

Θεωρία των Μοριακών Τροχιακών

Η **θεωρία των μοριακών τροχιακών**, ΘΜΤ (*Molecular Orbital Theory*, MOT), περιγράφει την **κατανομή των ηλεκτρονίων στα μοριακά τροχιακά των μορίων** με τον ίδιο τρόπο που περιγράφεται στα ατομικά τροχιακά των ατόμων.

Ένα **μοριακό τροχιακό** είναι η **περιοχή του χώρου στην οποία ένα ηλεκτρόνιο σθένους σε ένα μόριο είναι πιθανό να βρεθεί.**

Τα μοριακά τροχιακά προκύπτουν από συνδυασμό κυματοσυναρτήσεων ατομικών τροχιακών όλων των ατόμων του μορίου.

➤ Η μαθηματική διαδικασία συνδυασμού ατομικών τροχιακών για τη δημιουργία μοριακών τροχιακών ονομάζεται **Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών** (*Linear Combination of Atomic Orbitals*, **LCAO**)

$$\Psi_{\text{Molécula}} = \Psi_A + \Psi_B + \dots + \Psi_n$$

➤ Ο αριθμός των μοριακών τροχιακών που δημιουργούνται είναι **ίσος** με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών.

➤ Τα ατομικά τροχιακά συνδυάζονται μόνο εάν έχουν **παρόμοιες ενέργειες** και **κατάλληλες συμμετρίες** και **διατάξεις** στον τριδιάστατο χώρο.

Ας θυμηθούμε...

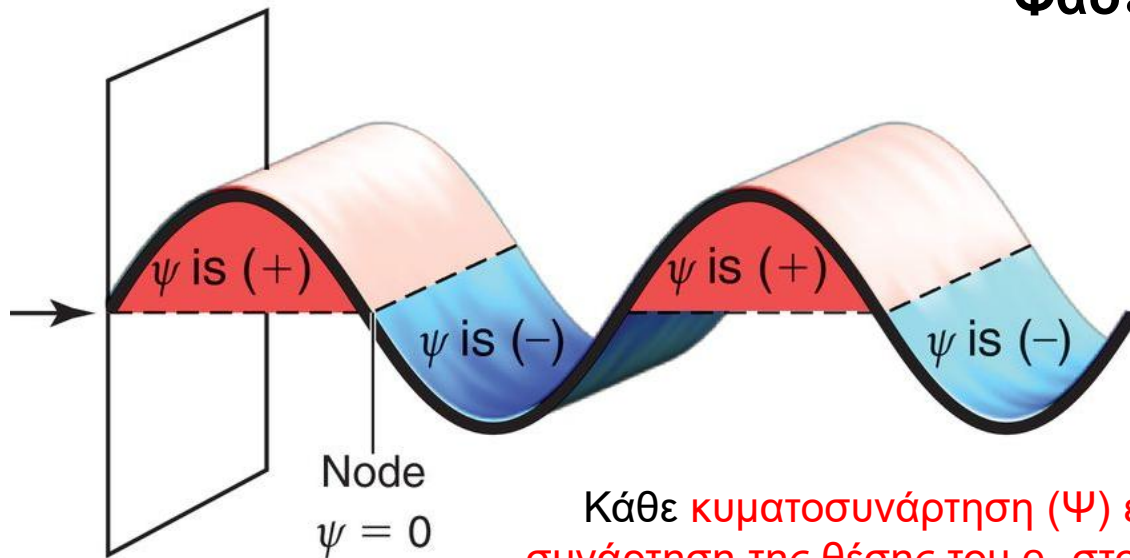
Το ατομικό τροχιακό προσδιορίζει **μία περιοχή του τριδιάστατου χώρου στην οποία υπάρχει πιθανότητα να βρεθεί το ηλεκτρόνιο ενός ατόμου.** Κάθε ηλεκτρόνιο ενός ατόμου βρίσκεται σε ένα ορισμένο τροχιακό.

ΑΤΟΜΙΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

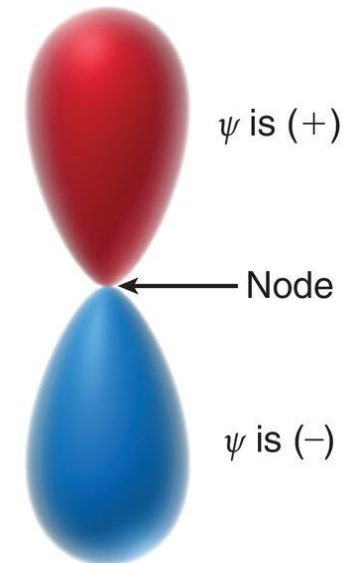
Η κβαντική θεωρία περιγράφει την κίνηση ενός e^- γύρω από τον πυρήνα ως κυματική εξίσωση, της οποίας η λύση ονομάζεται κυματοσυνάρτηση ή τροχιακό (ψ).

Όπως ένα κύμα σε μία λίμνη, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου μπορεί να έχει θετική και αρνητική τιμή, ή μηδενική (κόμβος).

Φάσεις Ατομικών Τροχιακών



Κάθε κυματοσυνάρτηση (Ψ) είναι συνάρτηση της θέσης του e^- στο χώρο.



- Στα ατομικά τροχιακά έχουμε $\psi(+)$, $\psi(-)$ και $\psi=0$ (κόμβος).
- Το πρόσημο της κυματοσυνάρτησης δεν έχει σχέση με το ηλεκτρονιακό φορτίο, αλλά αναφέρεται στη φάση του κύματος.

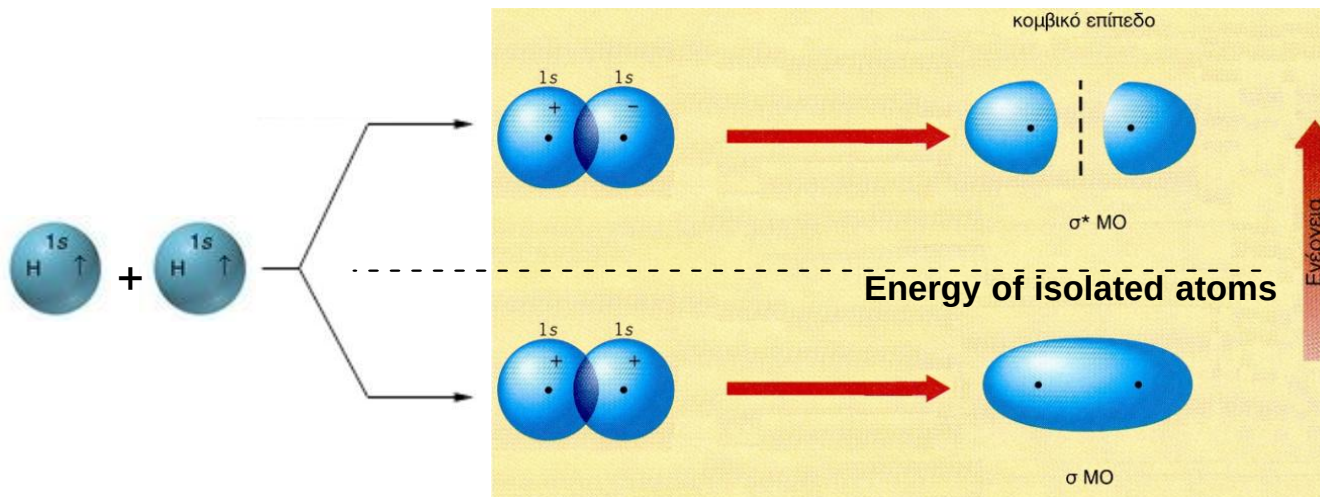
ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός σ

Σχηματισμός σ_s -δεσμικών τροχιακών και σ_s^* -αντιδεσμικών τροχιακών $\rightarrow$
Δηλαδή σ δεσμού με (μετωπική) αλληλοεπικάλυψη των s ατομικών τροχιακών

Υπάρχουν δύο τύποι μοριακών τροχιακών που μπορούν να σχηματιστούν από την επικάλυψη δύο ατομικών τροχιακών σε γειτονικά άτομα:

- Ο **συνδυασμός εν φάση (+/+, -/-)** παράγει τα χαμηλότερης ενέργειας μοριακά τροχιακά (**δεσμικά MT, σ_s**) στα οποία το μεγαλύτερο μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας βρίσκεται μεταξύ των πυρήνων.
- Ο **συνδυασμός εκτός φάσεως (+/-)** παράγει τα υψηλότερης ενέργειας μοριακά τροχιακά (**αντιδεσμικά MT, σ_s^***) στα οποία υπάρχει **ηλεκτρονιακό κενό** μεταξύ των πυρήνων.



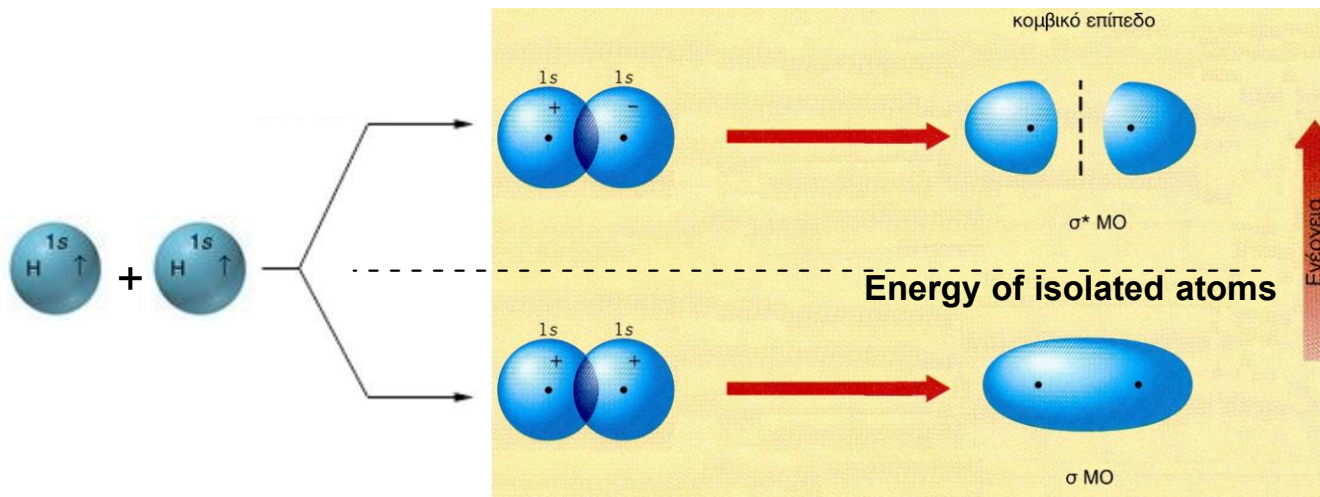
Το αντιδεσμικό MT (σ^*) χαρακτηρίζεται από το ότι έχει μία κομβική επιφάνεια ή **κομβικό επίπεδο** (nodal plane).

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός σ

Τα ηλεκτρόνια στα σ_s (δεσμικά) μοριακά τροχιακά έλκονται και από τους δύο πυρήνες την ίδια στιγμή και είναι πιο σταθερά (χαμηλότερης ενέργειας) απ' ό,τι εάν ήταν ως ελεύθερα άτομα. Προσθέτοντας ηλεκτρόνια σε αυτά τα τροχιακά δημιουργείται μία δύναμη που συγκρατεί τους δύο πυρήνες μεταξύ τους, για το λόγω αυτό τα τροχιακά αυτά ονομάζονται **δεσμικά**.

Τα ηλεκτρόνια στα σ_s^* (αντιδεσμικά) μοριακά τροχιακά βρίσκονται μακριά από την περιοχή μεταξύ των δύο πυρήνων. Η ελκτική δύναμη μεταξύ των πυρήνων αυτών έχει σαν αποτέλεσμα να απωθούνται οι δύο πυρήνες και τα δύο αυτά μοριακά τροχιακά ονομάζονται **αντιδεσμικά**. Ο **αστερίσκος** υποδηλώνει το μοριακό τροχιακό με **ηλεκτρονικό κενό μεταξύ των πυρήνων**, το οποίο είναι το υψηλότερης ενέργειας αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό, αποσταθεροποιεί το μόριο.



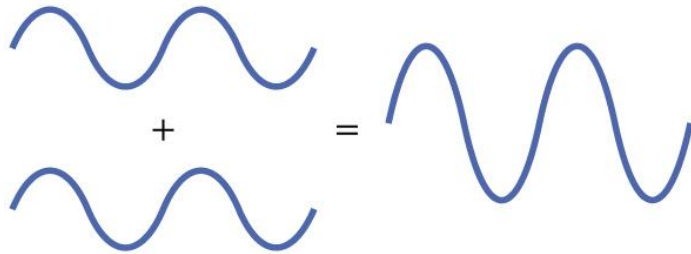
Το αντιδεσμικό ΜΤ (σ^*) χαρακτηρίζεται από το ότι έχει μια κομβική επιφάνεια ή **κομβικό επίπεδο** (nodal plane).

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

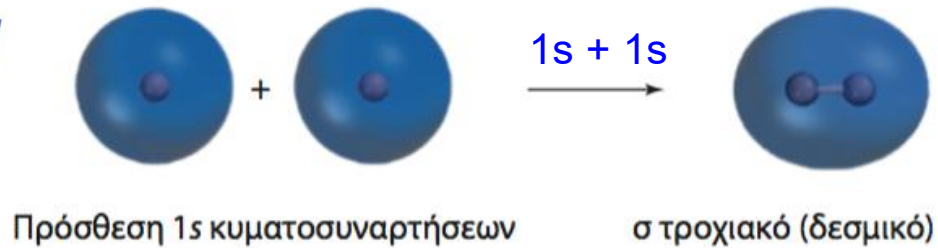
H_2 : αλληλοεπικάλυψη s-s

Δεσμός σ

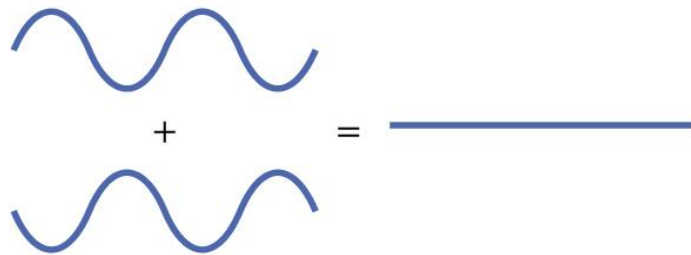
(α) Η πρόσθεση των $1s$ κυματοσυναρτήσεων δύο υδρογόνων δημιουργεί ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό (σ) του H_2 . Στο τροχιακό αυτό υπάρχει μεγάλη πιθανότητα εύρεσης και των δύο ηλεκτρονίων ανάμεσα στους δύο πυρήνες.



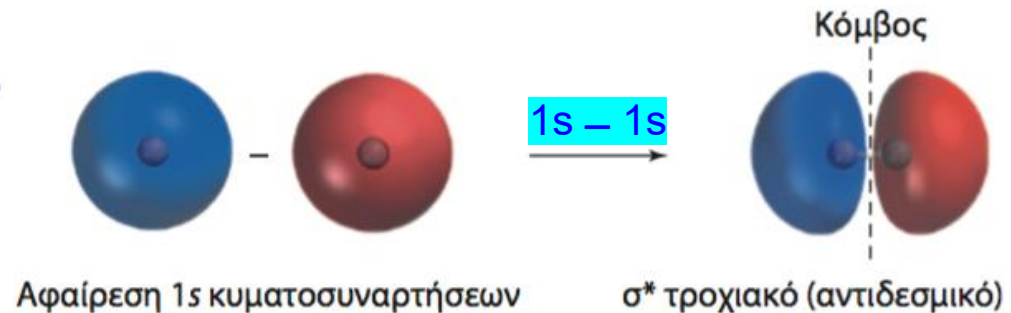
(a) **constructive interference**



(β) Η αφαίρεση των $1s$ κυματοσυναρτήσεων δύο υδρογόνων δημιουργεί ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό (σ^*) του H_2 . Ανάμεσα στους δύο πυρήνες υπάρχει μια κομβική επιφάνεια όπου η πιθανότητα εύρεσης και των δύο ηλεκτρονίων είναι μηδέν.



(b) **destructive interference**

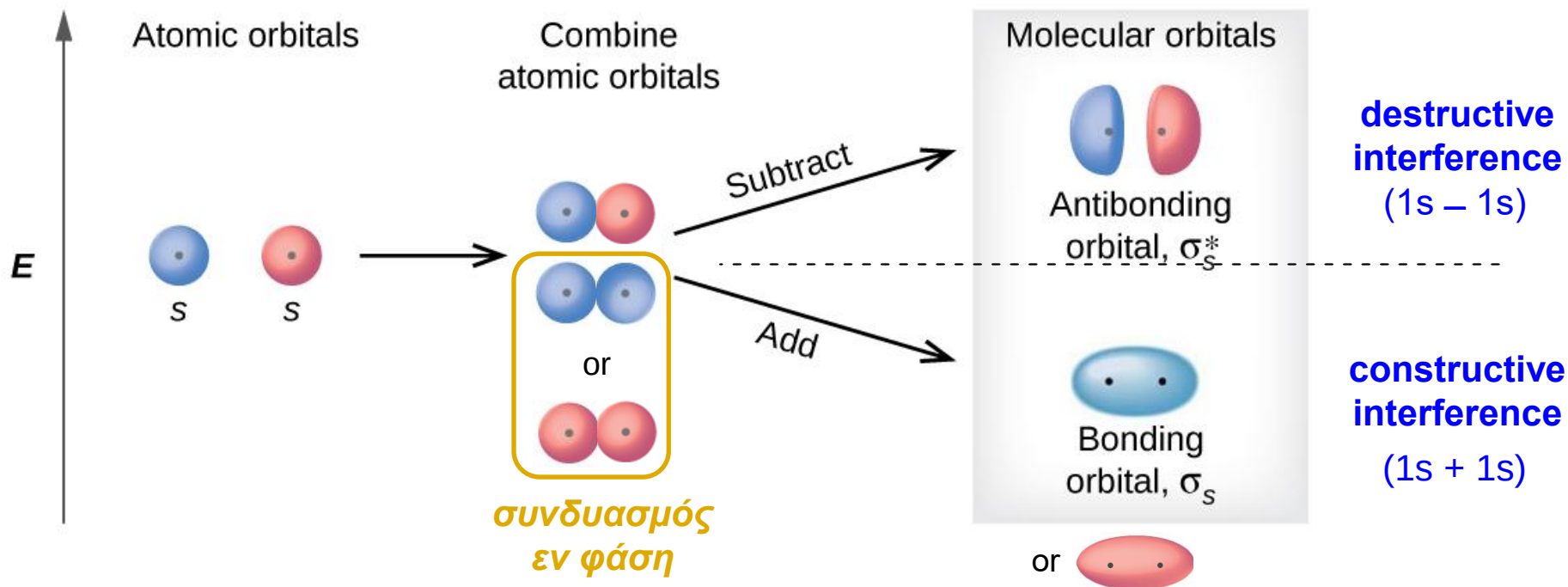


ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

H₂: αλληλοεπικάλυψη s-s

Δεσμός σ

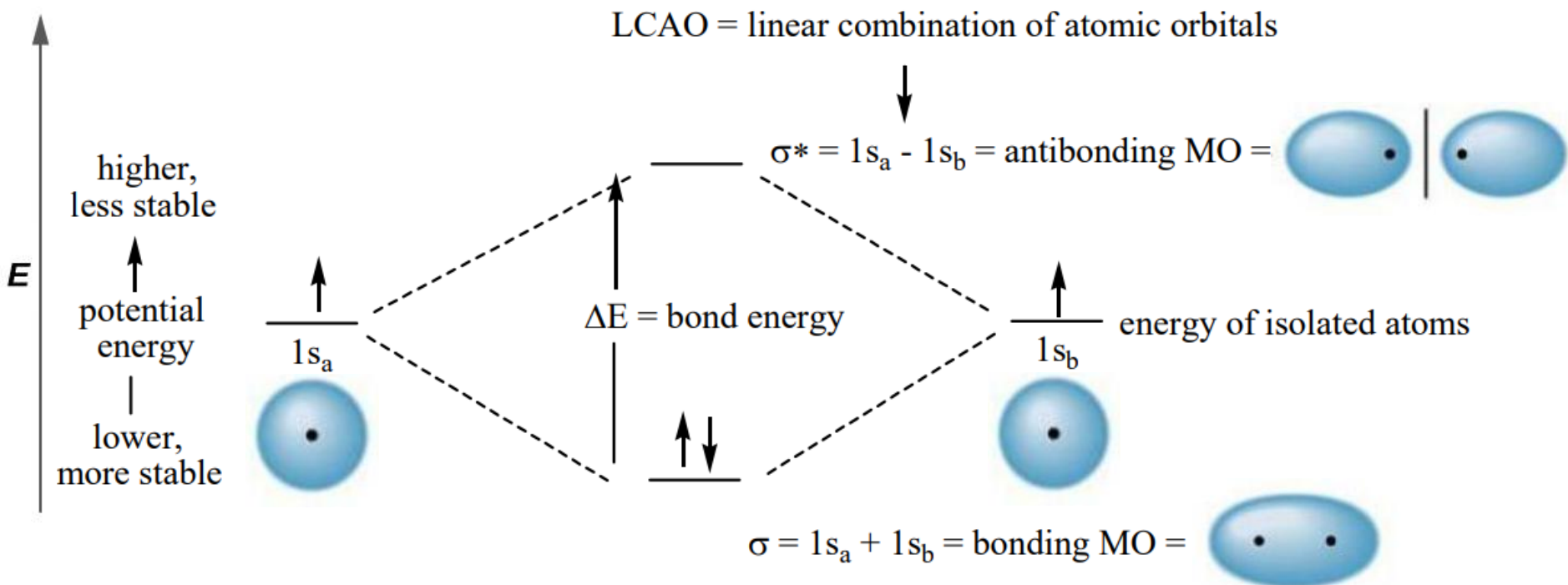
Για να δείξουμε τη διαφορά στην ενεργειακή κατάσταση των μοριακών τροχιακών που σχηματίζονται αυτά τοποθετούνται ως εξής:



ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

H_2 : αλληλοεπικάλυψη s-s

Δεσμός σ

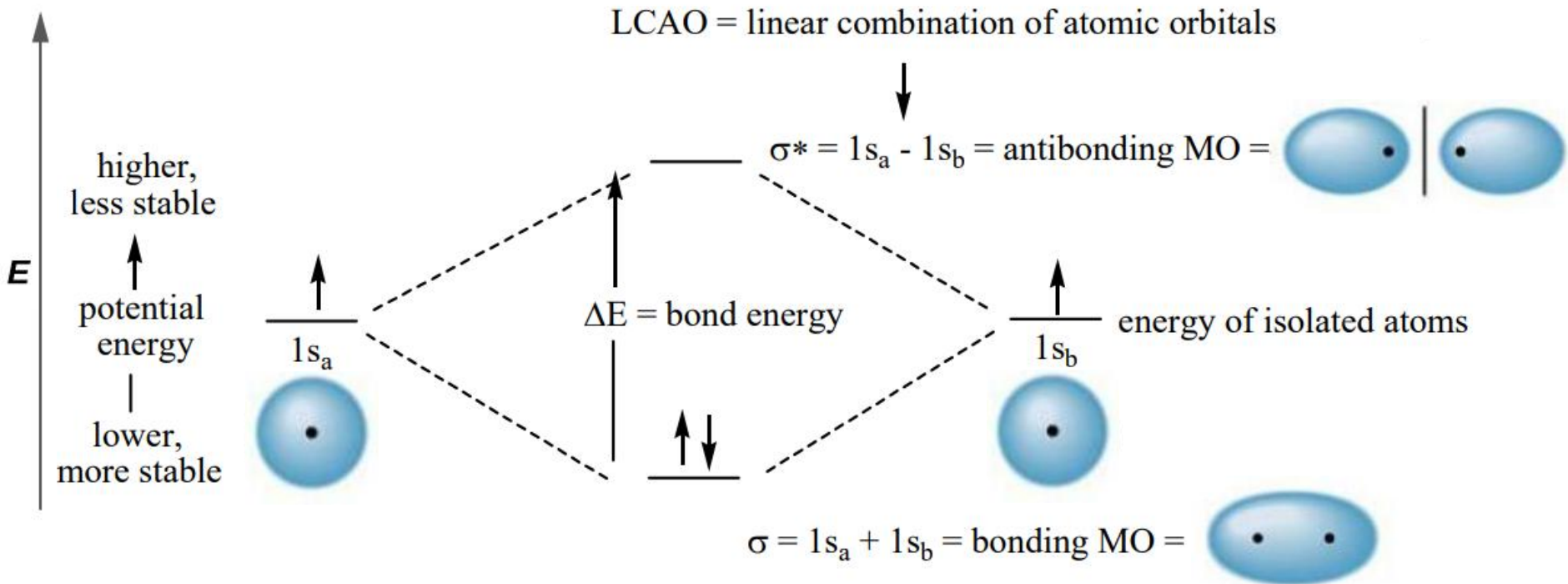


Τα ηλεκτρόνια συμπληρώνουν πρώτα τα χαμηλότερης ενέργειας δεσμικά μοριακά τροχιακά (σ_s) και μετά τα υψηλότερης ενέργειας αντιδεσμικά μοριακά τροχιακά (σ^*_s), όπως συμπληρώνουν πρώτα τα χαμηλότερης ενέργειας ατομικά τροχιακά και στη συνέχεια τα υψηλότερης ενέργειας ατομικά τροχιακά.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

H_2 : αλληλοεπικάλυψη s-s

Δεσμός σ

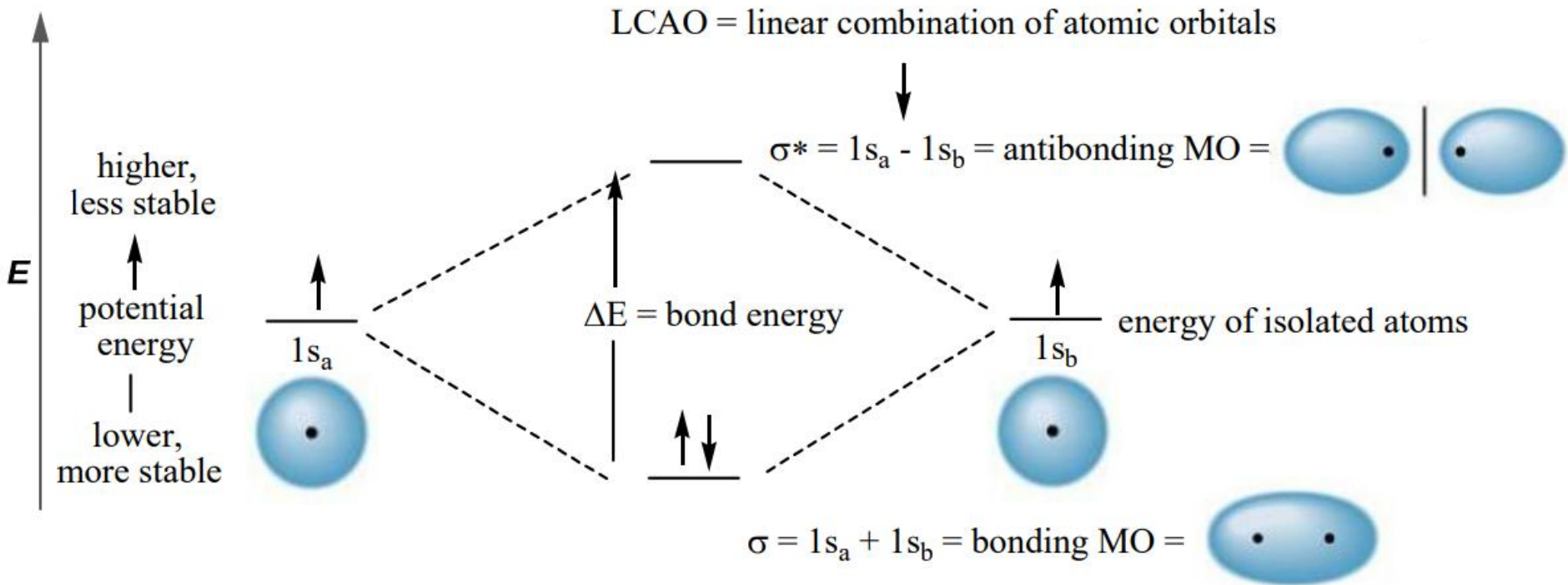


$$\text{bond order} = \frac{(\text{number of bonding electrons}) - (\text{number of antibonding electrons})}{2} = \text{amount of bonding}$$

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

H₂: αλληλοεπικάλυψη s-s

Δεσμός σ



$$\text{bond order (H}_2 \text{ molecule)} = \frac{(2) - (0)}{2} = 1 \text{ bond}$$

n° of e- in bonding MOs

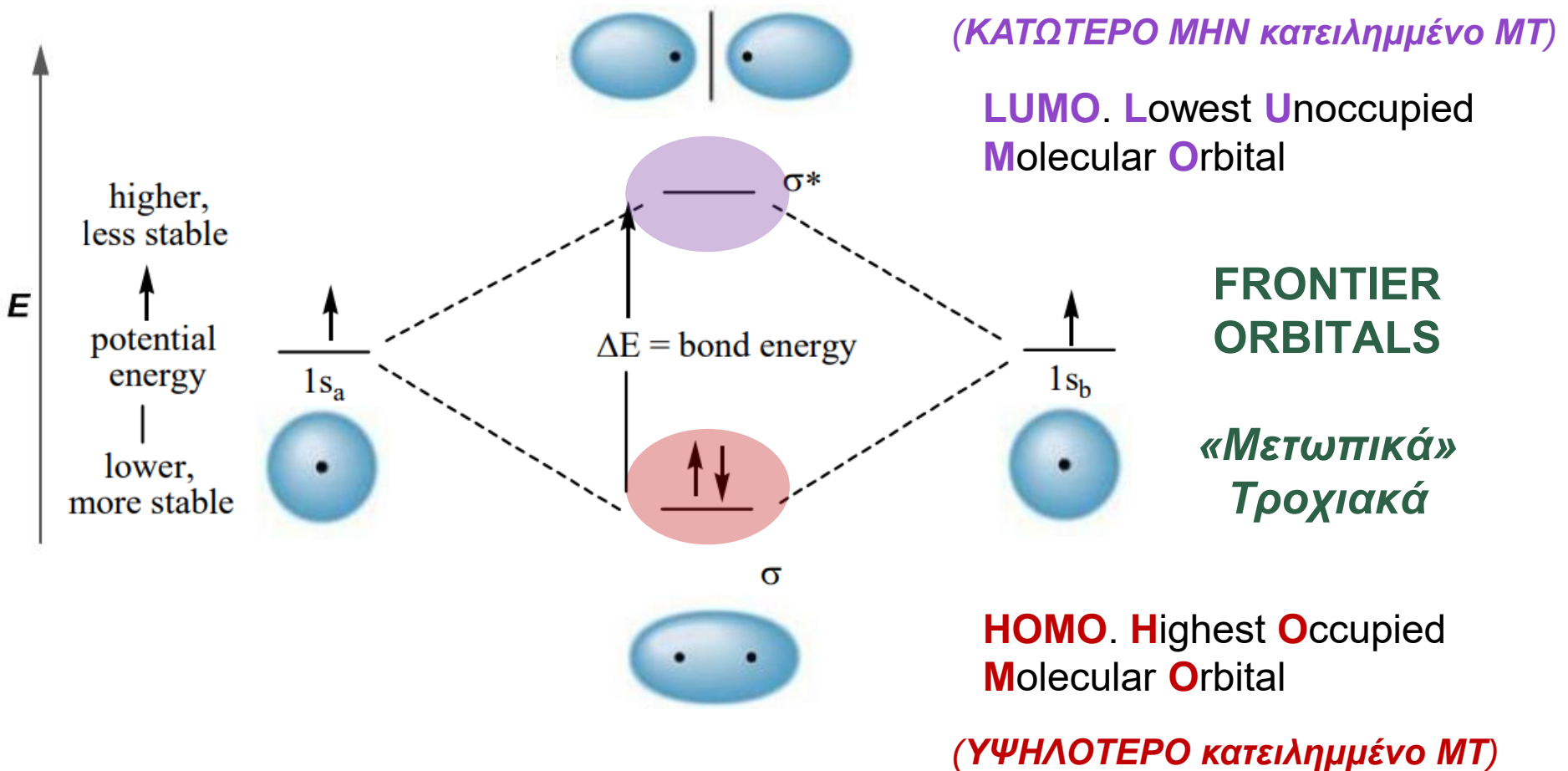
n° of e- in antibonding MOs

There is a big energy advantage for a hydrogen molecule over two hydrogen atoms.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

H₂: αλληλοεπικάλυψη s-s

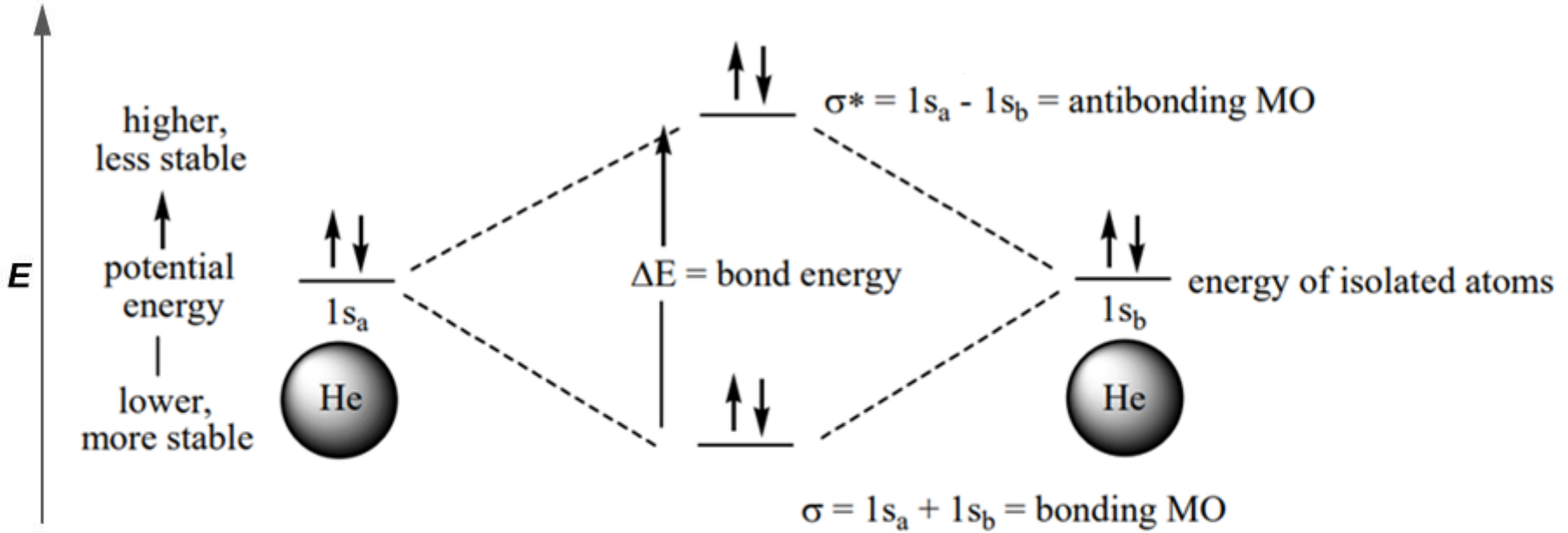
Δεσμός σ



ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός σ

He₂? υπάρχει?



$$\text{bond order (He}_2 \text{ molecule)} = \frac{(2) - (2)}{2} = 0 \text{ bond}$$

n° of e- in bonding MOs

n° of e- in antibonding MOs

There is no energy advantage for a helium molecule over two helium atoms.

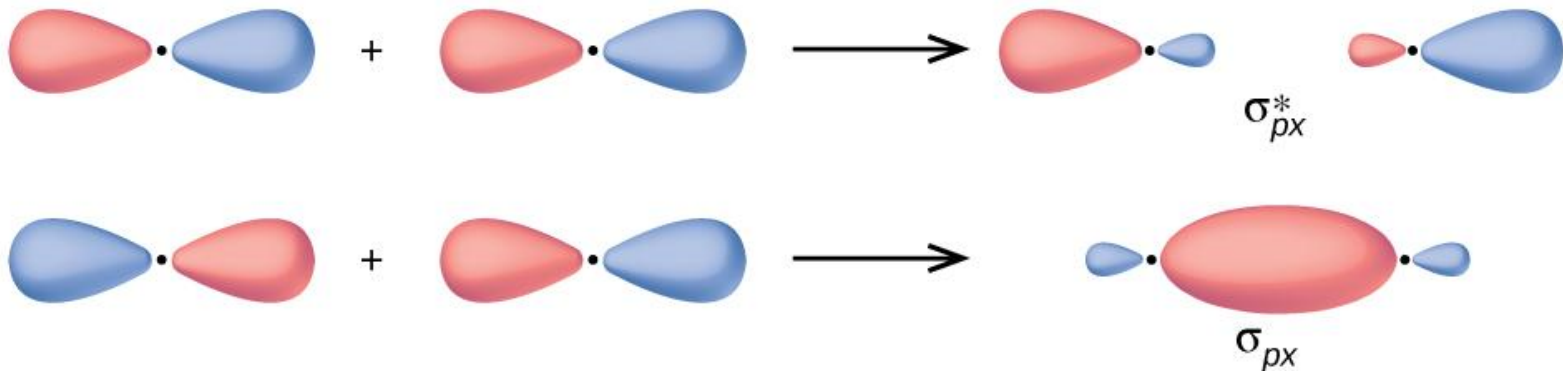
Η ΘΜΤ δεν προβλέπει σταθερό διατομικό μόριο (He₂).

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός σ

Σχηματισμός σ_p -δεσμικών και σ_p^* -αντιδεσμικών τροχιακών $\rightarrow$
Δηλαδή σ δεσμού με (μετωπική) αλληλοεπικάλυψη των p ατομικών τροχιακών

Ο συνδυασμός των κυματοσυναρτήσεων των δύο p ατομικών τροχιακών κατά μήκος του εσωτερικού πυρηνικού άξονα δημιουργεί δύο μοριακά τροχιακά σ_p and σ_p^* .



Συνεπώς, για τα άτομα που βρίσκονται κατά μήκος του x -άξονα (σε ένα Καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων), τα δύο p_x ατομικά τροχιακά αλληλοεπικαλύπτονται σχηματίζοντας δύο ΜΤ, ένα σ_{px} (δεσμικό) και ένα σ_{px}^* (αντιδεσμικό) μοριακό τροχιακό, αντίστοιχα. Ο αστερίσκος υποδηλώνει το μοριακό τροχιακό με ηλεκτρονικό κενό μεταξύ των πυρήνων, το οποίο είναι το υψηλότερης ενέργειας αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό.

ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός π

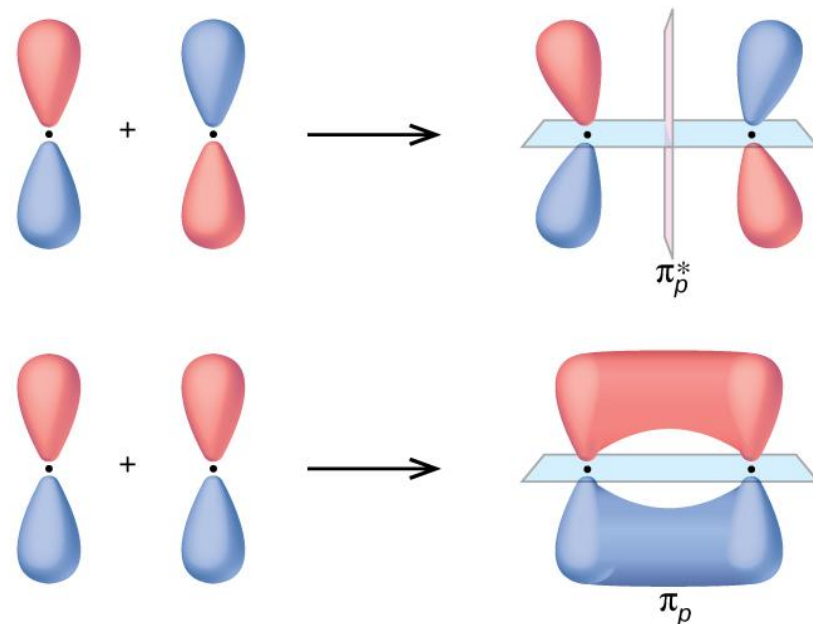
1) Σχηματισμός σ -δεσμικών και σ^* -αντιδεσμικών τροχιακών $\rightarrow$
Δηλαδή σ δεσμού με (μετωπική) αλληλοεπικάλυψη των ατομικών τροχιακών

2) Σχηματισμός π_p -δεσμικών και π_p^* -αντιδεσμικών τροχιακών $\rightarrow$
Δηλαδή π δεσμού με (πλευρική) αλληλοεπικάλυψη των p ατομικών τροχιακών

Η **πλευρική αλληλοεπικάλυψη** δύο p ατομικών τροχιακών έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό δύο p μοριακών τροχιακών.

- Ο συνδυασμός των ατομικών τροχιακών **εκτός φάσεως** έχει ως αποτέλεσμα ένα αντιδεσμικό μοριακό τροχιακό με δύο κόμβους (π^*).

- Ο συνδυασμός των ατομικών τροχιακών **εν φάσης** οδηγεί σε ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό (π).

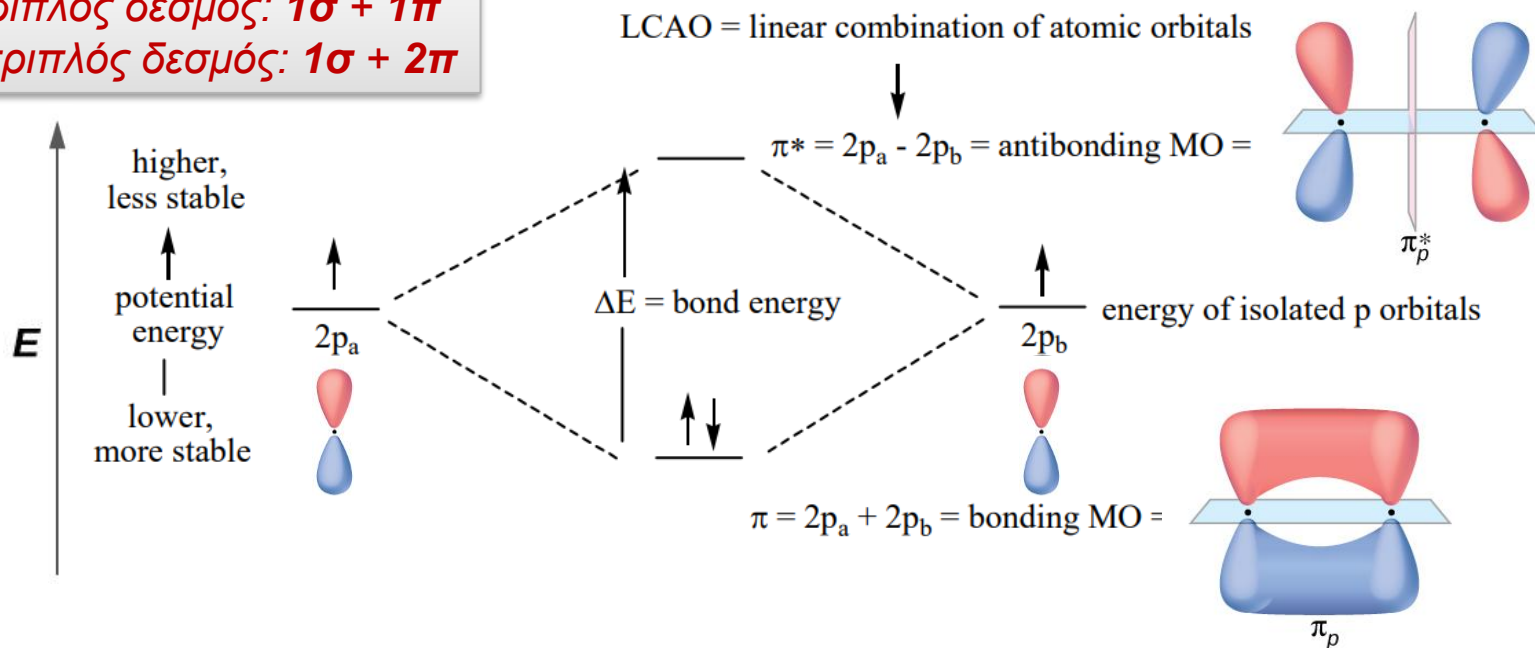


ΜΟΡΙΑΚΑ ΤΡΟΧΙΑΚΑ

Δεσμός π

Η αλληλοεπικάλυψη αυτή (πλευρική αλληλοεπικάλυψη των p -ατομικών τροχιακών), λαμβάνει χώρα όταν υπάρχουν διπλοί και τριπλοί δεσμοί μεταξύ δύο ατόμων. Ενώ ένας σ -δεσμός είναι πάντα ο πρώτος δεσμός μεταξύ δύο ατόμων, ένας π -δεσμός είναι πάντα ο δεύτερος δεσμός μεταξύ δύο ατόμων (ή και ο τρίτος δεσμός, εάν υπάρχει). Οι π -δεσμοί χρησιμοποιούν τροχιακά $2p$ για να σχηματίσουν δεσμικά και αντιδεσμικά τροχιακά: $\pi = (2p_a + 2p_b)$ και $\pi^* = (2p_a - 2p_b)$.

διπλός δεσμός: $1\sigma + 1\pi$
τριπλός δεσμός: $1\sigma + 2\pi$



$$\text{bond order of a pi bond} = \frac{(2) - (0)}{2} = 1 \text{ bond}$$

There is a big energy advantage for a pi bond over two isolated p orbitals.

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Μέθοδος LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals =*
Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών)

«Ο αριθμός των τροχιακών που δημιουργούνται είναι ΠΑΝΤΑ ΙΣΟΣ με τον αριθμό των αρχικών τροχιακών».

- ✓ Όταν τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται ανήκουν σε διαφορετικό άτομο, σχηματίζονται **μοριακά τροχιακά, (ΘΜΤ)**.
- ✓ Όταν τα ατομικά τροχιακά που συνδυάζονται ανήκουν στο ίδιο άτομο, σχηματίζονται **ισοδύναμα υβριδικά ατομικά τροχιακά**.

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Μέθοδος LCAO *(Linear Combination of Atomic Orbitals = Γραμμικός Συνδυασμός Ατομικών Τροχιακών)*

- ✓ Όταν τα τροχιακά που συνδυάζονται ανήκουν στο ίδιο άτομο, σχηματίζονται **ισοδύναμα υβριδικά ατομικά τροχιακά**.

- ✓ **Καλύτερη επικάλυψη** ➡ Μεγαλύτερη πυκνότητα ηλεκτρονίων στο συγκεκριμένο μέρος του δεσμού ➡ **σχηματίζουν ισχυρότερους δεσμούς**.
- ✓ **Καλύτερη κατανομή ηλεκτρονίων στο χώρο (VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory) Θεωρία Άπωσης Ζευγών Ηλεκτρονίων Στοιβάδας Σθένους**
- ✓ **Δομική Ποικιλία των μορίων.**
 - sp^3
 - sp^2
 - sp

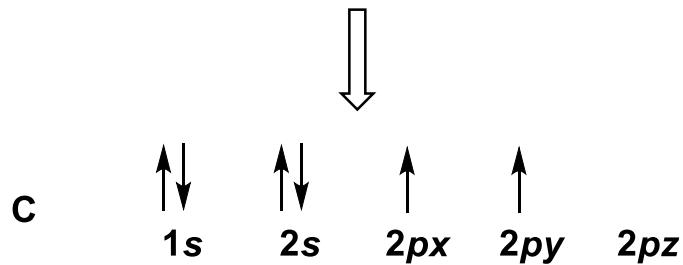
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός C του CH₄

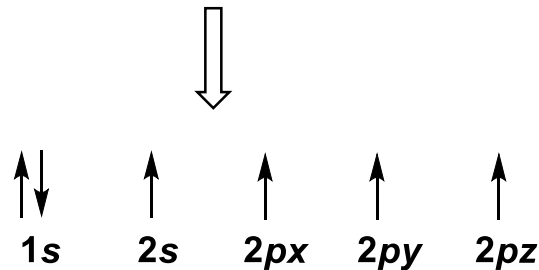
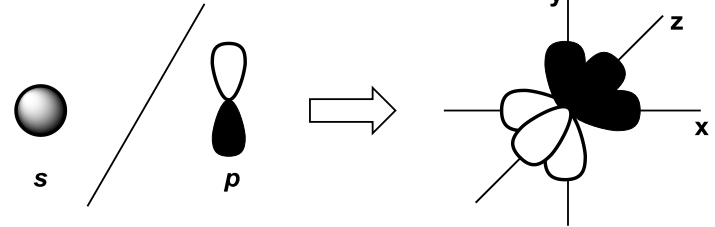
sp^3 υβριδισμός

CH₄

Ατομικά τροχιακά του C: $1s^2 2s^2 2p^2 = 6 e^-$

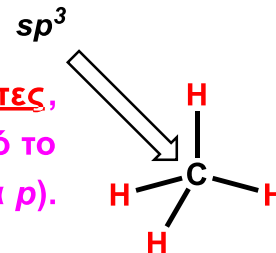
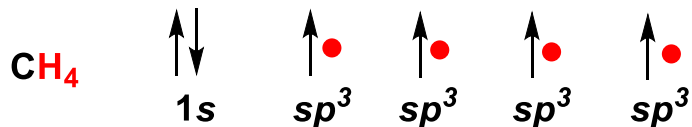


(άτομο C απομονωμένο)



(άτομο C διηγερμένο)

Καθώς πλησιάζουν οι **4 νέοι υποκαταστάτες**, σχηματίζονται 4 νέοι "δρόμοι" (πάντα από το s τροχιακό και συνεπώς από τα άλλα τρία p). Δηλαδή sp^3 υβριδισμός.

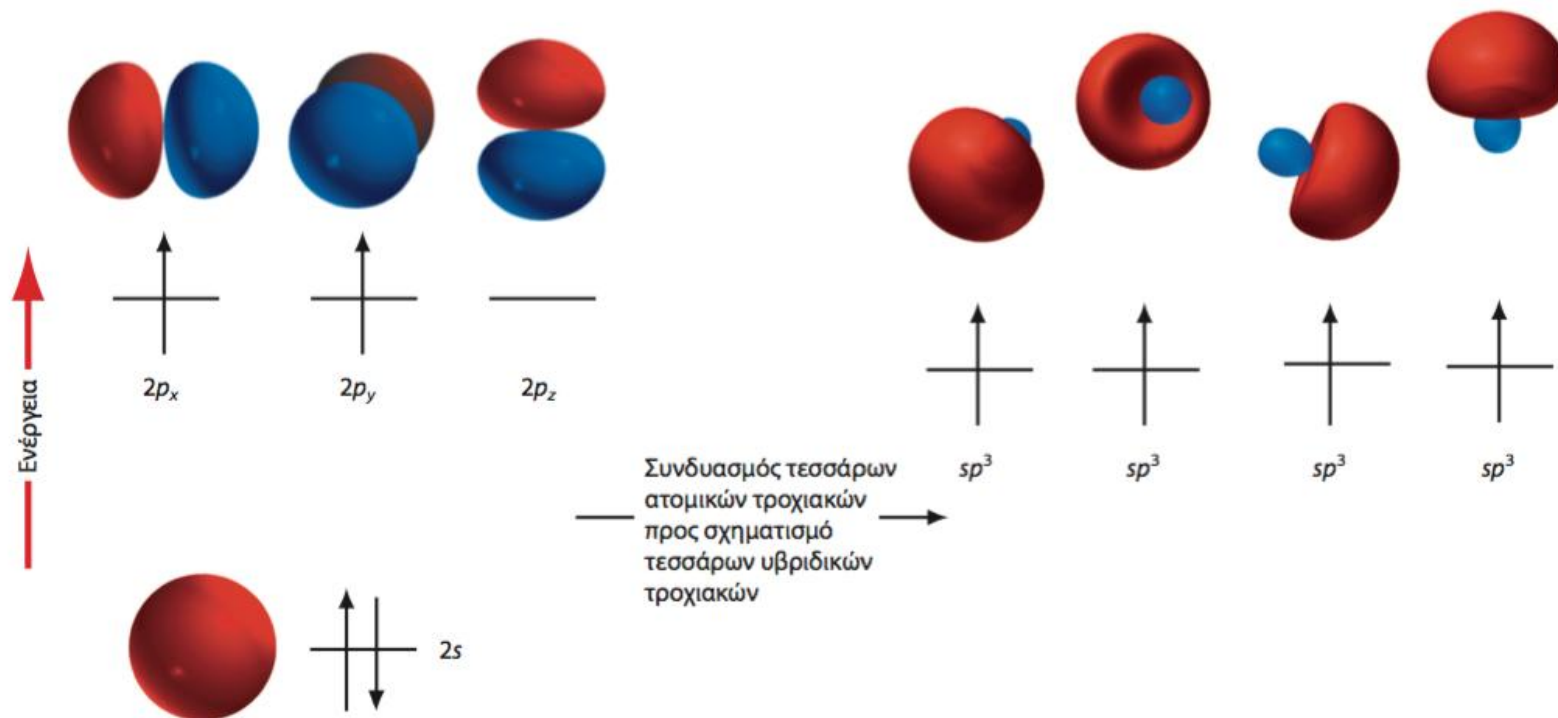


$Csp^3 - Hs$ σ δεσμός



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp^3 υβριδισμός



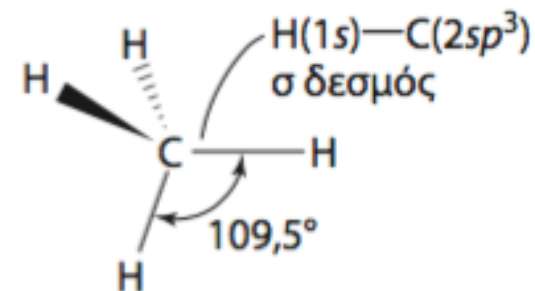
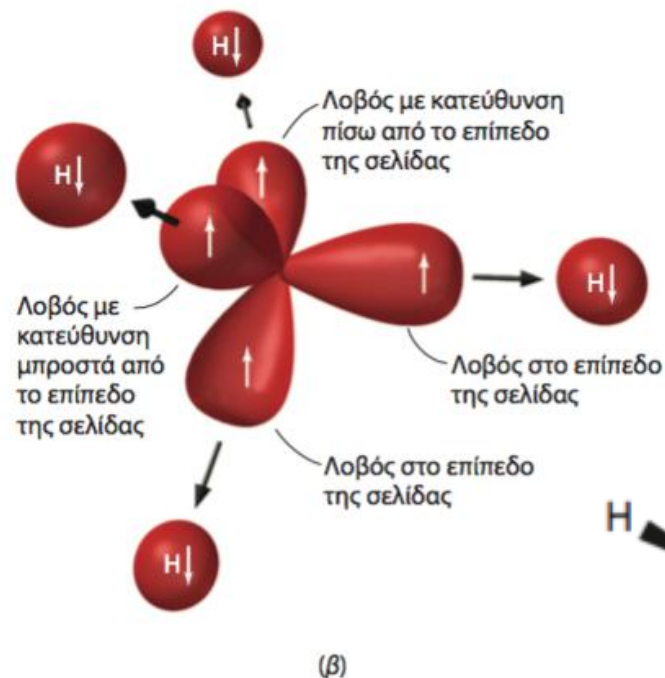
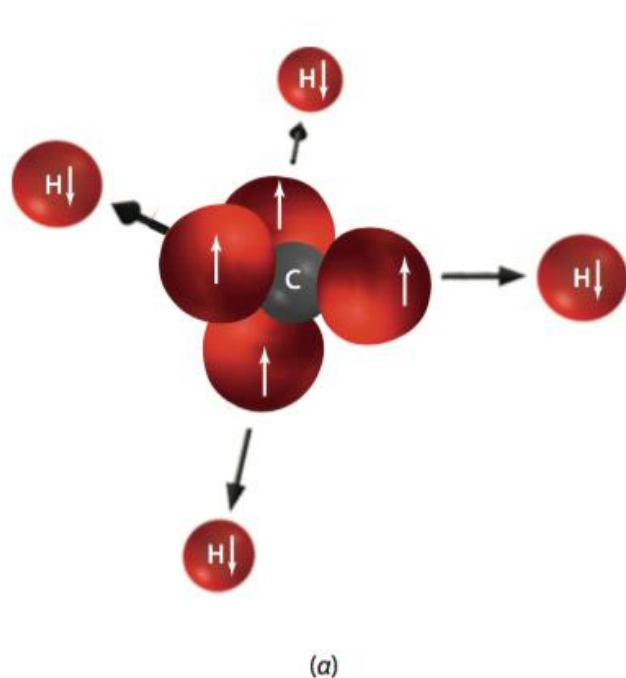
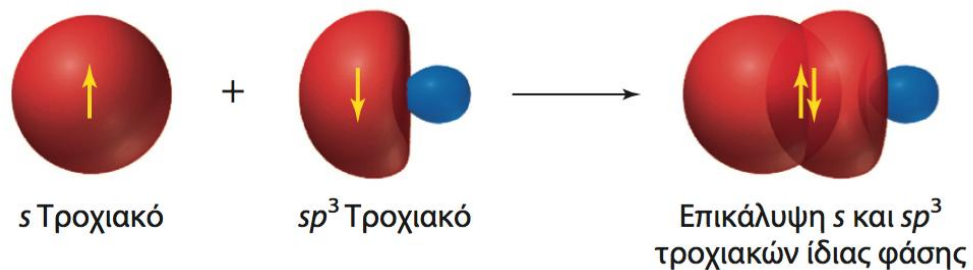
(α) Η πιο σταθερή ηλεκτρονιακή διαμόρφωση για ένα άτομο άνθρακα

(β) Κατάσταση υβριδισμού sp^3 για ένα άτομο άνθρακα

Ο συνδυασμός ενός s ατομικό τροχιακού (σφαιρικού) και τριών p τροχιακών οδηγεί σε **τέσσερα νέα sp^3 ατομικά υβριδικά τροχιακά ίσης ενέργειας** και για τον λόγο αυτό τα e^- κατανέμονται ομοιόμορφα σε αυτά. Οι άξονες των τεσσάρων sp^3 τροχιακών έχουν κατεύθυνση προς τις τέσσερις κορυφές ενός τετραέδρου με γωνίες δεσμού **109.5° (sp^3 – τετραεδρική δομή)**.

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

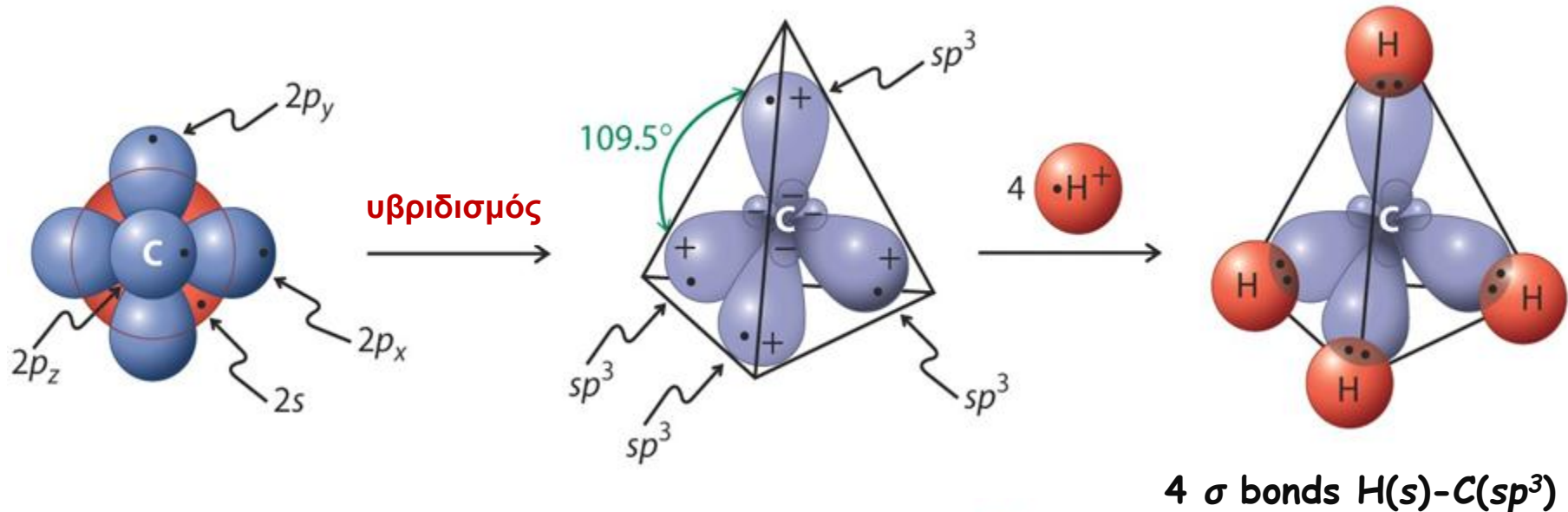
sp^3 υβριδισμός



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

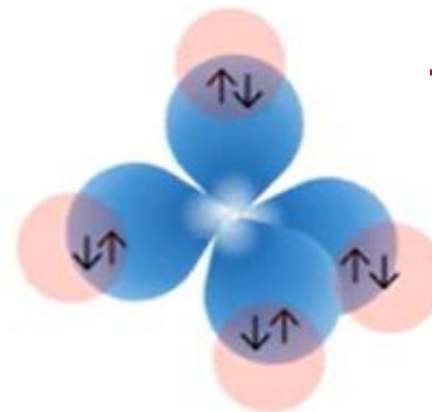
sp^3 υβριδισμός

CH₄



- ✓ Γωνίες δεσμού = 109.5°
- ✓ Γεωμετρία – Τετραεδρική
- ✓ Χαρακτήρας 's' – 25%
- ✓ 4 σ δεσμοί

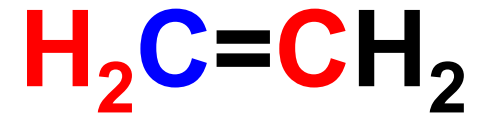
**Τετραεδρική δομή
του μεθανίου**



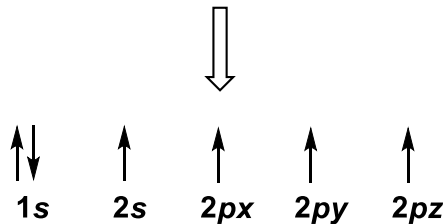
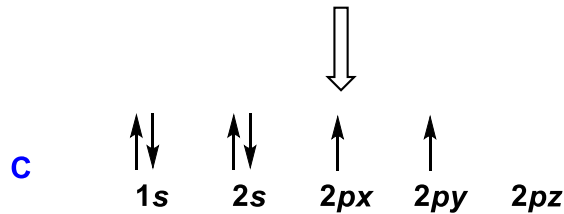
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός C του $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

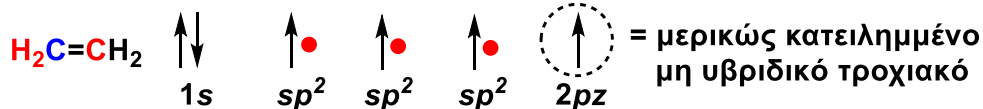
sp^2 υβριδισμός



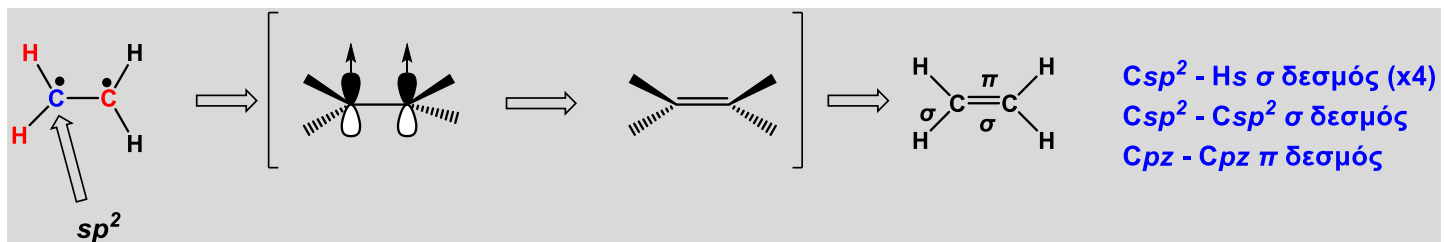
Ατομικά τροχιακά του C: $1s^2 2s^2 2p^2 = 6 e^-$



Καθώς πλησιάζουν οι 3 νέοι υποκαταστάτες, σχηματίζονται 3 νέοι δρόμοι (πάντα από το s τροχιακό και συνεπώς από τα άλλα δύο p). Δηλαδή sp^2 υβριδισμός.

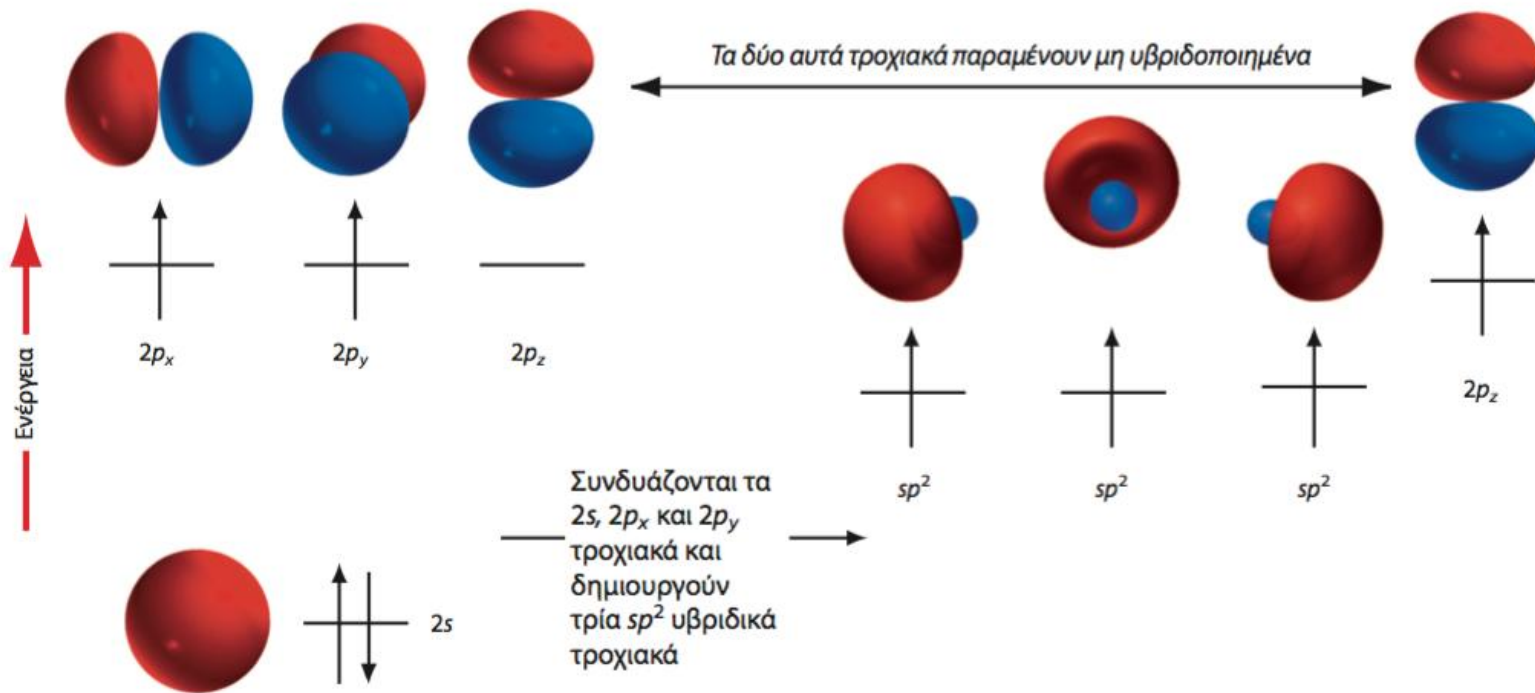
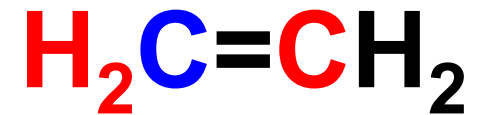


Ο π δεσμός στο αιθυλένιο δημιουργείται από **επικάλυψη ημιπλήρων p τροχιακών** γειτονικών ανθράκων



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp^2 υβριδισμός



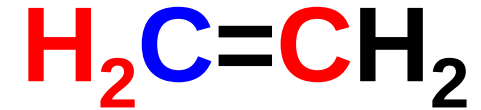
(α) Η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση ενός ατόμου άνθρακα στη σταθερότερη κατάστασή του

(β) Κατάσταση υβριδισμού sp^2 για ένα άτομο άνθρακα

Ο συνδυασμός ενός s ατομικό τροχιακού με δύο p τροχιακά (p_x, p_y) οδηγεί σε **τρία νέα sp^2 ατομικά υβριδικά τροχιακά ίσης ενέργειας** και το ένα p ατομικό τροχιακό (p_z) παραμένει μην υβριδικό. Οι άξονες των τριών sp^2 τροχιακών βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες **120° (sp^2 – επίπεδη τριγωνική δομή)**.

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp^2 υβριδισμός

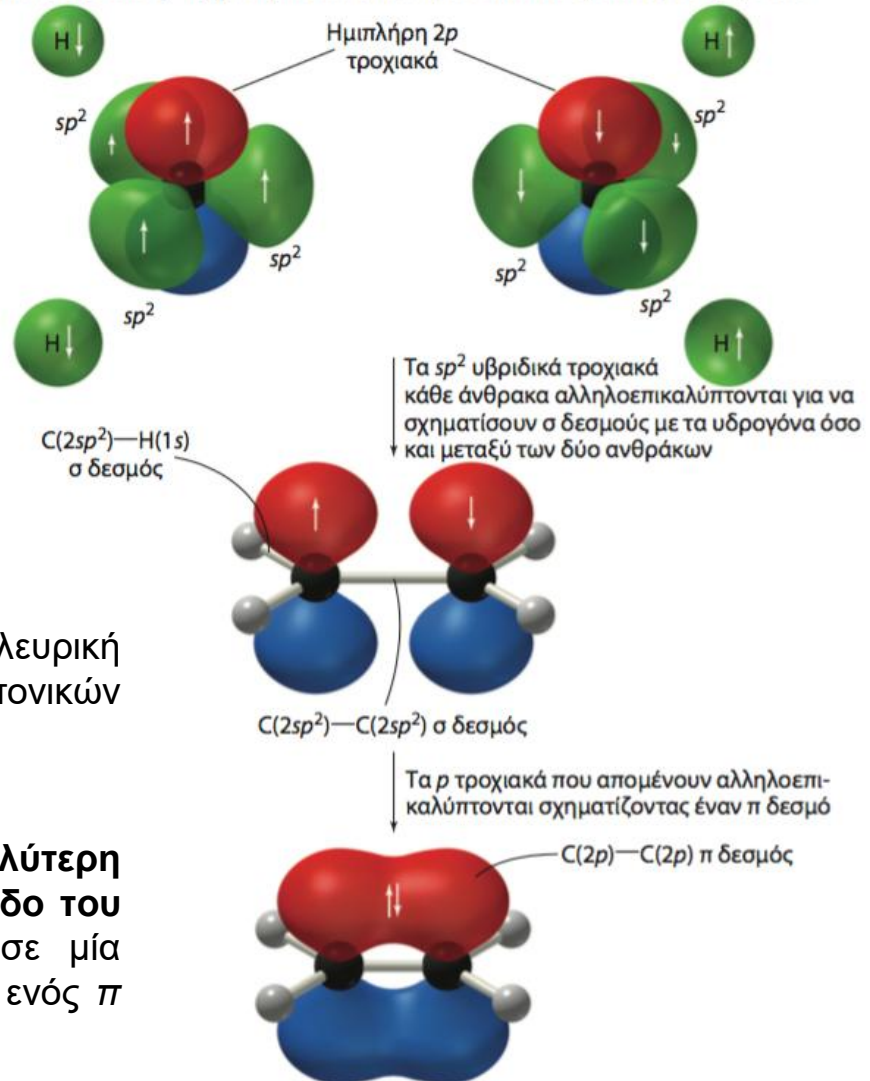


Ο **διπλός δεσμός** στο αιθυλένιο είναι **συνδυασμός ενός σ και ενός π δεσμού**.

Ο π δεσμός στο αιθυλένιο δημιουργείται από πλευρική επικάλυψη ημισυμπληρωμένων p τροχιακών γειτονικών ανθράκων.

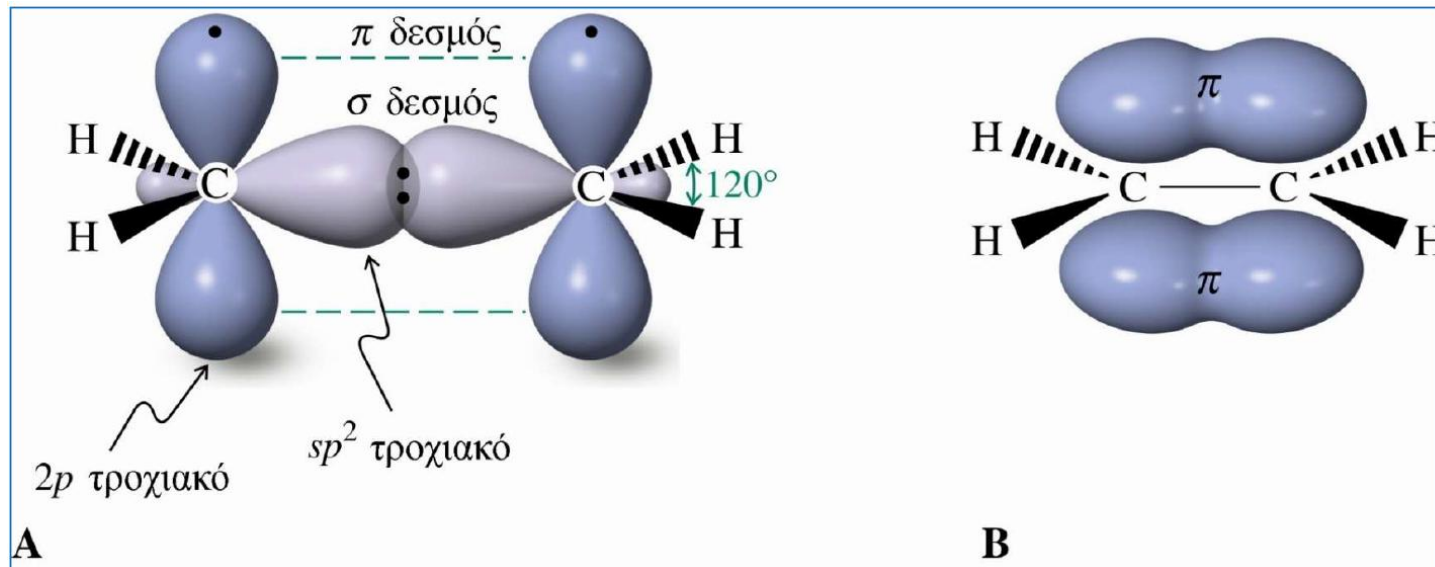
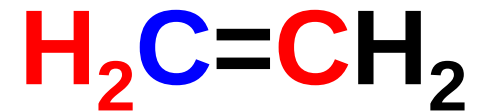
Η πιθανότητα εύρεσης ενός π -e- είναι μεγαλύτερη στις περιοχές επάνω και κάτω από το επίπεδο του μορίου. Το επίπεδο του μορίου αντιστοιχεί σε μία κομβική επιφάνεια, όπου η πιθανότητα εύρεσης ενός π ηλεκτρονίου είναι μηδέν.

Ξεκινάμε με δύο sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου:

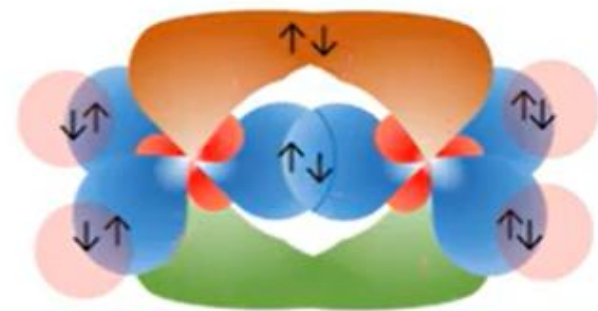


ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp^2 υβριδισμός



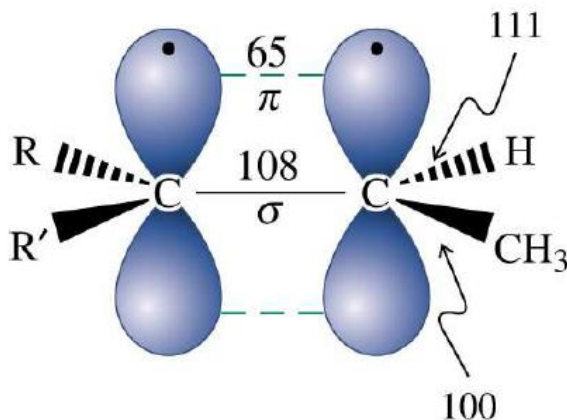
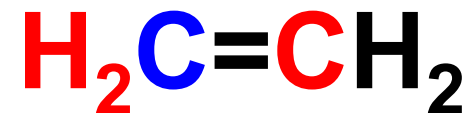
- ✓ Γωνίες δεσμού = 120°
- ✓ Γεωμετρία – Επίπεδη τριγωνική
- ✓ Χαρακτήρας 's' – 33.3%
- ✓ 3 σ δεσμοί
- ✓ 1 π δεσμός



**Επίπεδη τριγωνική δομή
του αιθενίου**

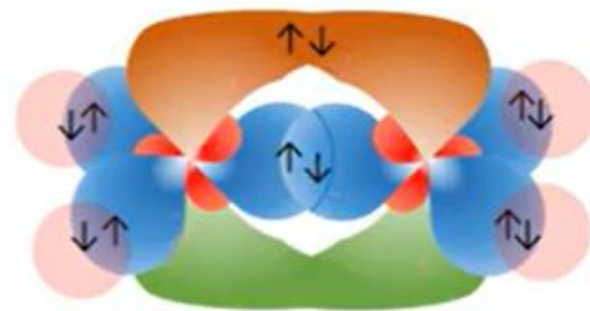
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp^2 υβριδισμός



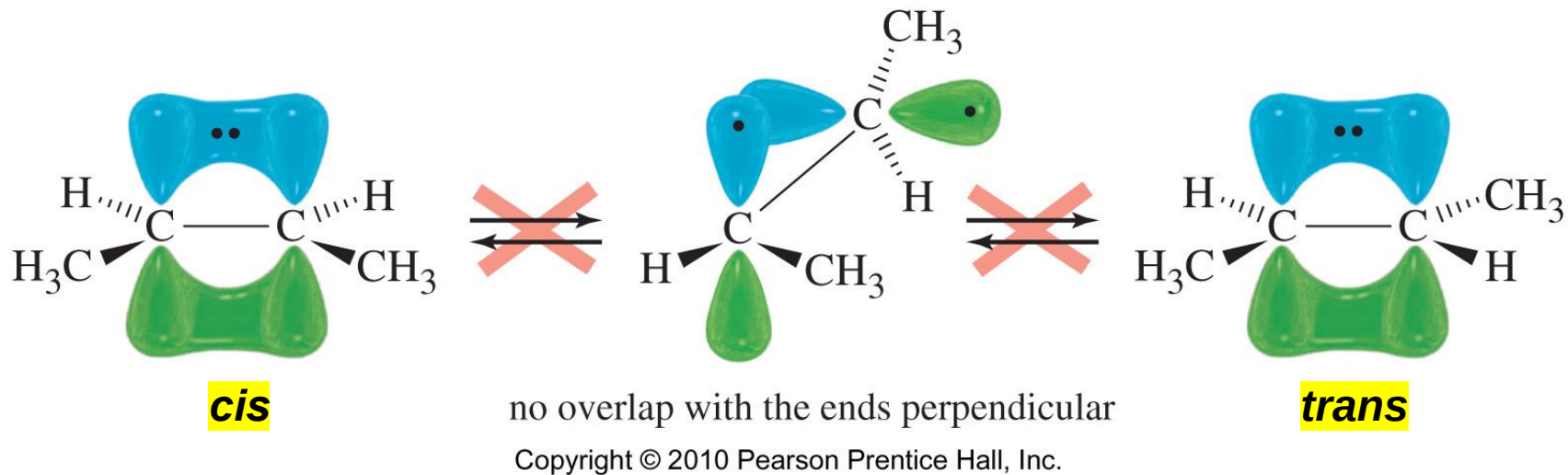
Κατά προσέγγιση ισχύς των δεσμών στα αλκένια (σε kcal mol^{-1}). Ο π δεσμός είναι σχετικά εξασθενημένος σε σχέση με τον σ δεσμό.

- ✓ Γωνίες δεσμού = 120°
- ✓ Γεωμετρία – Επίπεδη τριγωνική
- ✓ Χαρακτήρας 's' – 33.3%
- ✓ 3 σ δεσμοί
- ✓ 1 π δεσμός



**Επίπεδη τριγωνική δομή
του αιθενίου**

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ



- Οι απλοί δεσμοί περιστρέφονται ελεύθερα.
- Οι διπλοί δεσμοί δεν μπορεί να περιστραφούν.

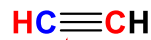
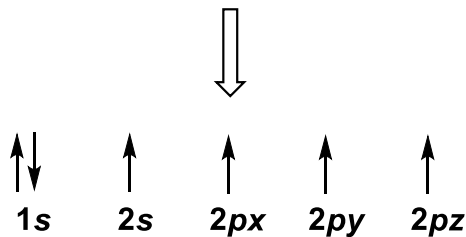
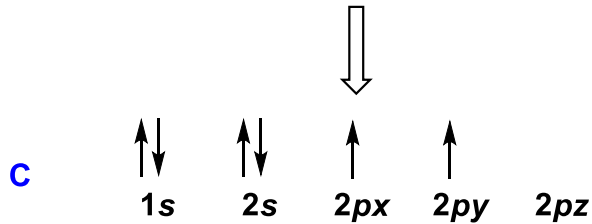
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός C του $\text{HC}\equiv\text{CH}$

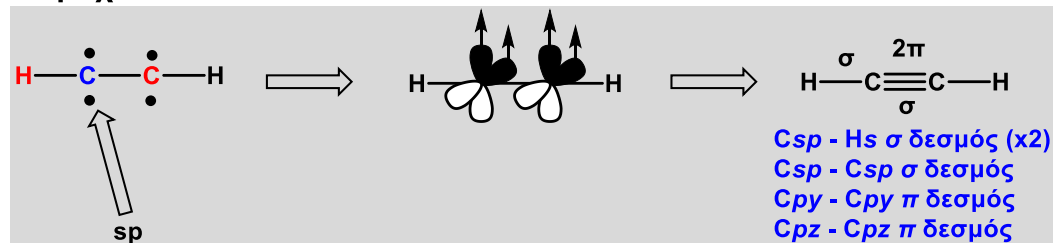
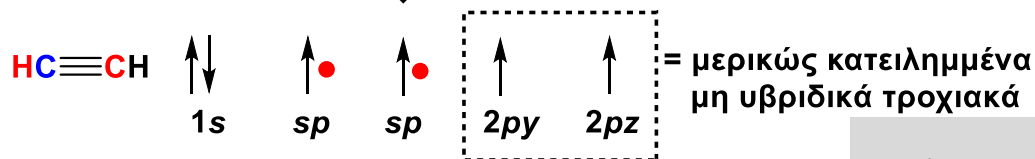
sp υβριδισμός



Ατομικά τροχιακά του C: $1s^2 2s^2 2p^2 = 6 e^-$

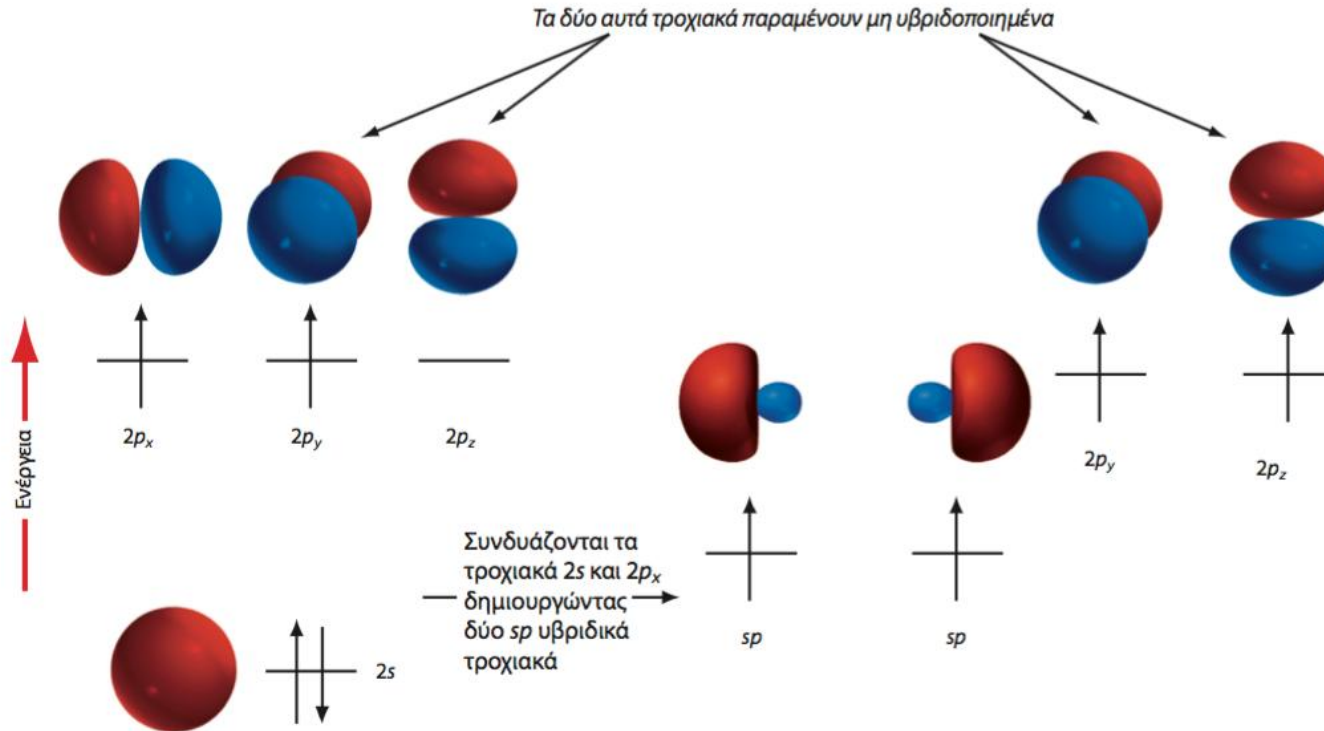


Καθώς πλησιάζουν οι 2 νέοι υποκαταστάτες, σχηματίζονται 2 νέοι δρόμοι (πάντα από το s τροχιακό και συνεπώς από το ένα p). Δηλαδή sp υβριδισμός.



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp υβριδισμός



(α) Η ηλεκτρονική διαμόρφωση ενός ατόμου άνθρακα στη σταθερότερη κατάστασή του

(β) Κατάσταση υβριδισμού sp για ένα άτομο άνθρακα

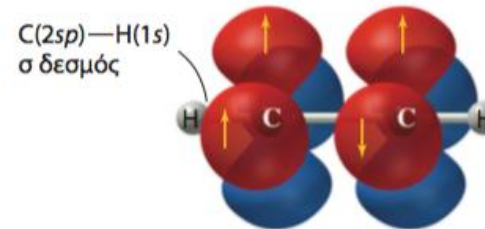
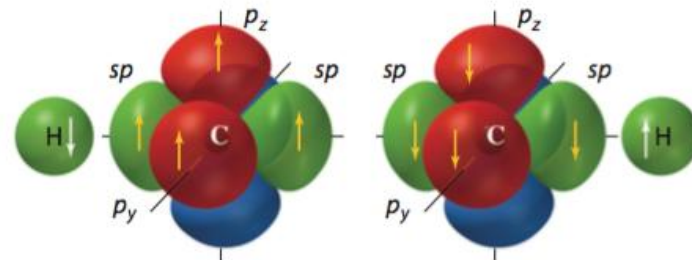
Ο συνδυασμός ενός s ατομικού τροχιακού με ένα από τα τρία p τροχιακά (p_z) οδηγεί σε **δύο νέα sp ατομικά υβριδικά τροχιακά ίσης ενέργειας** και τα δύο p ατομικά τροχιακά παραμένουν μην υβριδικά (p_x, p_y). Οι άξονες των δύο sp τροχιακών βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες **180° (sp – γραμμική δομή)**.

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp υβριδισμός

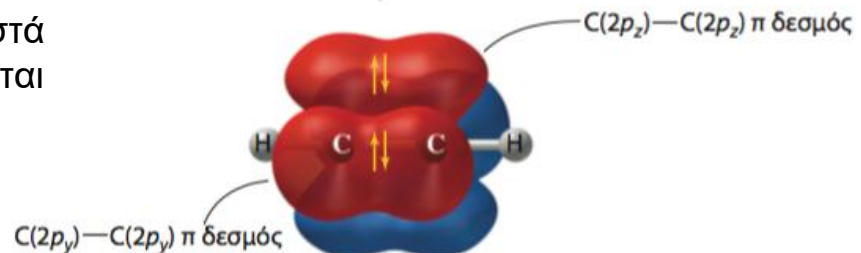


Ο **τριπλός δεσμός** δεσμός στο ακετυλένιο είναι **συνδυασμός ενός σ και δύο π δεσμών**.



Οι άνθρακες συνδέονται μεταξύ τους μέσω $\text{C}(2sp)-\text{C}(2sp)$ σ δεσμού

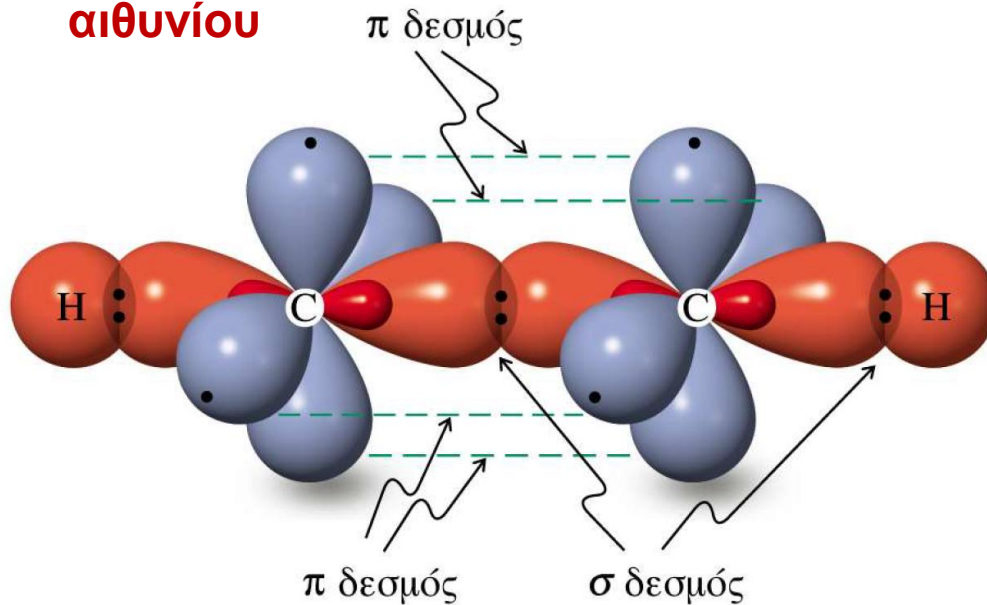
Οι δύο π δεσμοί στο ακετυλένιο δημιουργούνται από πλευρική επικάλυψη των ημισυμπληρωμένων δύο μην υβριδικών p_z τροχιακών των γειτονικών ανθράκων. Διατάσσονται σε ξεχωριστά επίπεδα (px, pz) ο καθένας που τέμνονται κάθετα μεταξύ τους.



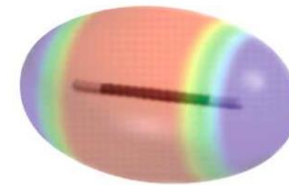
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

sp υβριδισμός

Γραμμική δομή του
αιθυνίου

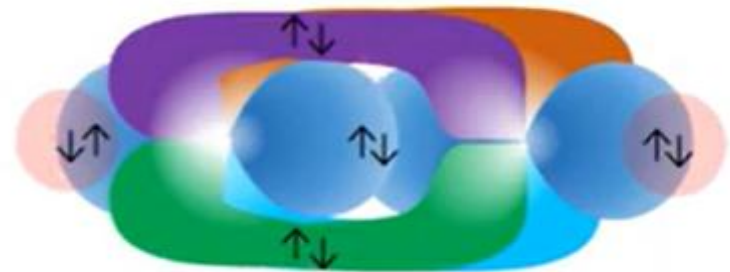


Χάρτης ηλεκτροστατικού
δυναμικού

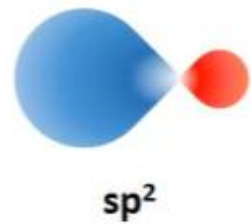
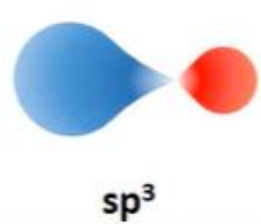
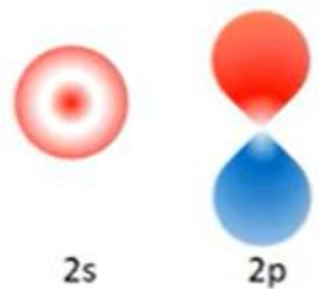


Μεγάλη ηλεκτρονική πυκνότητα
γύρω από το κεντρικό τμήμα του
μοριακού άξονα

- ✓ Γωνίες δεσμού = 180°
- ✓ Γεωμετρία – Γραμμική
- ✓ Χαρακτήρας 's' – 50%
- ✓ 2 σ δεσμοί
- ✓ 2 π δεσμοί



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ



Τροχιακά



Γεωμετρία

Υποκαταστάτες
(ή αριθ. **σ-δεμών**
που μπορούν να
σχηματιστούν, **ατ. C**)

4 sp^3

109.5°

Τετραεδρική

4

3 sp^2 + 1 p “pure”

120°

Επίπεδη τριγωνική

3

2 sp + 2 p “pure”

180°

Γραμμική

2

Χαρακτήρας ‘s’

Μήκος δεσμού

Δύναμη δεσμού

25 %

+++

+

33.3 %

++

++

50 %

+

+++

C—C

154 pm

377 kJ/mol

C=C

134 pm

728 kJ/mol

C≡C

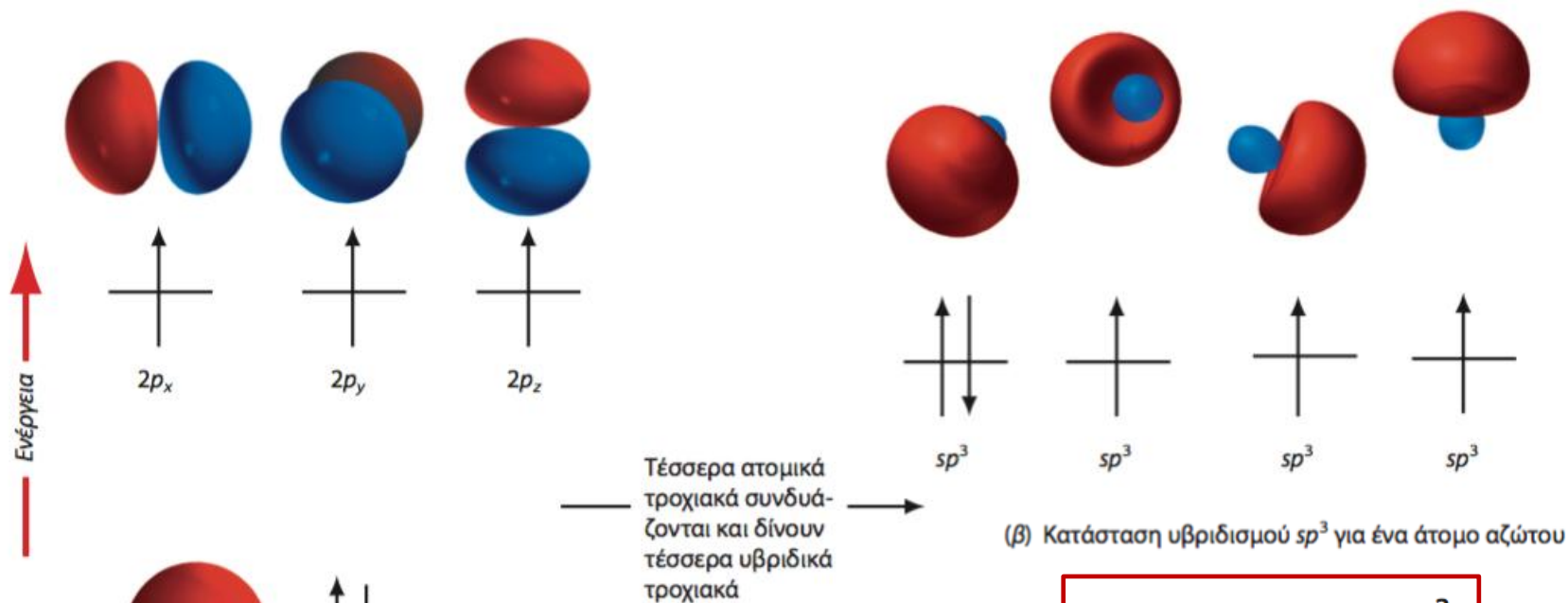
120 pm

965 kJ/mol

“pure” = μην υβριδικό τροχιακό

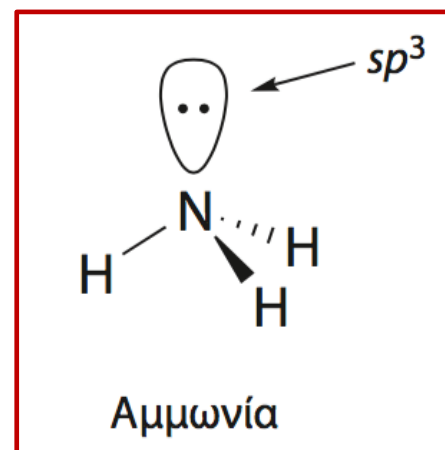
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υπολογίζεται ως
υποκαταστάτης



(α) Η σταθερότερη ηλεκτρονιακή
διαμόρφωση για ένα άτομο αζώτου

(β) Κατάσταση υβριδισμού sp^3 για ένα άτομο αζώτου



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Ο υβριδισμός ενός ατόμου εξαρτάται
από τον αριθμό των υποκαταστατών του.

Δηλ.:

2 υποκαταστάτες: sp

3 υποκαταστάτες: sp^2

4 υποκαταστάτες: sp^3

Προσοχή:

1. Το ζεύγος e^- θεωρείται ως υποκαταστάτης.
2. Μονήρες e^- (ένα e^-) δεν λαμβάνεται υπόψη
(δεν θεωρείται υποκαταστάτης)

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

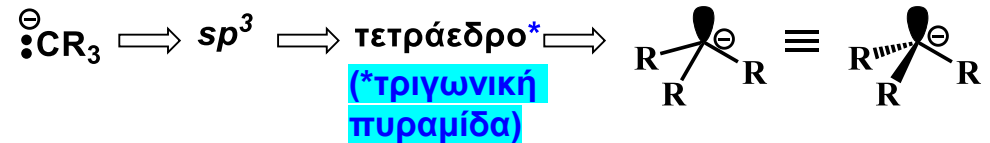
Υβριδισμός → Δομή

sp^3 → τετράεδρο
4 υποκαταστάτες

sp^2 → επίπεδο (τριγωνική)
3 υποκαταστάτες

sp → επίπεδο (γραμμική ευθεία)
2 υποκαταστάτες

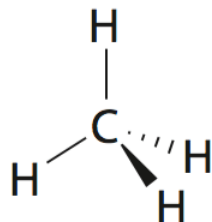
Θεωρία
Απωσης Ζευγών Ηλεκτρονίων
Στοιβάδας Σθένους



(VSEPR, Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory)

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

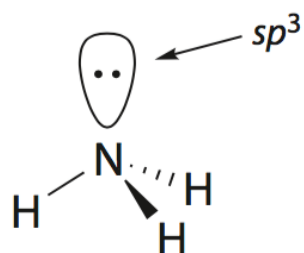
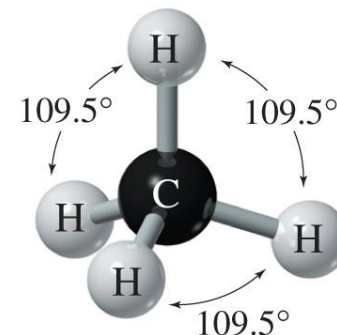
Υβριδισμός → Δομή



Μεθάνιο

4 υποκαταστάτες

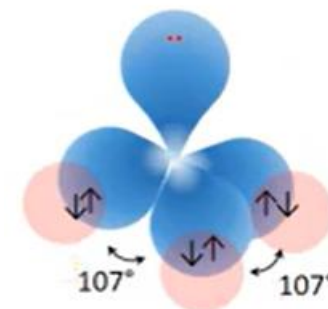
Δημιουργούνται 4 νέοι δρόμοι
4 ατομικά τροχιακά συνδυάζονται (s + τρία p)
και δημιουργούν 4 υβριδικά sp^3 τροχιακά



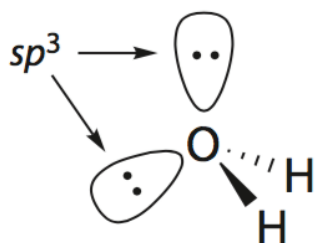
Αμμωνία

3 υποκαταστάτες και ένα ελεύθερο (μονήρες) ζεύγος e^-

(Αντιμετωπίζεται σαν 4 υποκαταστάτες)
Δημιουργούνται 4 νέοι δρόμοι
4 ατομικά τροχιακά συνδυάζονται (s + τρία p)
και δημιουργούν 4 υβριδικά sp^3 τροχιακά



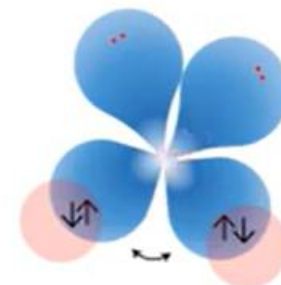
Ερ. Γιατί η γωνία του δεσμού H-N-H ελαττώνεται?



Νερό

2 υποκαταστάτες και δύο ελεύθερα (μονήρη) ζεύγη e^-

(Αντιμετωπίζεται σαν 4 υποκαταστάτες)
Δημιουργούνται 4 νέοι δρόμοι
4 ατομικά τροχιακά συνδυάζονται (s + τρία p)
και δημιουργούν 4 υβριδικά sp^3 τροχιακά



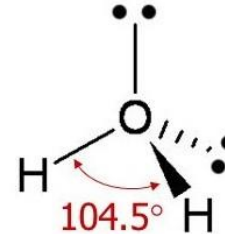
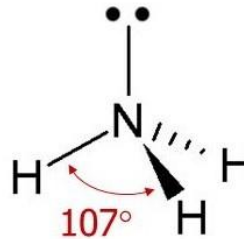
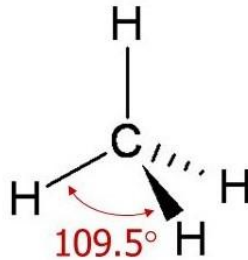
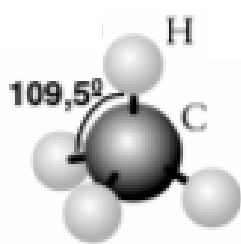
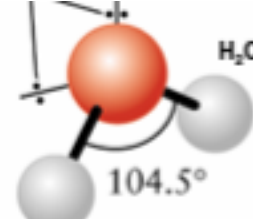
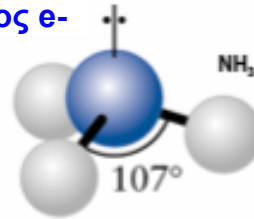
Ερ. Τι αναμένετε για τη γωνία του δεσμού H-O-H ?

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός → Δομή

1 μονήρες
ζεύγος e^-

2 μονήρη ζεύγος e^-



Τα δεσμικά ηλεκτρόνια
απωθούνται
περισσότερο από το
μονήρες ζεύγος παρά
μεταξύ τους

Αυξανόμενη άπωση ανάμεσα στα ηλεκτρονιακά ζεύγη



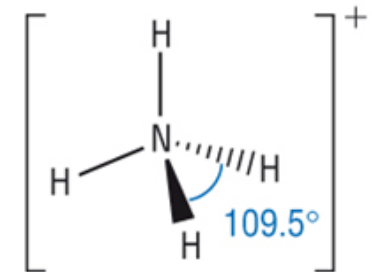
δεσμικό-δεσμικό
Ελάχιστη δυνατή άπωση

< μη δεσμικό-δεσμικό

<

μη δεσμικό-μη δεσμικό
Μέγιστη δυνατή άπωση

Εάν το άζωτο, στο μόριο του αμμωνίου αποκτούσε (χρησιμοποιώντας το μονήρες ζεύγος e^-) ένα νέο σ-δεσμό με ένα πρωτόνιο για να γίνει το αντίστοιχο κατιόν αμμωνίου, οι γωνίες δεσμού μεταξύ των υποκαταστατών θα ήταν ισοδύναμες και ίσες με 109,5 μοίρες.

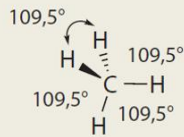
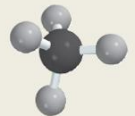
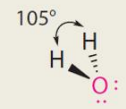
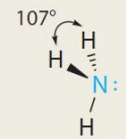
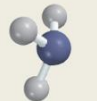
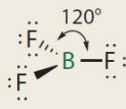
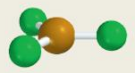
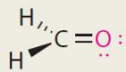
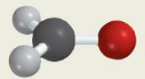
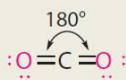


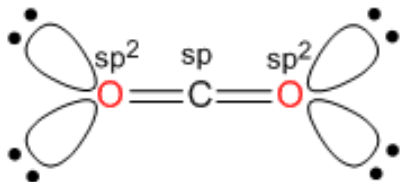
Τα μη δεσμικά e^- τροποποιούν τη γεωμετρία σε σχέση με άτομα χωρίς αυτά - μειώνουν τις γωνίες δεσμού μεταξύ των δεσμικών e^- .

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός → Δομή

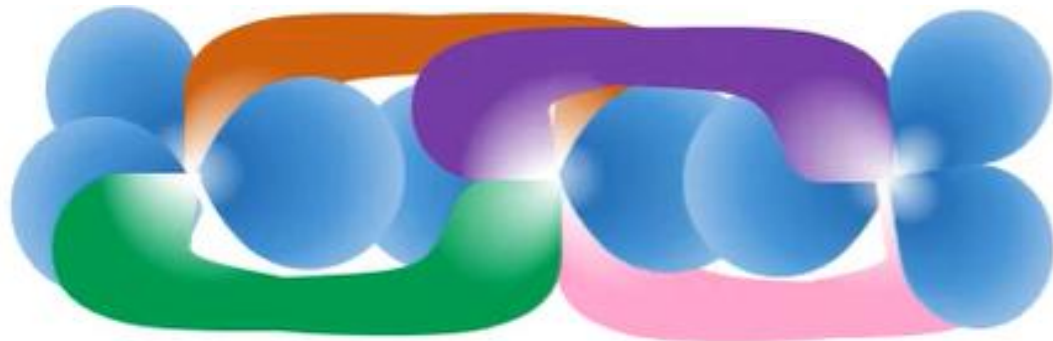
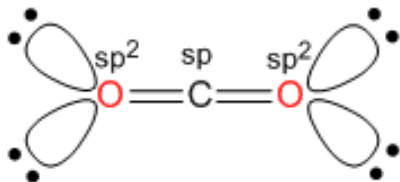
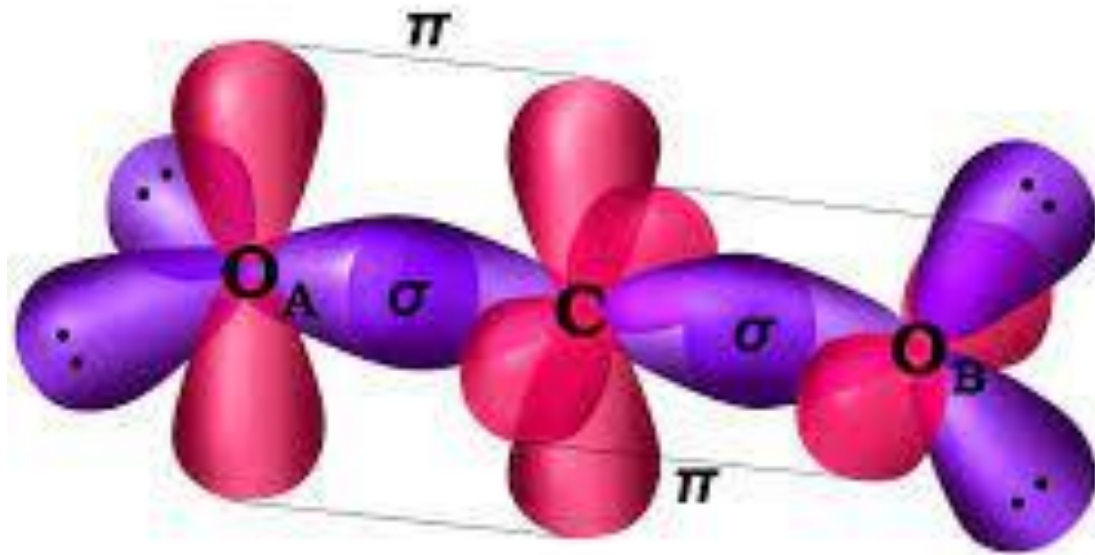
Μοντέλο **VSEPR** → Δομή
(Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory)

Ένωση	Δομικός τύπος	Απωθούμενα ηλεκτρονιακά ζεύγη	Διευθέτηση απωθούμενων ζευγών	Μοριακή δομή	Μοριακό μοντέλο
Μεθάνιο (CH ₄)		Ο άνθρακας έχει τέσσερα δεσμικά ζεύγη	Τετραεδρική	Τετραεδρική	
Νερό (H ₂ O)		Το οξυγόνο έχει δύο δεσμικά ζεύγη + δύο μη δεσμικά	Τετραεδρική	Κεκαμμένη	
Αμμωνία (NH ₃)		Το άζωτο έχει τρία δεσμικά ζεύγη + ένα μη δεσμικό	Τετραεδρική	Τριγωνική πυραμιδική	
Τριφθοριούχο βόριο (BF ₃)		Το βόριο έχει τρία δεσμικά ζεύγη	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική	
Φορμαλδεΰδη (H ₂ CO)		Ο άνθρακας έχει δύο δεσμικά ζεύγη + έναν διπλό δεσμό, ο οποίος θεωρείται ένα δεσμικό ζεύγος	Επίπεδη τριγωνική	Επίπεδη τριγωνική	
Διοξείδιο του άνθρακα (CO ₂)		Ο άνθρακας έχει δύο διπλούς δεσμούς, που θεωρούνται δύο δεσμικά ζεύγη	Γραμμική	Γραμμική	



ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

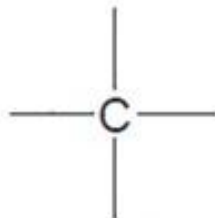
Υβριδισμός → Δομή



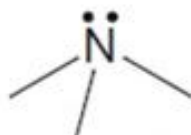
ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Υβριδισμός → Δομή

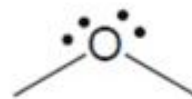
sp^3



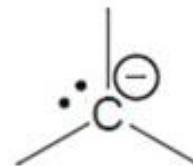
αλκάνια



αμίνες

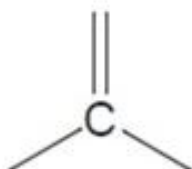


αιθαίρες

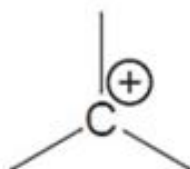


καρβανιόντα

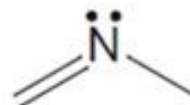
sp^2



αλκένια



καρβοκατιόντα

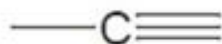


ιμίνες



καρβονύλια

sp



αλκύνια



αλλένια

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Παράδειγμα 1.5: Να χαρακτηρισθούν τα είδη των υβριδισμών (sp , sp^2 , sp^3) και τα είδη των δεσμών (σ , π) στις παρακάτω ενώσεις.

Υπόδειξη

Ο υβριδισμός ενός ατόμου εξαρτάται από τον αριθμό των υποκαταστατών του.

Δηλ.:

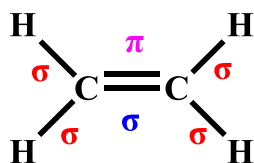
2 υποκαταστάτες: sp

3 υποκαταστάτες: sp^2

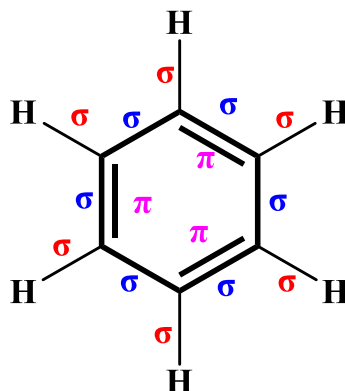
4 υποκαταστάτες: sp^3

Προσοχή:

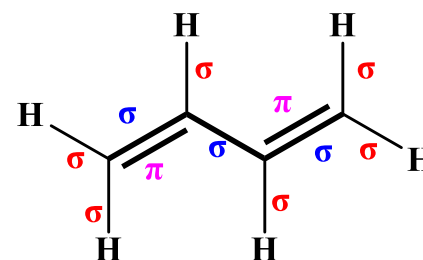
1. Το ζεύγος e^- θεωρείται υποκαταστάτης.
2. Όταν έχουμε ένα μόνο e^- δεν θεωρείται υποκαταστάτης.



$Csp^2 - Hs$ σ δεσμός (4)
 $Csp^2 - Csp^2$ σ δεσμός (1)
 $Cpz - Cpz$ π δεσμός (1)



$Csp^2 - Hs$ σ δεσμός (6)
 $Csp^2 - Csp^2$ σ δεσμός (6)
 $Cpz - Cpz$ π δεσμός (3)

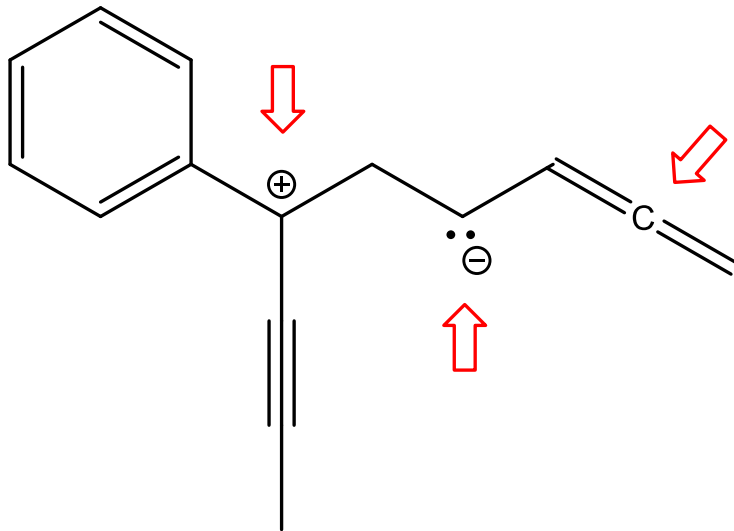


$Csp^2 - Hs$ σ δεσμός (6)
 $Csp^2 - Csp^2$ σ δεσμός (3)
 $Cpz - Cpz$ π δεσμός (2)

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Παράδειγμα 1.6: Ποιος είναι ο σωστός υβριδισμός του κάθε C στην παρακάτω ένωση;

Προσοχή ιδιαίτερως στα μαρκαρισμένα σημεία

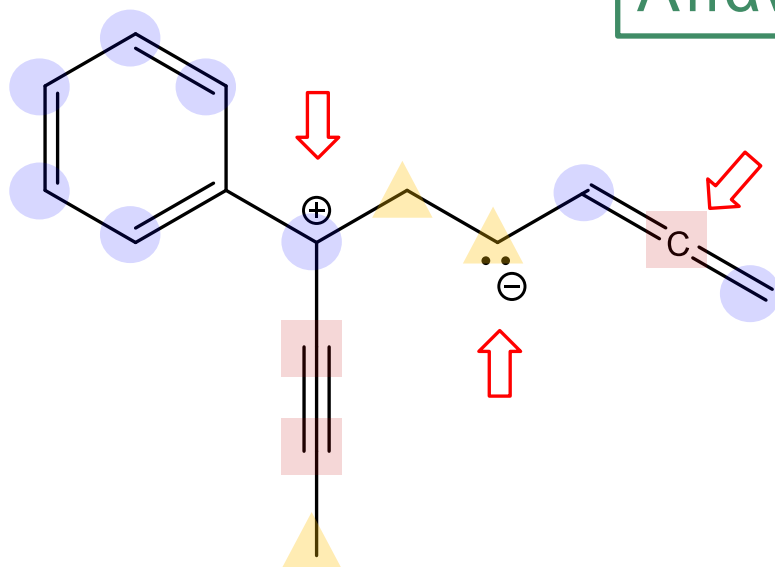


ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Παράδειγμα 1.6: Ποιος είναι ο σωστός υβριδισμός του κάθε C στην παρακάτω ένωση;

Προσοχή ιδιαιτέρως στα μαρκαρισμένα σημεία

Απάντηση



▲ **sp^3 : 4 υποκαταστάτες**

● **sp^2 :** 3 υποκαταστάτες

sp: 2 υποκαταστάτες

ΥΒΡΙΔΙΣΜΟΣ

Άσκηση 1.15: Υποδείξτε τον υβριδισμό που παρουσιάζει κάθε από τα άτομα άνθρακα στις ακόλουθες δομές.

