριδικά τροχιακά και να τα χρησιμοποιείτε για την περιγραφή των δεσμών.
- ❖ Ορίζετε τι είναι σ και τι π δεσμός.
- ❖ Εφαρμόζετε τη θεωρία του δεσμού σθένους για την περιγραφή πολλαπλών δεσμών.
- ❖ Ερμηνεύετε γεωμετρικά *cis-trans* ισομερή χρησιμοποιώντας την π συνιστώσα ενός διπλού δεσμού.

Έννοιες κλειδιά

- ❖ Θεωρία δεσμού σθένους
- ❖ π (πι) δεσμός
- ❖ σ (σίγμα) δεσμός
- ❖ Υβριδικά τροχιακά

Ebbing – Gammon (Ενότητες)

10.3 Θεωρία του δεσμού σθένους

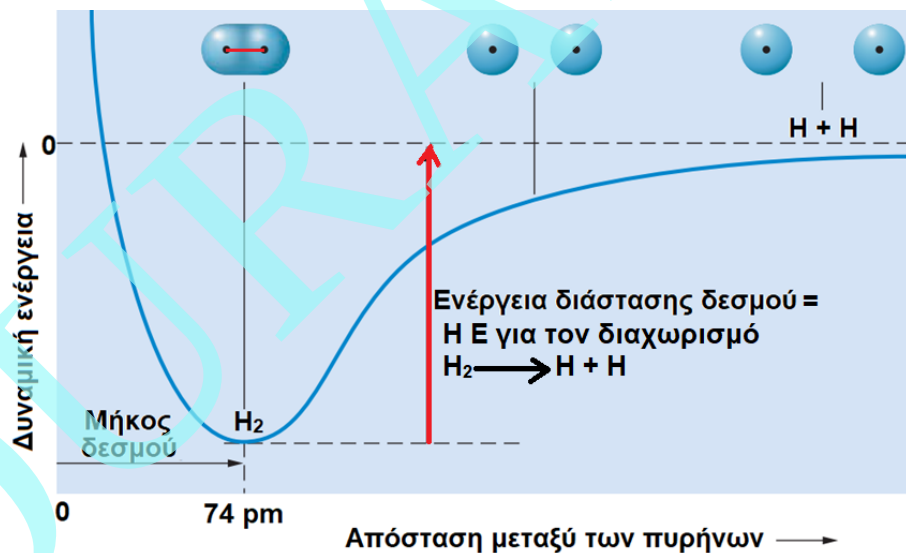
10.4 Περιγραφή πολλαπλών δεσμών

10.3 Η θεωρία του δεσμού σθένους

(Θεωρία VB ή θεωρία του ηλεκτρονικού ζεύγους)

Θεωρία VB: είναι μια επέκταση της θεωρίας του Lewis για τον ομοιοπολικό δεσμό, βασισμένη όμως στις αρχές της κβαντομηχανικής.

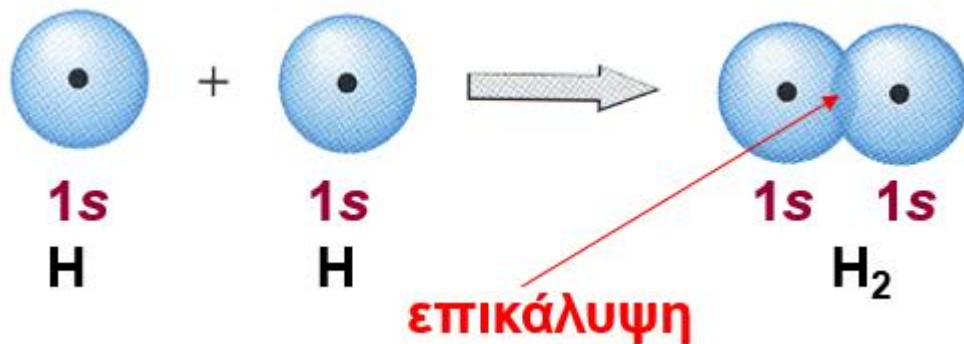
Η θεωρία VB ξεκίνησε με την ποσοτική ερμηνεία του ομοιοπολικού δεσμού στο απλούστερο μόριο H_2 (βλ. Ενότητα 9.4)



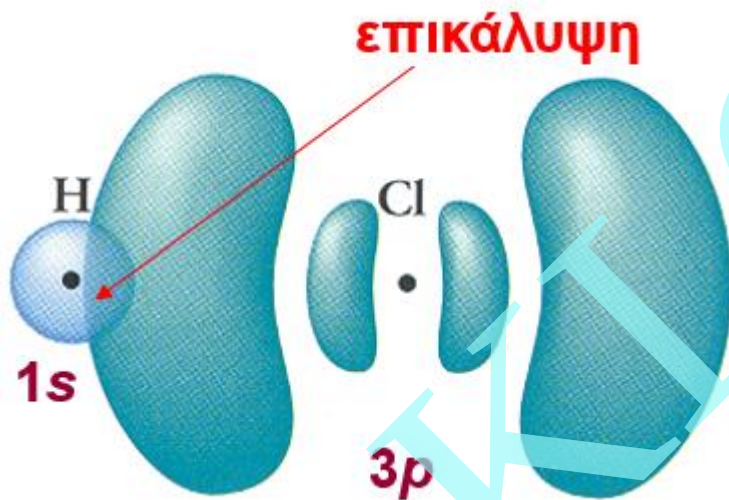
(α) Βασικά σημεία της Θεωρίας VB

1. Σύμφωνα με τη θεωρία VB, ένας ομοιοπολικός δεσμός σχηματίζεται μεταξύ δυο ατόμων, όταν ένα τροχιακό του πρώτου ατόμου **επικαλύπτεται** με ένα τροχιακό του δεύτερου ατόμου και ένα ζεύγος ηλεκτρονίων με συζευγμένα spin μοιράζεται ανάμεσα στα επικαλυπτόμενα τροχιακά. (Εντοπισμένος δεσμός ζεύγους ηλεκτρονίων).
2. Γενικά, όσο μεγαλύτερη η **επικάλυψη** των τροχιακών, τόσο ισχυρότερος ο δεσμός μεταξύ των ατόμων. Βλ. και Ενότητα 9.4

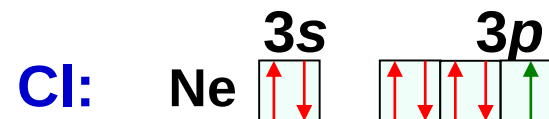
Πώς σχηματίζεται ο δεσμός στο H_2 και πώς στο HCl



Ο σχηματισμός του δεσμού H–H στο μόριο H_2 πραγματοποιείται με **επικάλυψη** των τροχιακών 1s των δύο ατόμων H.



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.

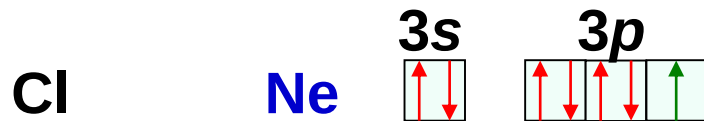


Όλα τα τροχιακά, πλην του s, επικαλύπτονται κατά τις κατευθύνσεις που δείχνουν οι λοβοί τους, ώστε να επιτυγχάνεται η **μέγιστη επικάλυψη**.

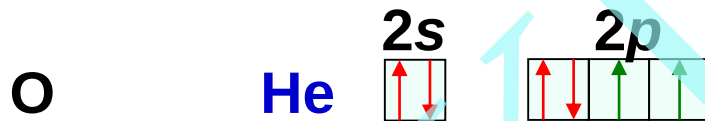
(β) Πώς φθάνουμε στον υβριδισμό των τροχιακών

(1) Αριθμός δεσμών σύμφωνα με τη θεωρία VB

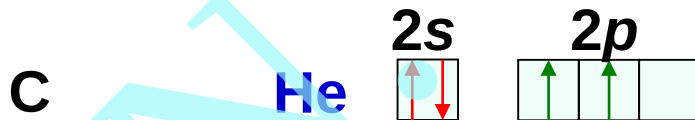
Πόσους δεσμούς μπορούν να σχηματίσουν τα στοιχεία Cl, O και C σύμφωνα με τη θεωρία VB;



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



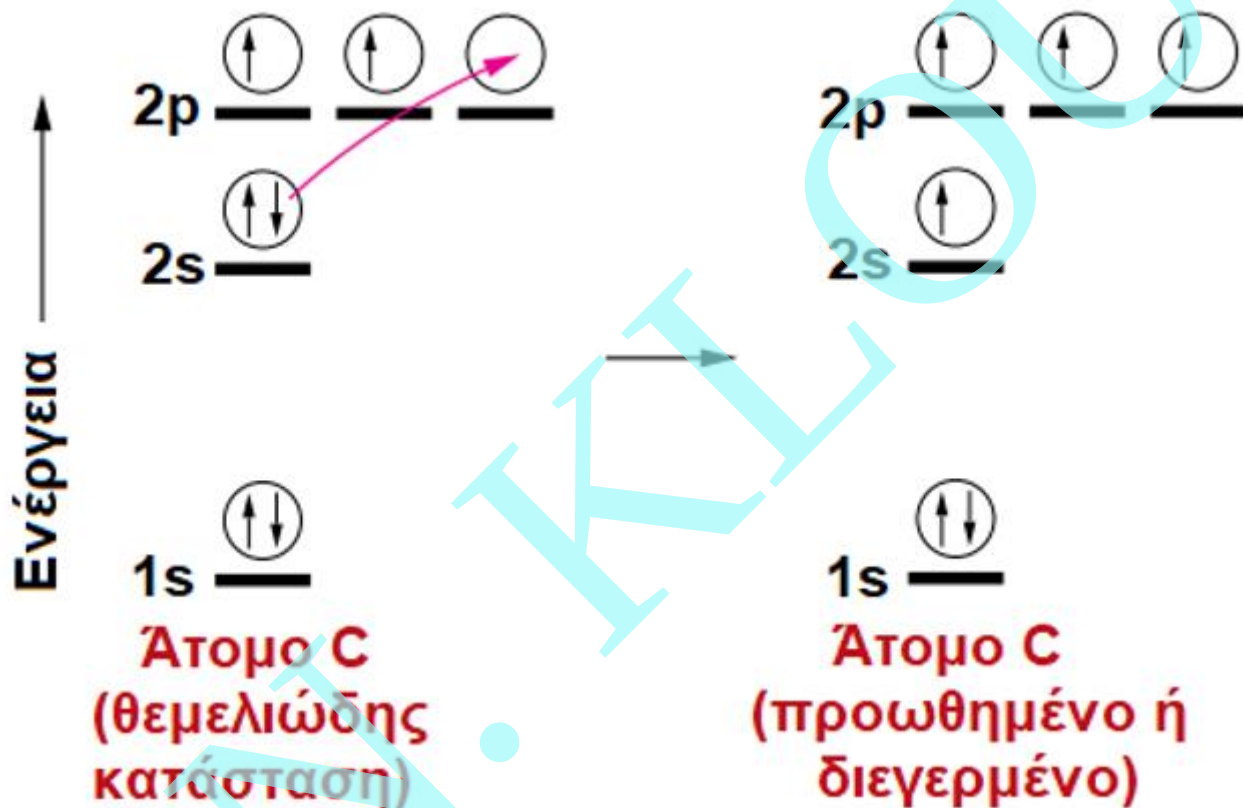
O: **δύο** ασύζευκτα ηλεκτρόνια και σχηματίζει **δύο** δεσμούς, π.χ. H-O-H



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

(2) Θεμελιώδης και διεγερμένη κατάσταση του ατόμου C

Πώς εξηγείται το γεγονός ότι ο άνθρακας με δύο ασύζευκτα ηλεκτρόνια στη θεμελιώδη κατάσταση σχηματίζει συνήθως τέσσερις δεσμούς;



Γιατί η διεγερμένη κατάσταση δεν είναι αρκετή για την περιγραφή των τεσσάρων δεσμών που σχηματίζει ο άνθρακας, π.χ. στο μεθάνιο;

(3) Ο σχηματισμός του CH_4 δεν μπορεί να ερμηνευθεί βάσει της διεγερμένης κατάστασης του ατόμου C διότι τότε:

1. Οι 4 ομοιοπολικοί δεσμοί στο μεθάνιο

θα ήταν δύο τύπων:

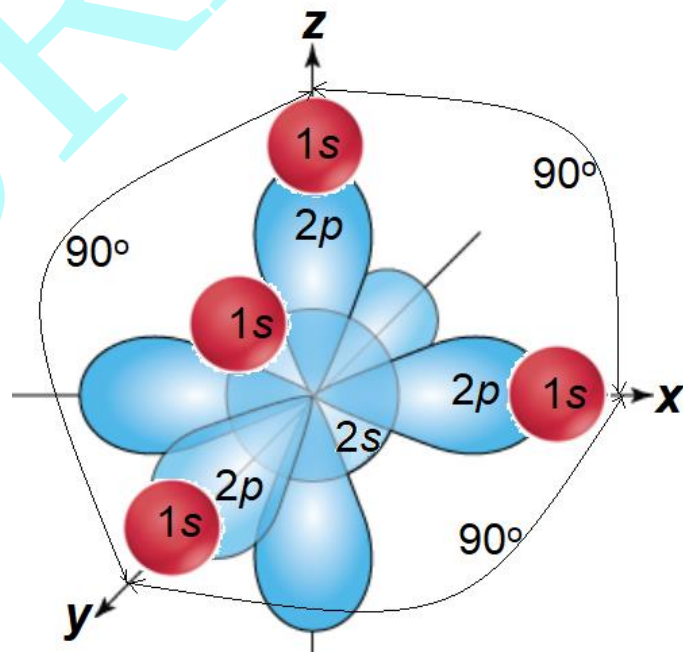
ένας δεσμός από την επικάλυψη του τροχιακού $2s$ του C με το τροχιακό $1s$ ενός ατόμου H και τρεις δεσμοί από την επικάλυψη των τριών $2p$ τροχιακών του C με τα τρία $1s$ τροχιακά τριών ατόμων H.

Προφανώς, οι δύο τύποι δεσμών, λόγω διαφορετικών επικαλύψεων, δεν θα ήταν ισότιμοι μεταξύ τους.

2. Όσον αφορά στη γεωμετρία του CH_4 , οι τρεις δεσμοί $2p-1s$ θα σχημάτιζαν γωνίες 90° μεταξύ τους, ενώ ο τέταρτος δεσμός $2s-1s$ θα είχε τυχαίο προσανατολισμό.

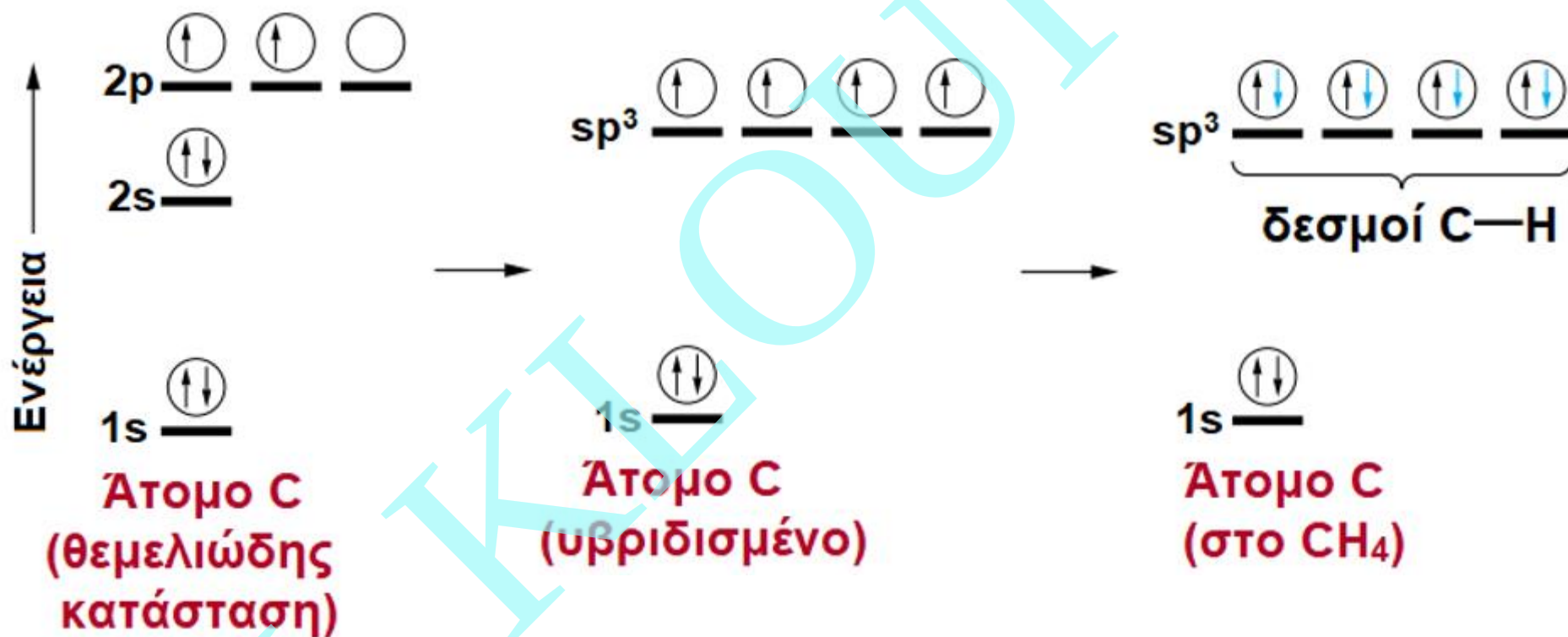
Το πείραμα όμως δείχνει ότι οι 4 δεσμοί C–H στο CH_4 είναι πανομοιότυποι και η γεωμετρία του μορίου τετραεδρική (κάθε γωνία H–C–H = $109^\circ 28'$).

Αυτό σημαίνει ότι τα τροχιακά του άνθρακα που εμπλέκονται στους δεσμούς είναι μεταξύ τους απολύτως ισοδύναμα.



(4) Υβριδικά τροχιακά: η απάντηση της Θεωρίας VB στα 2 προηγούμενα ερωτήματα

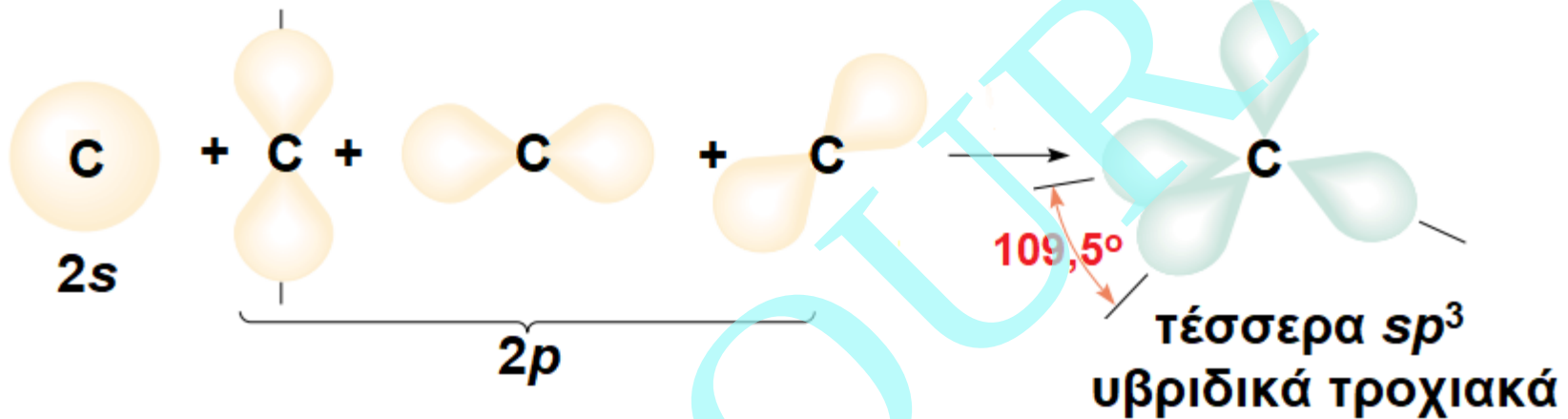
Υβριδικά τροχιακά: τα τροχιακά που λαμβάνουμε με γραμμικό συνδυασμό ατομικών τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων και τα χρησιμοποιούμε στην περιγραφή των δεσμών, π.χ. μεθάνιο, CH_4



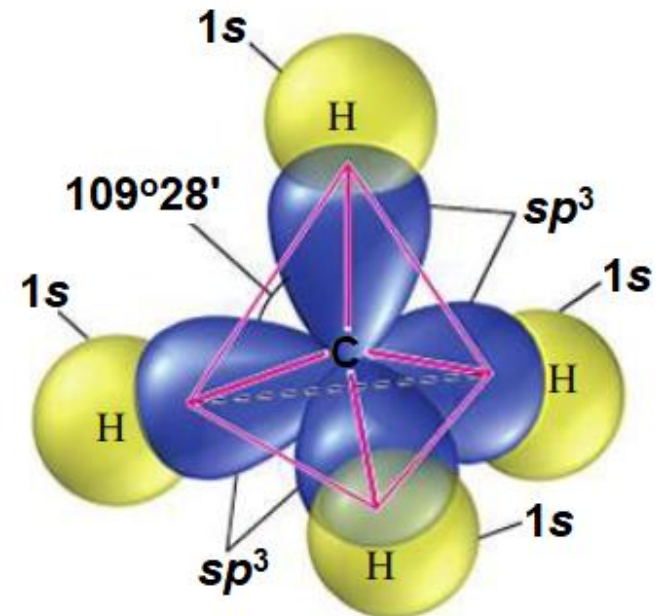
!!! Τα υβριδικά τροχιακά είναι σε αριθμό ίσα με τα αρχικά ατομικά τροχιακά, διαφέρουν όμως από αυτά ως προς την **ενέργεια**, τη **μορφή** (συμμετρία ηλεκτρονικού νέφους) και τον **προσανατολισμό**.

(5) Η δημιουργία των τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών του C και ο σχηματισμός του CH_4

Σχηματισμός υβριδικών τροχιακών του C



Σχηματισμός του CH_4 : Τέσσερα $1s$ ατομικά τροχιακά ισάριθμων ατόμων H επικαλύπτονται με 4 απολύτως ισοδύναμα υβριδικά τροχιακά του C σχηματίζοντας 4 δεσμούς C–H. Η γωνία δεσμών είναι αυτή των υβριδικών τροχιακών, δηλ. $109^\circ 28' \approx 109,5^\circ$

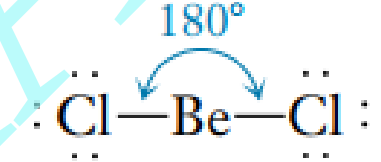


(6) sp υβριδισμός, ένα άλλο είδος υβριδισμού: Σχηματισμός $\text{BeCl}_2(\text{g})$

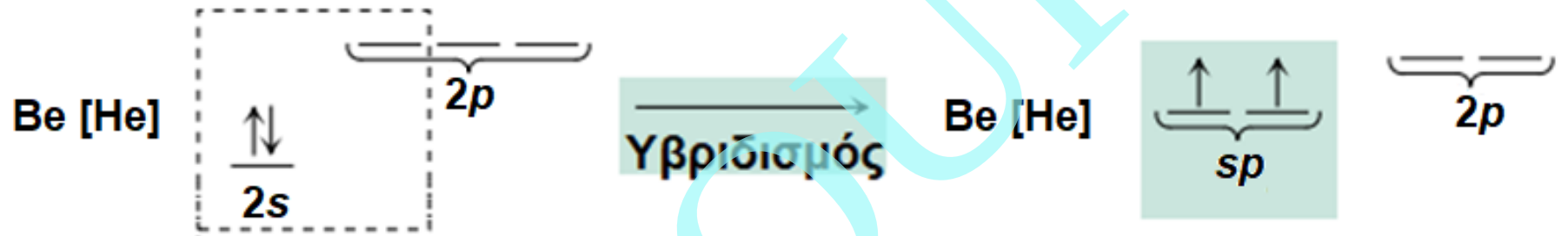
(Α) Θεωρία Lewis: Το Be συνεισφέρει 2 e, ενώ κάθε άτομο Cl από 1 e
 $\Rightarrow$ σχηματίζονται δύο απλοί ομοιοπολικοί δεσμοί



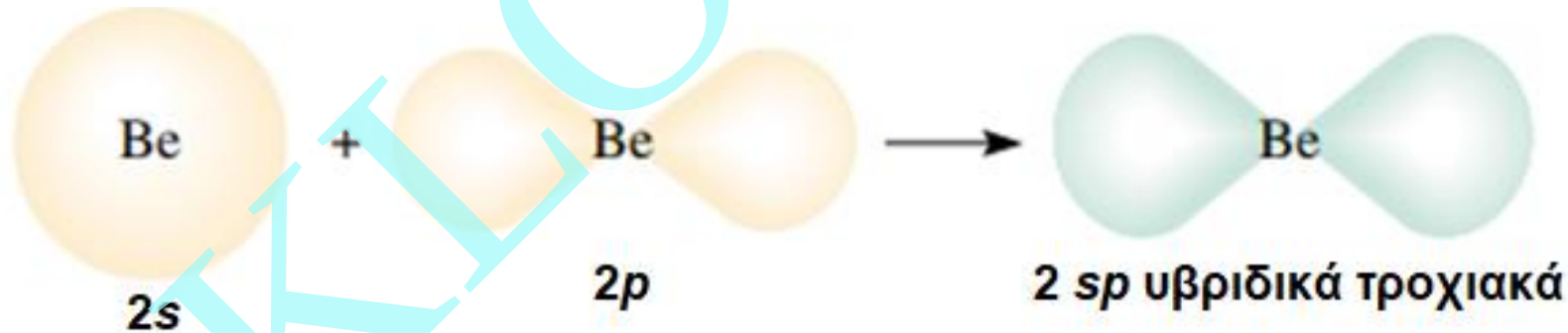
(Β) Μοντέλο VSEPR : Μόριο του τύπου $\text{AB}_2 \Rightarrow$ γραμμικό και μη πολικό



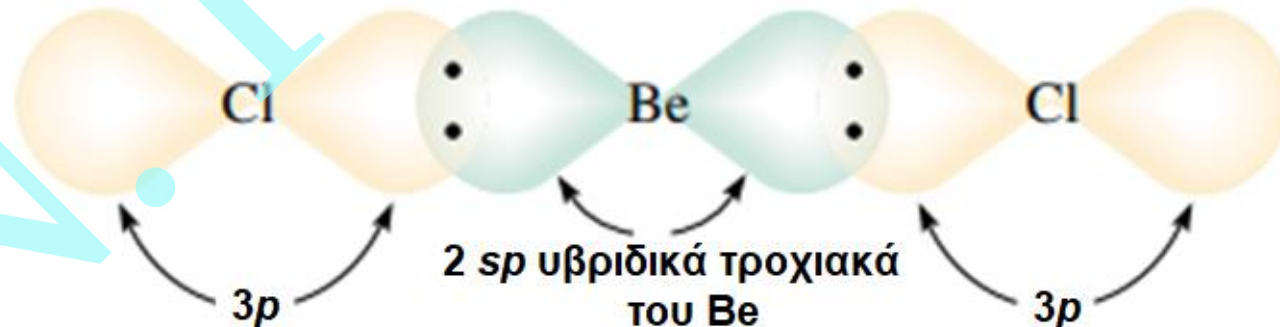
(Γ) Θεωρία VB: Πώς σχηματίζεται το μόριο;



sp υβριδισμός Be



Σχηματισμός δεσμών στο BeCl_2

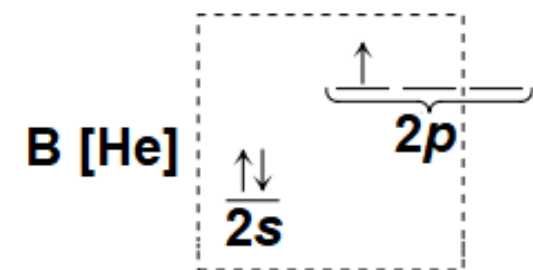


(7) sp^2 υβριδισμός, ένα άλλο είδος υβριδισμού: Σχηματισμός BF_3

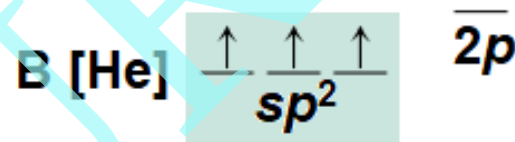
(A) Τι προβλέπει η θεωρία Lewis για το BF_3 ;

(B) Τι προβλέπει το μοντέλο VSEPR για το BF_3 ;

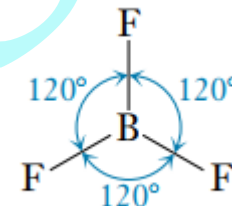
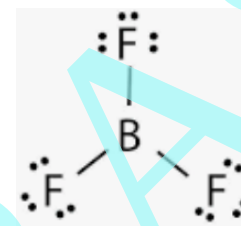
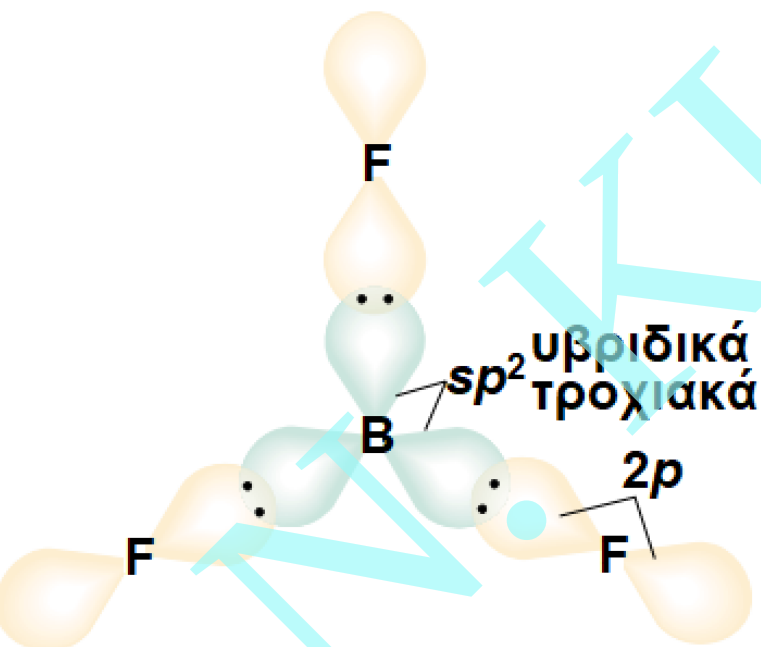
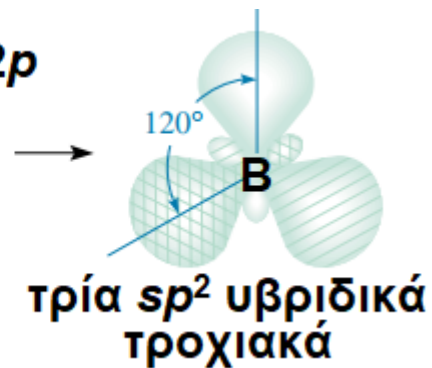
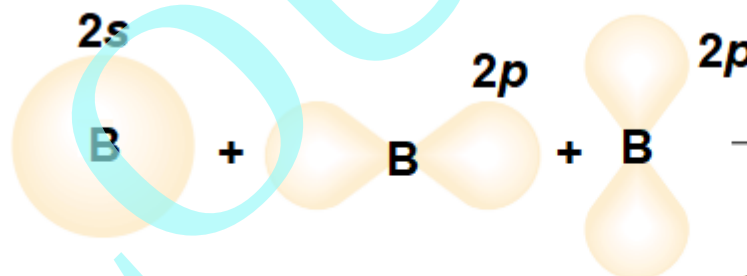
(Γ) Θεωρία VB: Πώς σχηματίζεται το μόριο BF_3 ;



Υβριδισμός

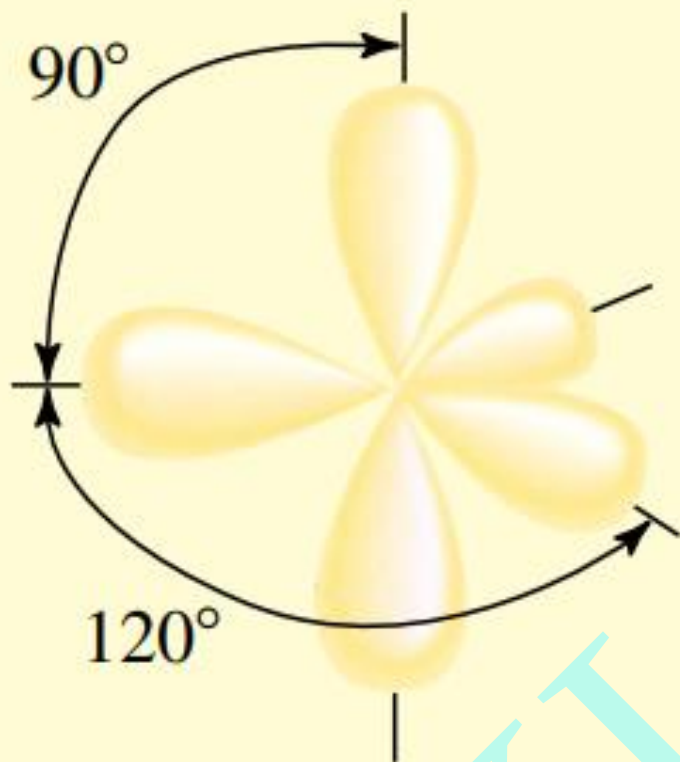


sp^2 υβριδισμός
του B



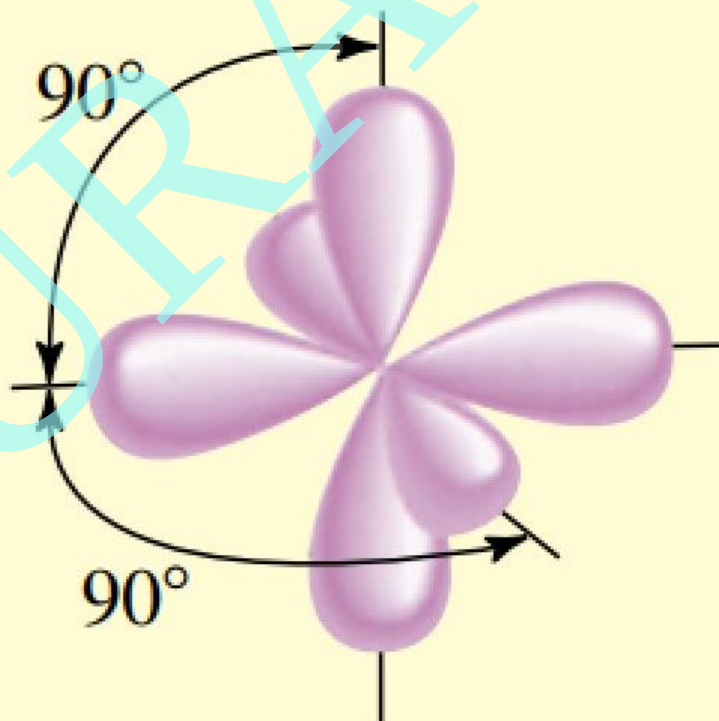
Σχηματισμός
δεσμών στο BF_3
Γωνία δεσμών: 120°

(8) sp^3d και sp^3d^2 υβριδισμοί, δύο ακόμα είδη υβριδισμού



πέντε sp^3d υβριδικά τροχιακά

Τριγωνικός διπυραμιδικός
προσανατολισμός των πέντε
 sp^3d υβριδικών τροχιακών
Παράδειγμα: PF_5



έξι sp^3d^2 υβριδικά τροχιακά

Οκταεδρικός
προσανατολισμός των έξι
 sp^3d^2 υβριδικών τροχιακών
Παράδειγμα: SF_6

(9) Οι συνηθισμένοι τύποι υβριδικών τροχιακών και η αντίστοιχη γεωμετρική τους διεύθυνση (προσανατολισμός)

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 των υβριδικών τροχιακών, βρίσκουμε τη γεωμετρική διεύθυνση (προσανατολισμό) των τροχιακών και τη μοριακή γεωμετρία.

Ισχύει και το αντίστροφο:

Αν γνωρίζουμε τον προσανατολισμό των τροχιακών (γεωμετρία HZ), βρίσκουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών.

(10) Πώς περιγράφουμε τους δεσμούς γύρω από ένα άτομο βάσει της θεωρίας VB

Ακολουθούμε κατά σειρά τα εξής πέντε βήματα:

1. Γράφουμε τον τύπο Lewis του μορίου.
2. Βρίσκουμε τη διευθέτηση των HZ γύρω από το κεντρικό άτομο, χρησιμοποιώντας το μοντέλο VSEPR.
3. Συμπεραίνουμε τον τύπο των υβριδικών τροχιακών που χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο.
4. Τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια σθένους του κεντρικού ατόμου, ένα σε κάθε υβριδικό τροχιακό. Αν τα ηλεκτρόνια είναι περισσότερα από τα τροχιακά, σχηματίζουμε μονήρη HZ στο κεντρικό άτομο.
5. Δημιουργούμε τους δεσμούς γύρω από το κεντρικό άτομο επικαλύπτοντας τα υβριδικά τροχιακά που φέρουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια.

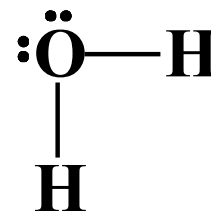
Παράδειγμα 10.6

Εφαρμογή της θεωρίας VSEPR στην πρόβλεψη του υβριδισμού

Χρησιμοποιήστε υβριδικά τροχιακά για να περιγράψετε τους δεσμούς στο μόριο του νερού, H_2O , σύμφωνα με τη θεωρία του δεσμού σθένους.

Απάντηση

1. Γράφουμε τον τύπο Lewis του νερού

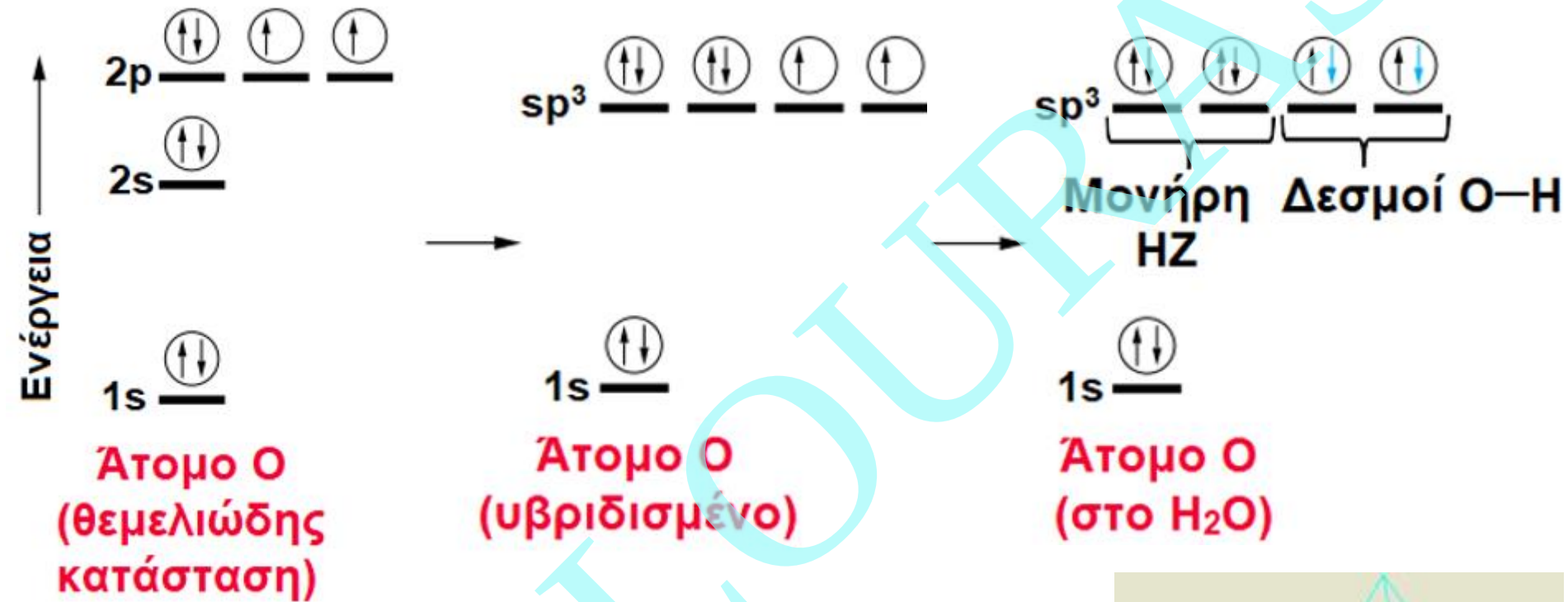


2. Τα τέσσερα HZ γύρω από το οξυγόνο υποδηλώνουν τετραεδρικό προσανατολισμό.

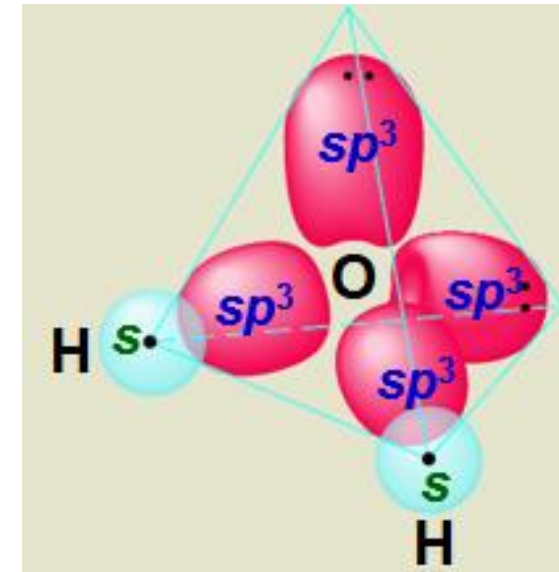
3. Τετραεδρικός προσανατολισμός των HZ σημαίνει τύπος υβριδισμού sp^3

4. Τοποθετούμε τα ηλεκτρόνια σθένους του οξυγόνου, ένα σε κάθε υβριδικό τροχιακό. Επειδή τα ηλεκτρόνια (6) είναι περισσότερα από τα τροχιακά (4), σχηματίζουμε δύο μονήρη HZ.

Παράδειγμα 10.6 (συνέχεια)



5. Δημιουργούμε τους δύο δεσμούς O–H γύρω από το κεντρικό άτομο του Ο. Κάθε δεσμός O–H σχηματίζεται από επικάλυψη ενός τροχιακού 1s από πλευράς υδρογόνου με ένα από τα ημικατειλημμένα sp^3 υβριδικά τροχιακά του οξυγόνου.



10.4 Περιγραφή πολλαπλών δεσμών από τη θεωρία VB

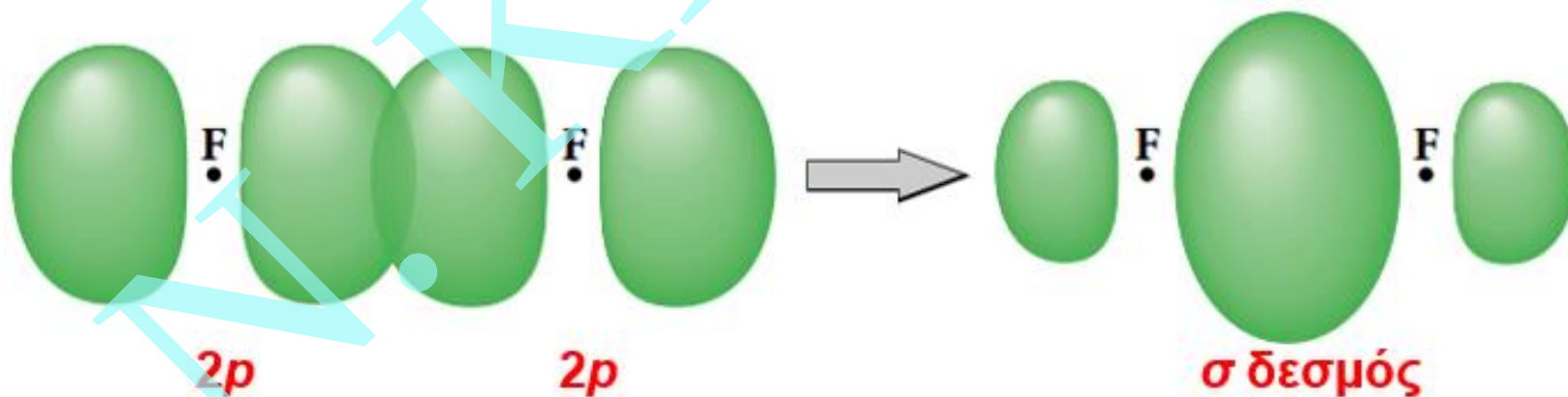
σ (σίγμα) και π (πι) δεσμοί

σ (σίγμα) δεσμός: είναι ο ομοιοπολικός δεσμός, στον οποίον η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι συγκεντρωμένη συμμετρικά γύρω από τον διαπυρηνικό άξονα.



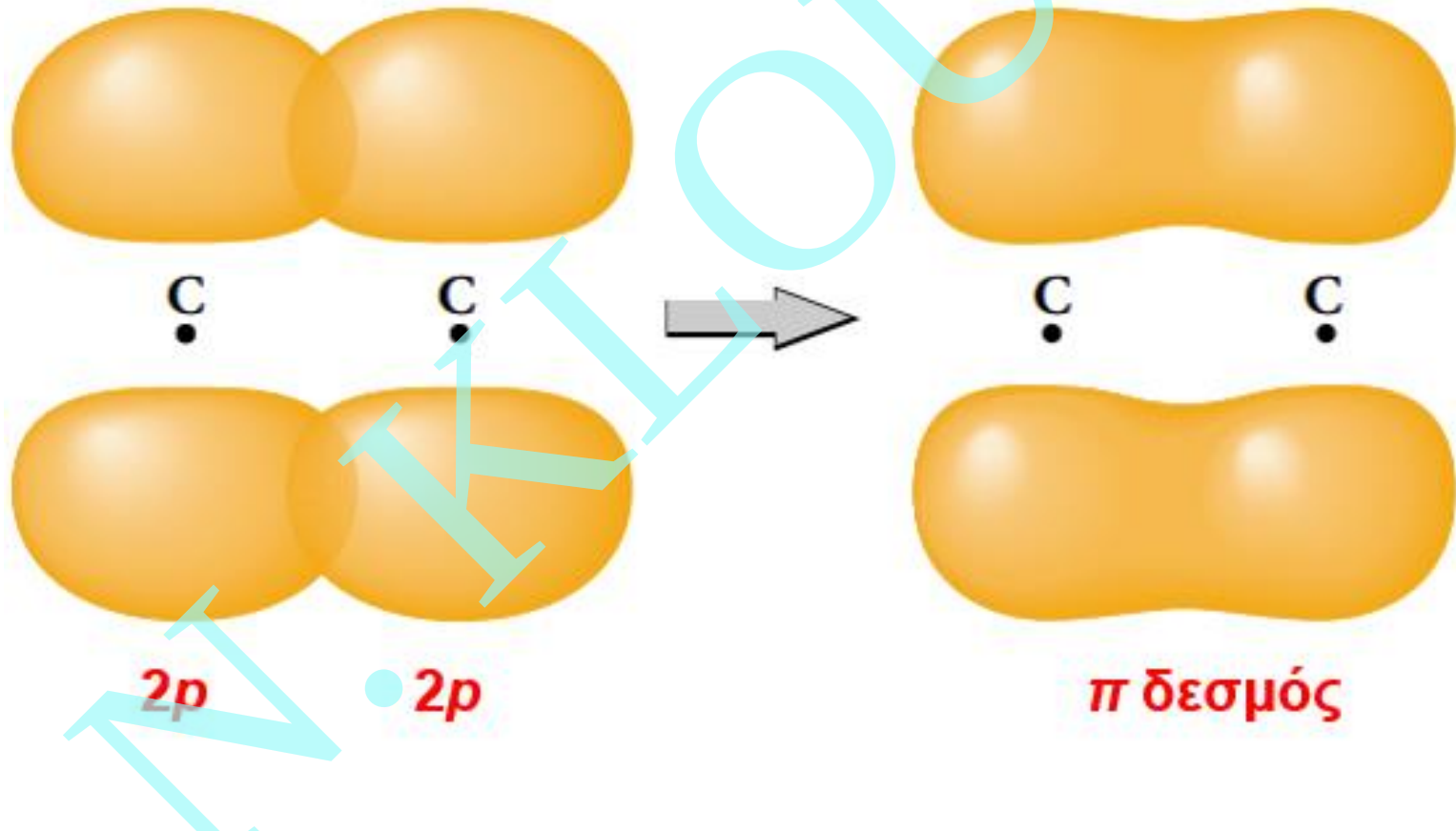
Μόριο H_2 : επικαλύπτονται δύο s τροχιακά $\Rightarrow$ σχηματίζεται ένας σ δεσμός

Μόριο F_2 : επικαλύπτονται δύο p τροχιακά **κατά μήκος** των αξόνων τους $\Rightarrow$ σχηματίζεται πάλι ένας σ δεσμός

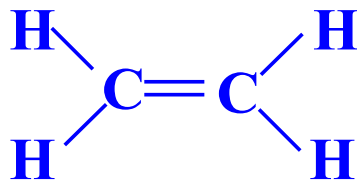


Τι ονομάζουμε π (πι) δεσμό;

π δεσμός: ο δεσμός στον οποίο η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι μοιρασμένη στα δύο, πάνω και κάτω από τον άξονα του δεσμού. Σχηματίζεται όταν δύο τροχιακά p επικαλύπτονται από **πλάγια** θέση, π.χ.

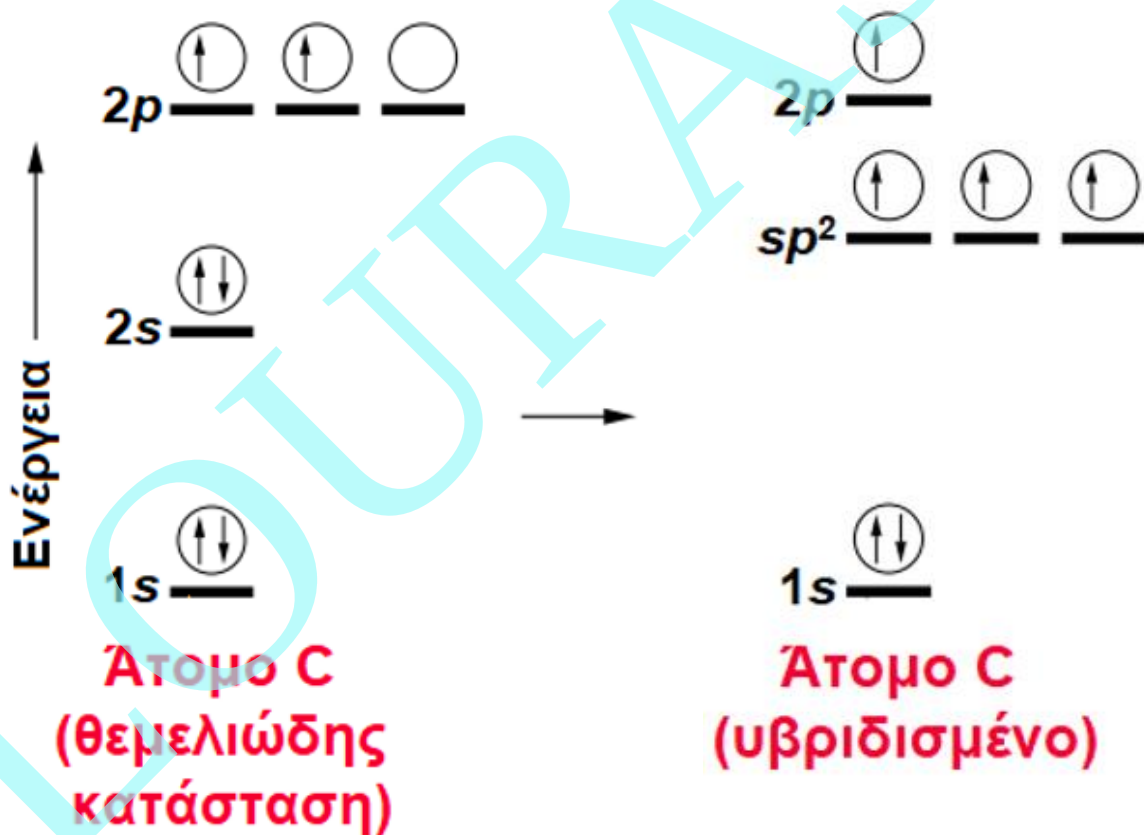


(α) Πώς περιγράφονται οι δεσμοί στο αιθυλένιο;



Αιθένιο ή αιθυλένιο

Κάθε άτομο C
συνδέεται με 3 άτομα
⇒ υβριδισμός sp^2



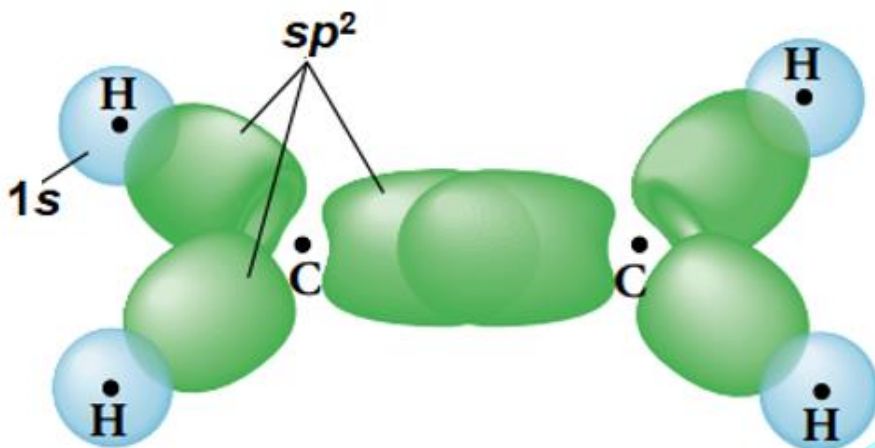
Κάθε άτομο C συνδέεται με 3 άτομα και δεν υπάρχουν μονήρη ΗΖ,
άρα απαιτούνται 3 υβριδικά τροχιακά

Κάθε άτομο C χρησιμοποιεί sp^2 υβριδικά τροχιακά (υπάρχουν 3
 sp^2 υβριδικά τροχιακά)

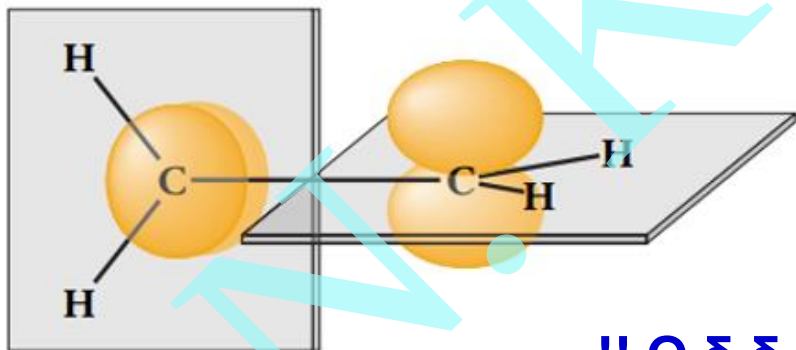
άρα, σε κάθε άτομο C μένει ένα τροχιακό 2p ανυβριδοποίητο.

Πώς σχηματίζονται οι 6 δεσμοί στο αιθυλένιο

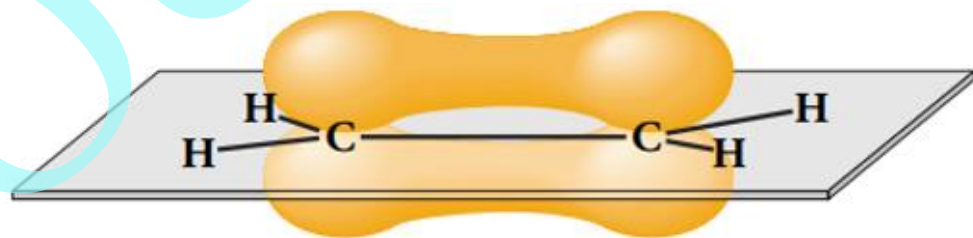
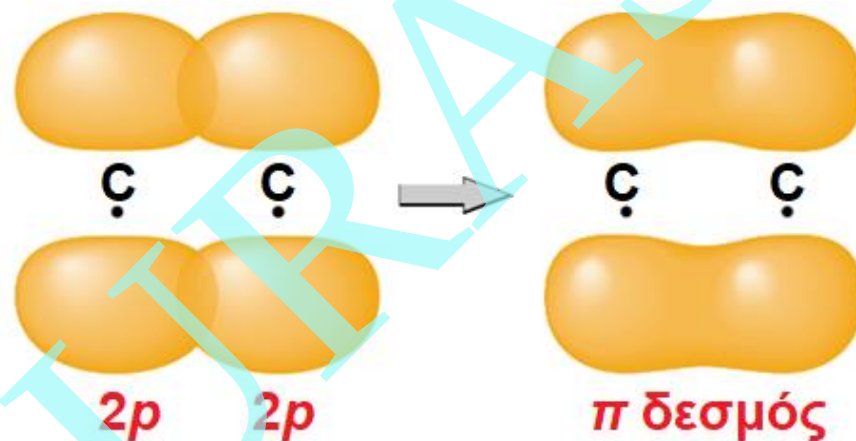
Ο σ-σκελετός του αιθυλενίου



Η επικάλυψη $sp^2 - sp^2$ των δύο ατόμων C και οι επικαλύψεις $sp^2 - s$ των ατόμων C με τα άτομα H οδηγούν στον σχηματισμό πέντε σ δεσμών.



Ο σχηματισμός του π δεσμού



Ένας π δεσμός σχηματίζεται με επικαλύψεις $p - p$, όταν τα επίπεδα των ομάδων $-CH_2$ ταυτίζονται.

Όταν τα επίπεδα των ομάδων $-CH_2$ είναι κάθετα μεταξύ τους, δεν μπορεί να σχηματισθεί δεσμός.

!! Ο δ.δ. αποτελείται από έναν σ και έναν π δεσμό

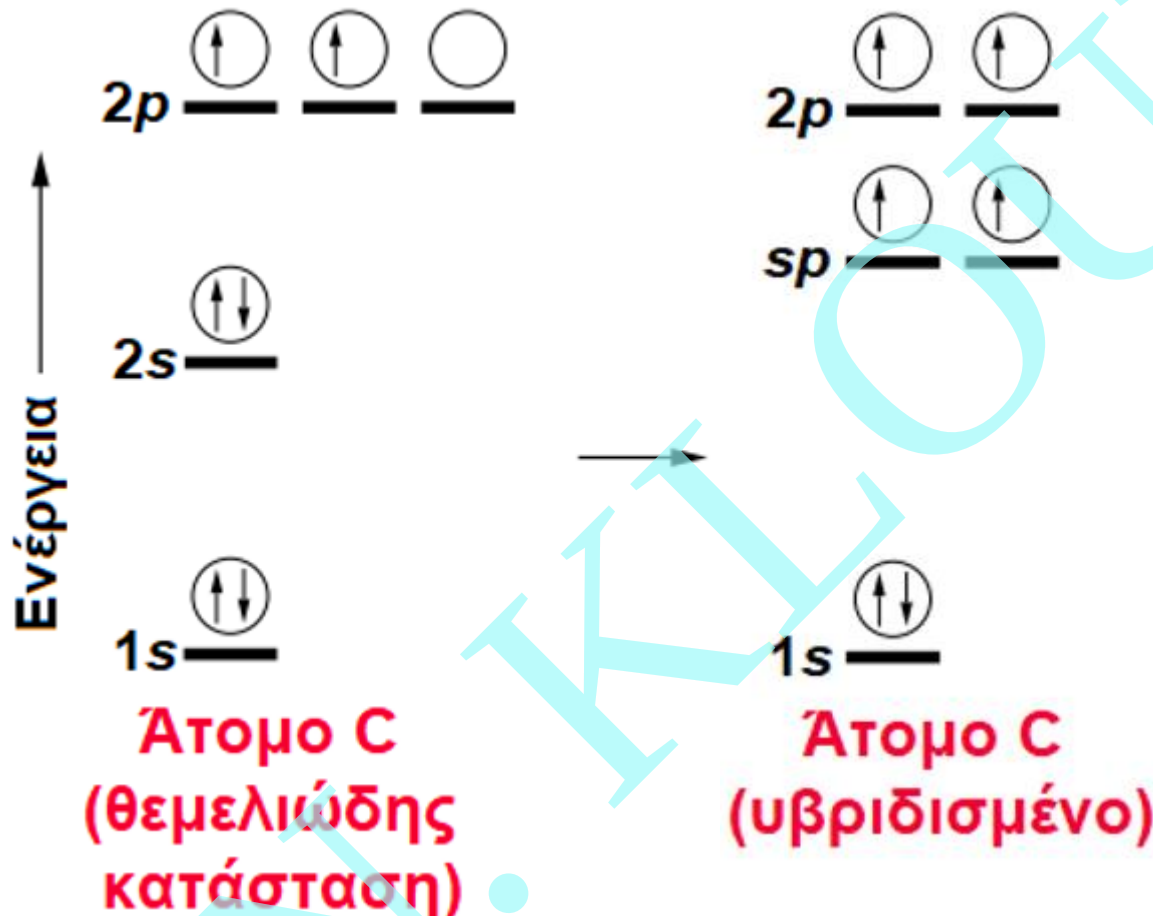
(β) Πώς περιγράφονται οι δεσμοί στο ακετυλένιο;



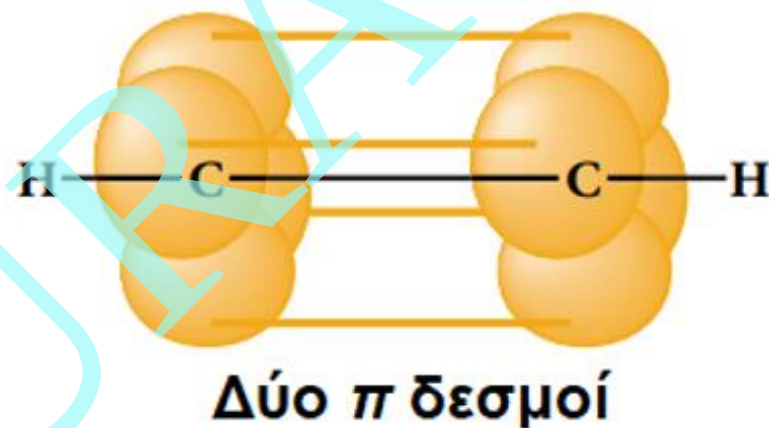
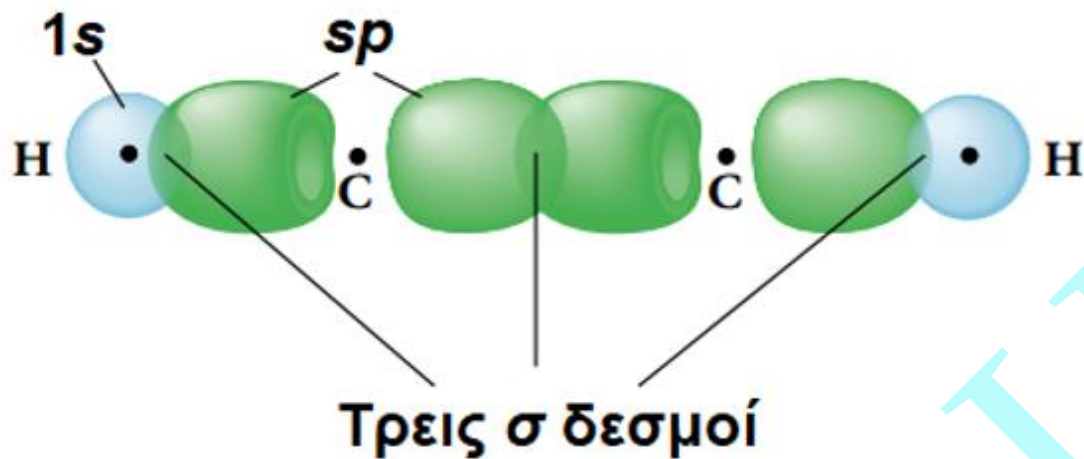
Κάθε άτομο C συνδέεται με δύο άτομα και δεν υπάρχουν μονήρη ΗΖ, άρα απαιτούνται 2 υβριδικά τροχιακά

⇒ κάθε άτομο C χρησιμοποιεί **sp** υβριδικά τροχιακά (υπάρχουν 2 sp υβριδικά τροχιακά)

Δύο τροχιακά *p* μένουν ανυβριδοποίητα. Αυτά είναι κατάλληλα για τον σχηματισμό *π* δεσμών.



Οι 5 δεσμοί στο ακετυλένιο σχηματικά

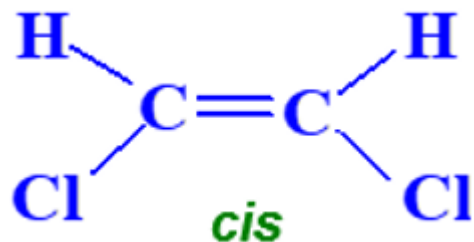


Η επικάλυψη $sp - sp$ των δύο ατόμων C και οι επικαλύψεις $sp - s$ των ατόμων C με τα άτομα H οδηγούν στον σχηματισμό τριών σ δεσμών (σ-σκελετός του ακετυλενίου).

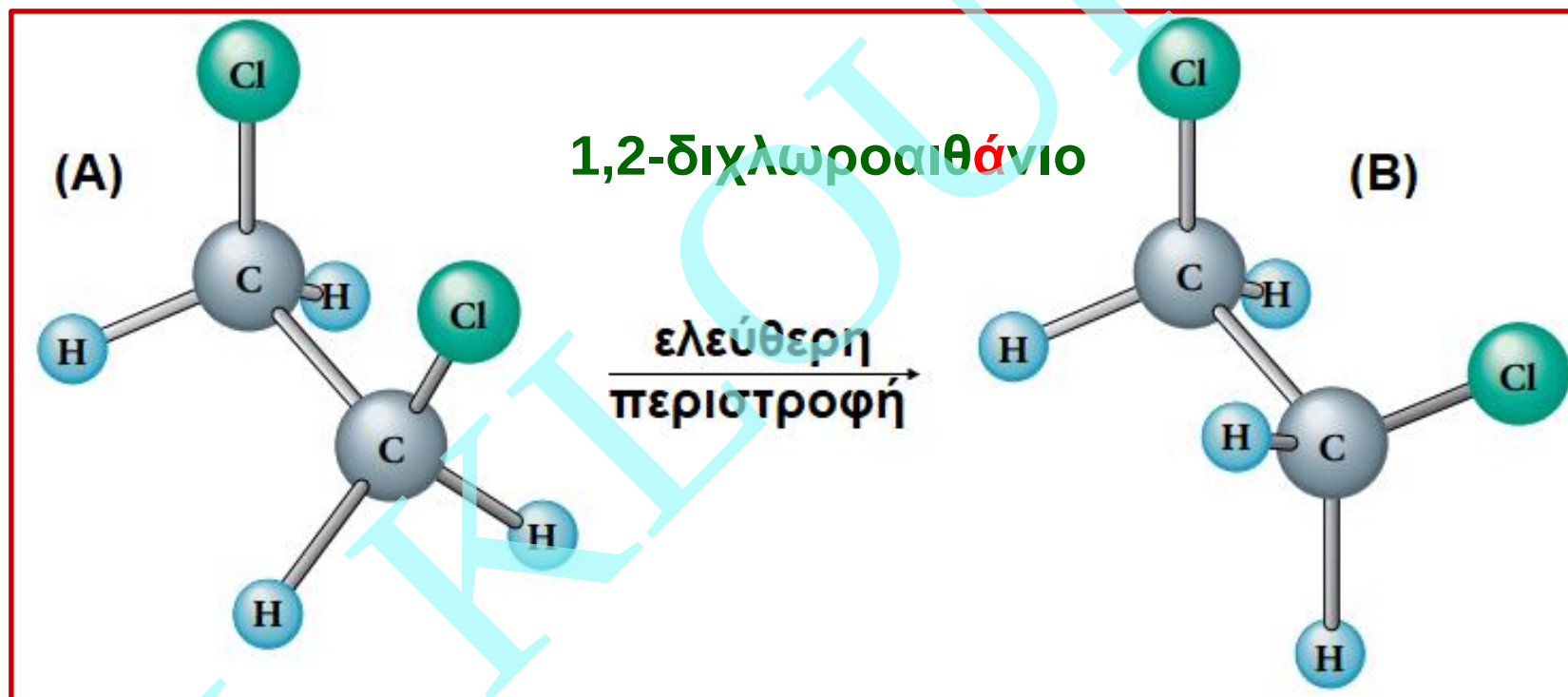
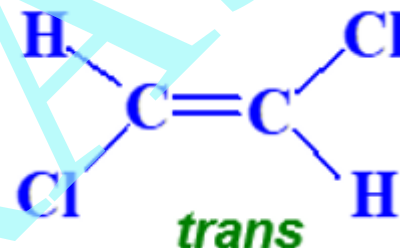
Τα τέσσερα ανυβριδοποιητά p τροχιακά (δύο από κάθε άτομο C) επικαλύπτονται ανά δύο σχηματίζοντας δύο π δεσμούς (δύο επικαλύψεις $p - p$).

!!! Ο τριπλός δεσμός αποτελείται από έναν σ δεσμό και δύο π δεσμούς

(γ) Ο διπλός δεσμός και η εμφάνιση γεωμετρικών ή *cis* – *trans* ισομερών



1,2-διχλωροαιθ^ένιο



Για το 1,2-διχλωροαιθ^άνιο δεν υπάρχουν γεωμετρικά ισομερή, λόγω της ελεύθερης περιστροφής γύρω από τον δεσμό C–C. Τα A και B είναι το ίδιο μόριο.

Παράδειγμα 10.7

Σχηματισμός απλών και διπλών δεσμών κατά τη μέθοδο VB

Περιγράψτε τους δεσμούς στο διοξείδιο του άνθρακα, CO_2 , εφαρμόζοντας τη θεωρία του δεσμού σθένους.

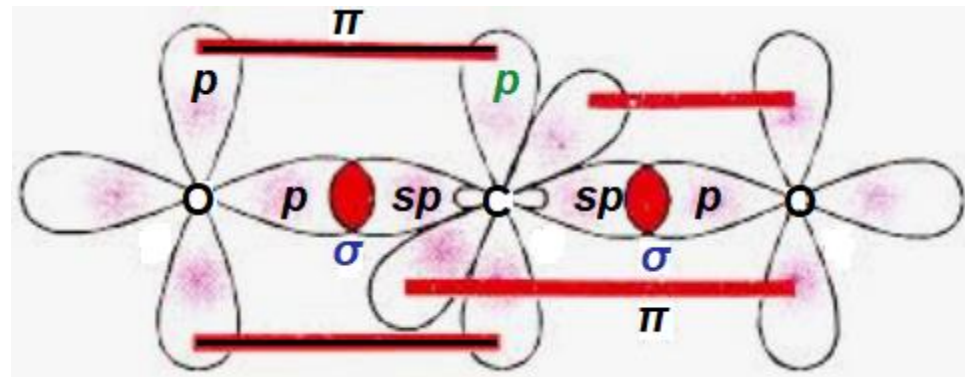
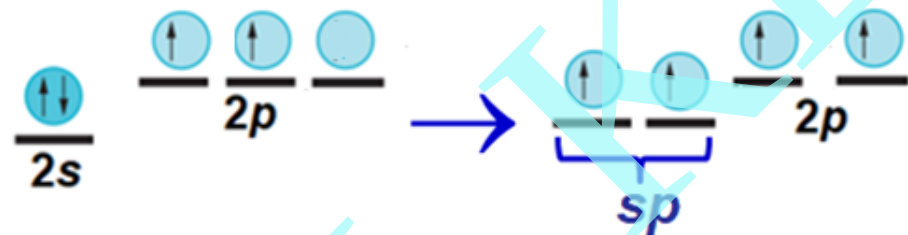
Απάντηση

Τύπος Lewis του CO_2 $\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}$ Γενικός τύπος $\text{AB}_2 \Rightarrow$ γραμμικό

Γραμμικό μόριο εδώ σημαίνει υβριδισμό sp για το άτομο C.

Κάθε sp υβριδικό τροχιακό του άνθρακα επικαλύπτεται με ένα $2p$ τροχιακό ενός ατόμου οξυγόνου σχηματίζοντας έναν σ δεσμό.

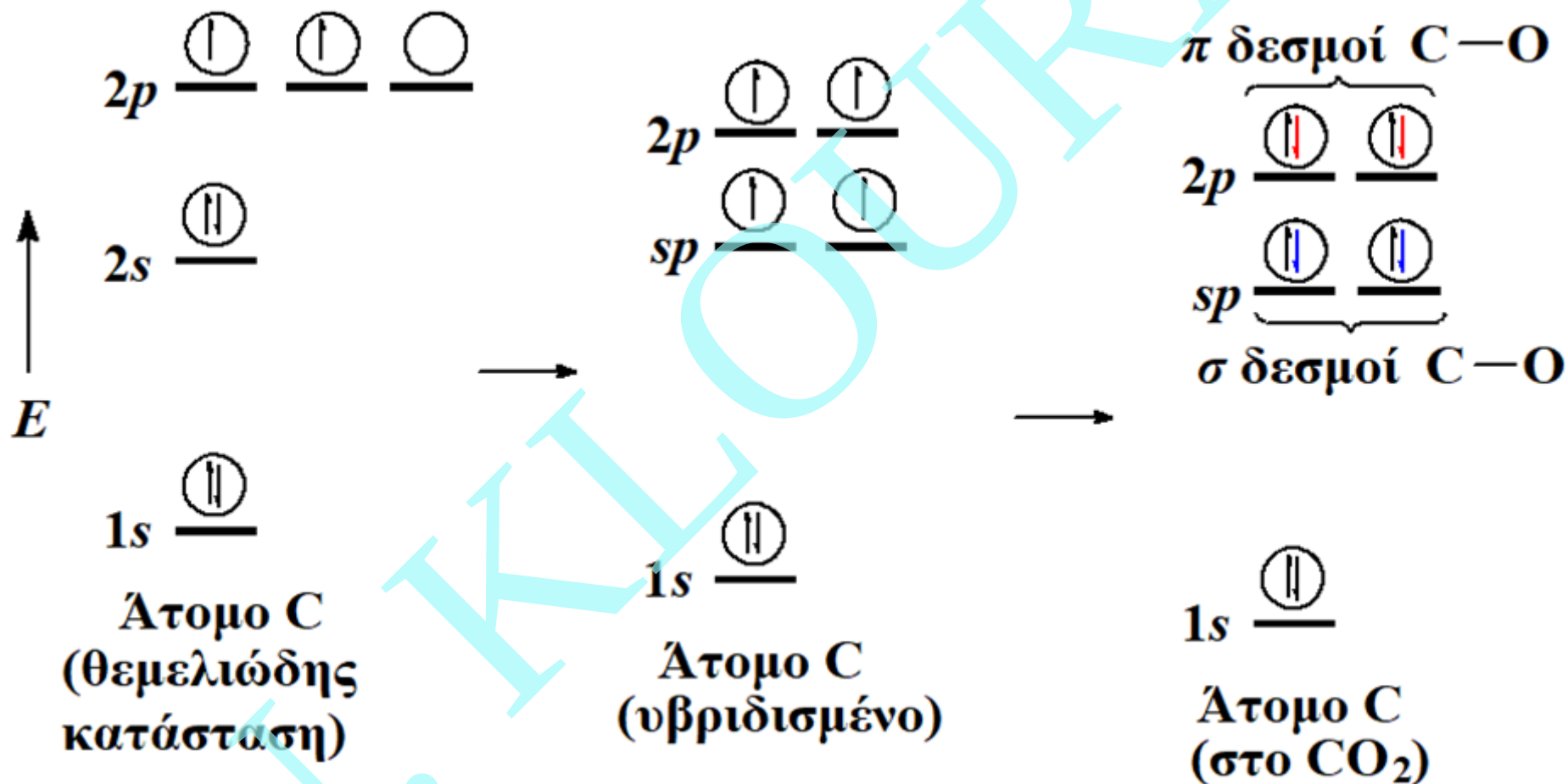
Κάθε π δεσμός σχηματίζεται με επικάλυψη ενός ανυβριδοποίητου $2p$ τροχιακού του άνθρακα με ένα $2p$ τροχιακό του οξυγόνου.



Υβριδισμός και σχηματική απεικόνιση όλων των ανωτέρω επικαλύψεων στο μόριο CO_2

Παράδειγμα 10.7 (συνέχεια)

Το άτομο C του CO_2 από τη θεμελιώδη στην υβριδισμένη και από εκεί στη δεσμική κατάσταση:

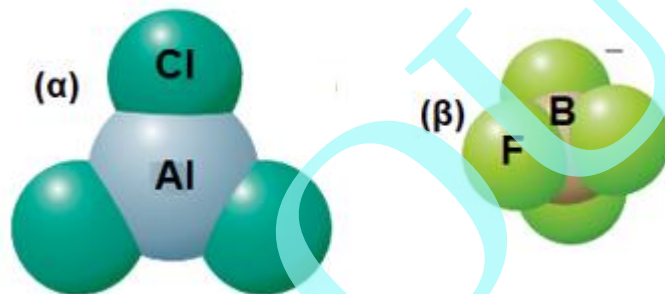


Ερωτήσεις – Ασκήσεις – Προβλήματα

10.6 Χρησιμοποιήστε τη θεωρία VB για να περιγράψετε τον σχηματισμό των δεσμών και την αναμενόμενη γεωμετρία στο αρσάνιο, AsH_3 .

10.7 Ποια υβριδικά τροχιακά θα περιμένετε για το κεντρικό άτομο σε καθένα από τα χημικά είδη; (α) GeF_2 , (β) NO_3^- , (γ) PBr_3 , (δ) GeCl_4

10.8 Ποια υβριδικά τροχιακά χρησιμοποιεί το κεντρικό άτομο στα (α) και (β);



10.9 Το ιώδιο, I_2 , διαλύεται σε υδατικό διάλυμα ιόντων ιωδιδίου, I^- , δίνοντας το ιόν τριιωδιδίου, I_3^- , στο οποίο τρία άτομα I είναι ενωμένα στη σειρά. Περιγράψτε τους δεσμούς στο I_3^- με βάση τη θεωρία του δεσμού σθένους.

10.10 Σε ποια από τις παρακάτω χημικές οντότητες το κεντρικό άτομο χρησιμοποιεί sp^3d υβριδικά τροχιακά για τον σχηματισμό των δεσμών με τα περιφερειακά άτομα, σύμφωνα με τη θεωρία VB;

(α) CF_4 , (β) PF_4^+ , (γ) ClF_4^+ , (δ) XeF_4